

杜维,施敏芳,李爱民.石墨炉原子吸收法测定地表水中铊的关键问题研究[J].环境科学与技术,2017,40(S2):257-260. Du Wei, Shi Minfang, Li Aimin. Studies on key issues in the determination of thallium in drinking water by graphite furnace atomic absorption spectrometry method[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 40(S2): 257-260.

# 石墨炉原子吸收法测定地表水中铊的关键问题研究

杜维, 施敏芳, 李爱民\*

(湖北省环境监测中心站 湖北 武汉 430072)

**摘要** 结合环境监测工作的实际,提出了采用国标 GB/T 5750.6-2006(21)测定地表水中铊时存在溴水不易直接购买且易失效、后续沉淀转移过程繁琐易造成损失等问题,并针对上述问题进行了深入研究,提出了改进措施。采用改进后的方法对不同浓度的合成水样进行回收率实验,结果表明,回收率在 90.8%~105%之间,满足方法要求,说明改进措施可行。

**关键词** 铊; 溴水; 沉淀; 关键问题

中图分类号 X832 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2017.S2.048 文章编号 1003-6504(2017)S2-0257-04

## Studies on Key Issues in the Determination of Thallium in Drinking Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Method

DU Wei, SHI Minfang, LI Aimin\*

(Hubei Environmental Monitoring Center, Wuhan 430072, China)

**Abstract**: Based on monitoring practice, we put forward some questions about the application of the national standard examination method for Thallium(GB/T 5750.6-2006(21)), such as the bromine water is hard to buy directly and easy to lose efficacy, subsequent transfer process is cumbersome and easy to cause loss of precipitation. This paper discussed those key technology problems and raised several corrective measures. The recovery experiment of different concentrations of artificial water samples was tested by the improved method. And the blank standard addition recovery were 90.8%~105%, so the improved measures suits to analyze the metal of Thallium.

**Key words**: Thallium; bromine water; precipitation; key problem

铊(Tl)是一种高度分散、柔软且具有延展性的稀有重金属元素,被广泛应用于高能物理、超导材料、医药卫生、航天、电子、通讯、军工和化工催化材料等领域<sup>[1]</sup>。我国是铊资源非常丰富的国家,大量的铊通过矿山开采、金属冶炼、工业生产、地热开发以及与人们生活息息相关的电子产品等途径进入环境。但是 Tl 及其化合物具有强烈的神经毒性,可经呼吸道、消化道和皮肤吸收,且具有极强的蓄积性,会造成持续伤害<sup>[2]</sup>。研究表明,其毒性远超 Hg、As、Cd、Pb<sup>[3]</sup>,仅次于甲基汞<sup>[4]</sup>,是 WHO 重点限制清单中主要危险废物之一,已被我国列入优先控制的污染物名单。

铊是我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中“集中式生活饮用水地表水源地特定项目”80

项里规定的必测金属元素之一,也是进行集中式生活饮用水地表水源地水质评价时供选择确定的特定项目之一<sup>[5]</sup>,且该标准对铊的控制限值要求不超过 0.1 μg/L。环境水样中铊含量低,据报道,天然水体中铊的平均含量分别为:湖水 0.001~0.41 μg/L、河流 0.013~1.35 μg/L、地下水 0.001~0.55 μg/L、海水 0.01~0.020 μg/L<sup>[6]</sup>。

由于地表水中铊含量及其控制标准要求都极低,一般的分析方法<sup>[7]</sup>很难达到,ICP-MS 是较为理想的方法,但由于其设备昂贵、运行维护费用高,在一般的地市级监测站难以普及,而石墨炉原子吸收仪具有普及广泛、价格低廉、灵敏度较高、取样量少等优点,为国标<sup>[5,8]</sup>推荐的标准测定方法。但是,与 ICP-MS 相比,石墨炉原子吸收法测 Tl 必须进行水样预处理,即共

沉淀富集后,才能满足饮用水源地水质评价标准要求。而国标(GB/T 5750.6-2006(21))推荐的石墨炉原子吸收法测定饮用水中的铊是目前地市级环境监测站应该完全掌握的一项技术。但由于该标准对水样预处理过程描述过于简单,加之处理过程比较繁琐,真正做好并不容易,需要分析人员长期的实践经验积累。

本实验室采用国标方法对水样进行预处理时,遇到了以下几个问题:(1)溴水不易购得,即便买到,放置一段时间后,很容易失效;(2)生成的沉淀比较疏松,体积大,容易浮在水溶液表面,采取直接倾倒方式弃去上清液时容易造成沉淀的损失;(3)用 10 mL 离心管分数次离心转移沉淀时,费时较长,也容易造成沉淀损失。因此完全按照该方法进行加标回收率实验,特别是低浓度的加标回收实验,结果并不理想。针对以上问题,本实验室在国标的基础上探讨了石墨炉原子吸收法测定铊时的几个操作要点。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

石墨炉原子吸收分光光度计(Varian, Zeeman 220)、铊空心阴极灯、磁力搅拌机、离心机。

铊标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,GSB 04-1758-2004)、硝酸和氨水(优级纯)、溴化钾和溴酸钾(分析纯)、试验用水为去离子水。

铁溶液:用去离子水稀释 14.28 g 硫酸铁至 1 000 mL。

KBr 溶液:1 mol/L。

KBrO<sub>3</sub> 溶液:0.5 mol/L。

### 1.2 水样预处理

#### 1.2.1 国标(GB/T5750.6-2006(21))的处理过程

取 500 mL 水样于 1 000 mL 烧杯中,用硝酸(1+1)酸化使 pH=2,加溴水 0.5~2 mL,使水样呈黄色 1 min 不褪色为准,加入 10 mL 铁溶液,在磁力搅拌下,滴加(1+9)氨水,使 pH>7,产生沉淀后放置过夜。次日,倾去上清液,沉淀分数次移入 10 mL 离心管,离心 15 min,取出离心管,用吸管吸去上清液。用 1 mL 硝酸(1+1)溶液溶解沉淀,并用去离子水洗涤烧杯,最后稀释至 10 mL,混匀。吸取 20 μL 进行原子吸收测定。

#### 1.2.2 国标 GB/T5750.6-2006(21) 处理过程改进

取 500 mL 水样(用纯水作空白实验)于 1 000 mL 烧杯中,加(1+1)硝酸 4 mL,使 pH<2,加 5 mL KBr 和 2 mL KBrO<sub>3</sub> 至上述溶液,在 >20 °C 室温下放置 30 min 以上,使水样呈黄色且 1 min 不褪色(目的是制备

新鲜的溴水);若褪色,适当补加 KBr 和 KBrO<sub>3</sub> 至上述溶液,加入 10 mL 铁溶液,在磁力搅拌下,滴加 6 mL 浓氨水,使 pH>7,产生沉淀后静置。24 h 后,采用虹吸法先去除大部分上清液,剩下接近沉淀的上清液(约 150 mL 左右)用大体积移液枪尽量吸走,最后控制待转移的液体体积在 50 mL 以内。之后,使用 50 mL 的离心管替代 10 mL 的离心管,尽可能的将沉淀一次性全部转入离心管中,离心 5 min,取出离心管,用大体积移液枪吸去上清液(若需转移的沉淀液体太多,可分 2~3 次进行转移,重复上述步骤);用 1 mL 硝酸(1+1)溶液溶解沉淀,并用去离子水洗涤烧杯,最后稀释至 10 mL,混匀。根据仪器要求吸取适量溶液上石墨炉原子吸收仪进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水样预处理存在的问题及注意事项

#### 2.1.1 溴水的制备

溴水在水样前处理过程中的作用为强氧化剂,除了可以将水中一价铊氧化为三价铊,还可以氧化有机物(即消解作用),在国标 GB/T 5750.6-2006(21)中用的是成品溴水,用量为 0.50~2.00 mL,判断依据是水样呈黄色 1 min 不褪色。但在实际工作中发现,成品溴水不易购买,即便买到也容易失效。为解决该问题,本实验室改为现制溴水,制备原理为:  $5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 6\text{HNO}_3 = 3\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + 6\text{KNO}_3$

##### 2.1.1.1 KBr 与 KBrO<sub>3</sub> 溶液添加比例

在 500 mL 空白去离子水中加入铊标准溶液,配成 0.4 μg/L 的水溶液,加入 (1+1) HNO<sub>3</sub> 4 mL,按照不同比例添加 KBr 和 KBrO<sub>3</sub> 的上述溶液,室温(>20 °C)反应 30 min 以上,经后续共沉淀、离心、溶解、定容后上机测试,根据铊的吸光度考察现制溴水是否足量,结果显示,在 KBrO<sub>3</sub> 添加量一定时,分别加入 2、3、4、5、6、7 mL KBr 溶液,铊的吸光度基本没有多大变化,具体见图 1。但随着 KBr 的增加,反应速度加快,水样颜色明显变黄,数分钟内不退色,且颜色越来越深,这说明溴水是足量的,因此本文按照理论反应比例加入即可,即 5 mL KBr 和 2 mL KBrO<sub>3</sub> 的上述溶液。

##### 2.1.1.2 酸性条件对制备溴水的影响

单质溴必须在酸性条件下才能产生,分别加入不同体积的 (1+1) HNO<sub>3</sub>,实验表明:随着 HNO<sub>3</sub> 量的增加,铊的吸光度变化不明显,具体见图 2。但实验发现酸性越强,生成溴的速率越快,由于后期共沉淀剂 Fe(OH)<sub>3</sub> 的生成必须在碱性条件下反应获得,为避免后续加入太多的氨水调节水样酸碱性,同时考虑溴水

制备的反应时间,最终确定加入(1+1)的  $\text{HNO}_3$  4 mL。

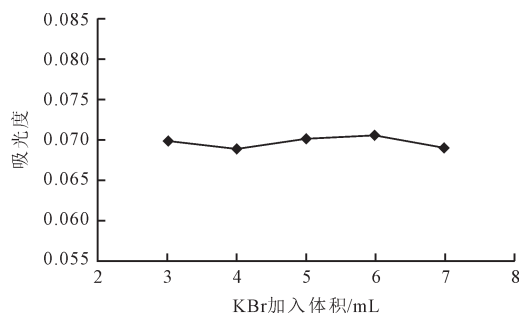


图1 KBr加入量与吸光度的关系

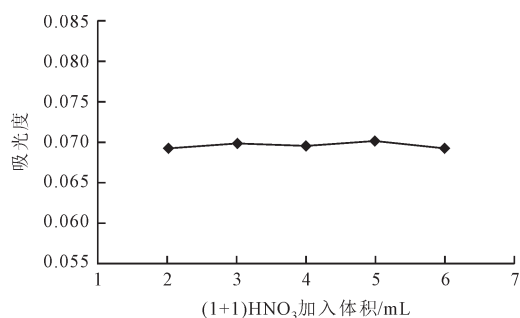


图2 酸度对吸光度的影响

### 2.1.1.3 室温对制备溴水的影响

实验发现,若室温低于  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,溴水生成速率较慢,若能保证室温  $>20\text{ }^{\circ}\text{C}$  在上述实验条件下,一般 30 min 左右会有明显的黄色产生,即单质溴生成,1 min 内不会褪去,且颜色会越来越深,这说明生成的溴是足够的。

若环境条件无法满足室温  $>20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,可采取将上述样品放入  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  的恒温水浴锅中进行加热,约 30 min 会有单质溴生成,现象同上。

使用该法现制溴水的最大优点是:溴水制备过程简单易操作,溴活性较强,因而氧化性能也更强。

### 2.1.2 沉淀生成后的注意事项

#### 2.1.2.1 沉淀生成后的注意事项及陈化时间

在国标中对生成沉淀的描述为:“加入 10mL 铁溶液,用氨水调节溶液  $\text{pH}>7$ ,产生沉淀后,放置过夜。次日,倾去上清液”。实际工作中,在磁力搅拌下,加入 6 mL 浓氨水,调节 pH 在 8 左右,结果显示,随着氨水的加入,沉淀迅速生成,并慢慢聚集于烧杯底部,但是约 1 h 后,聚集于底部的大块疏松的沉淀会漂浮至溶液表面,不利于后续上清液的去除。可采取在沉淀生成后 1~2 h 内,将烧杯轻轻摇动,分散浮在溶液表面的大块疏松沉淀,使之再次完全沉降于烧杯底部。

其次,陈化时间是影响回收率的另一个重要因素,以  $0.4\text{ }\mu\text{g/L}$  的合成水样进行试验,具体见图 3。试验表明,随着陈化时间的延长,回收率逐渐增加,但为

了保证回收率,陈化时间最少必须 24 h,若时间允许,可适当延长陈化时间至 36 h 以上,这有利于上清液的去除及回收率的增加<sup>[9]</sup>。原因为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  为无定形沉淀,延长陈化时间,可以使沉淀聚集的更为紧密,后续转移更加容易。

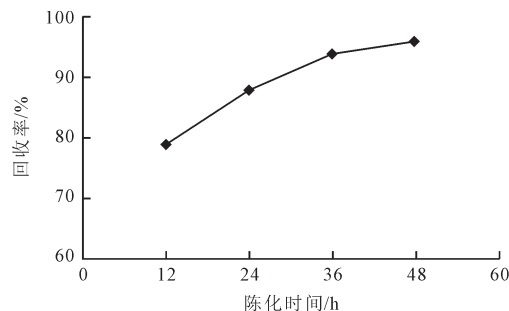


图3 陈化时间对回收率的影响

#### 2.1.2.2 上清液的去除注意事项

陈化完成后,倾去上清液时,若按照国标方法直接倾倒,很容易搅动底部沉淀,造成沉淀损失,回收率偏低。因此在这一步,本实验室采用虹吸的方式,可在不搅动底部沉淀的情况下,方便、快速地去掉绝大部分上清液,剩余接近沉淀的上清液(约 150 mL 左右)用大体积移液枪尽量吸走,最后控制待转移的液体体积在 50 mL 以内。之后,使用 50 mL 的离心管替代 10 mL 的离心管,尽可能的将沉淀一次性全部转入离心管中(若不行,可分 2~3 次进行转移)。此外将清洗烧杯的步骤提前至离心前,并且用已经吸走的空白上清液替代去离子水洗涤烧杯,可减少不同基体对沉淀的影响,清洗后的溶液并入离心管。

### 2.2 结果与讨论

在去离子水中加入不同浓度的铊标准溶液,合成不同浓度的水样,按照上述改进的前处理方法进行富集处理。每个浓度分取 5 个平行水样进行回收率测定,结果见表 1。

由表 1 可知,浓度为  $0.2\text{ }\mu\text{g/L}$  的合成水样,加标回收率为 91.7%~98.4%,5 个平行水样的相对标准偏差为 3.32%;浓度为  $0.4\text{ }\mu\text{g/L}$  的合成水样,加标回收率为 90.8%~105%,5 个平行水样的相对标准偏差为 5.52%;浓度为  $0.6\text{ }\mu\text{g/L}$  的合成水样,加标回收率为 101%~102%,5 个平行水样的相对标准偏差为 0.62%;浓度为  $1.0\text{ }\mu\text{g/L}$  的合成水样,加标回收率为 95.3%~97.0%,5 个平行水样的相对标准偏差为 0.98%。低、中、高不同浓度合成水样的回收率在 90.8%~105%之间,可见采用自制溴水,以及对样品前处理方法做适当改进后,样品加标回收率及相对标准偏差均能满足实验要求,样品分析的精密度和准确度都有很大程度

表 1 合成水样加标回收率测定

水样	配制浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	5 次测定结果/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )					回收率/%	RSD/%
合成水样 1	0.2	0.019 6	0.018 4	0.018 8	0.019 7	0.018 3	91.7~98.4	3.32
合成水样 2	0.4	0.037 9	0.036 3	0.039 6	0.037 6	0.041 8	90.8~105	5.52
合成水样 3	0.6	0.061 2	0.060 6	0.061 3	0.061 4	0.060 7	101~102	0.62
合成水样 4	1.0	0.095 1	0.097 0	0.095 4	0.095 3	0.096 9	95.3~97.0	0.98

的提高。

#### [参考文献]

- [1] 陈永亨, 谢文彪, 吴颖娟, 等. 中国含铊资源开发与铊环境污染[J]. 深圳大学学报: 理工版, 2001, 18(3): 57-63.
- [2] 王耐芬, 解清, 刘雅琼, 等. ICP-MS 检测铊中毒事件中的痕量铊[J]. 质谱学报, 2001, 22(3): 43-45.
- [3] Peter A L J, Viraraghavan T. Thallium: a review of public health and environmental concerns [J]. Environment International, 2005, 31(4): 493-501.
- [4] Zitko V. Toxicity and pollution potential of Thallium [J]. The Science of the Total Environment, 1975(4): 185-192.
- [5] GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].
- [6] Kaplan D, Adriano D C, Sajwan K S. Thallium toxicity in bean[J]. Journal of Environmental Quality, 1990, 19: 359-365.
- [7] 齐剑英, 李祥平, 刘娟, 等. 环境水体中铊的测定方法研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(1): 81-85.
- [8] GB/T5750.6-2006(21), 生活饮用水标准检验方法金属指标[S].
- [9] 刘莺, 陈先毅, 谢灵, 等. 石墨炉原子吸收法测定饮用水中铊的探讨[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(8): 133-136.
- [9] 盛虎, 郭怀成, 刘慧, 等. 滇池外海蓝藻水华爆发反演及规律探讨[J]. 生态学报, 2012, 32(1): 56-63.
- [10] 刘永, 阳平坚, 盛虎, 等. 滇池流域水污染防治规划与富营养化控制战略研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(8): 1962-1972.

(上接第 252 页)

与环境, 2007, 16(6): 805-809.

- [8] Brett M T, Benjamin M M. A review and reassessment of lake phosphorus retention and the nutrient loading concept [J]. Freshwater Biology, 2008, 53: 194-211.