

环境水体中铊的测定方法研究进展

齐剑英^{1,2,3}, 李祥平¹, 刘娟¹, 王春霖¹, 张平³,
吴颖娟³, 陈永亨³, 常向阳^{1,3}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 广州大学 环境科学与工程学院, 广州 510006

摘 要: 铊 (Tl) 是一个典型性的毒害重金属元素, 对哺乳动物的毒害高于 Hg、Cd、Pb、Cu、Zn 等元素。铊广泛分布于自然界的水体中, 含量较低, 但大量的铊通过矿山开采、金属冶炼、工业生产、地热开发, 以及电子产品等途径进入水体, 给人类带来巨大的危害。传统的测定方法如分光光度法、电分析化学法以及原子吸收法等由于自身的局限性已经不能满足目前的要求。为了对水体中的铊进行有效的监测和治理, 必须发展铊的测试技术。本文建议推广如电感耦合等离子体/质谱法流动注射分析以及其他更加灵敏、准确的测定方法。并展望了环境水体中铊的测定方法的发展趋势。

关 键 词: 铊; 水体; 毒性; 测定

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2008)01-0081-08

Advance on The Method Determining Thallium in Environmental Waters

QI Jian-ying^{1,2,3}, LI Xiang-ping¹, LIU Juan¹, WANG Chun-lin¹, ZHANG Ping³,
WU Ying-juan³, CHEN Yong-heng³, CHANG Xiang-yang³

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;
3. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Thallium is a typical toxic element and can cause chronic and acute poisoning. Its toxicity to mammals is stronger than those of the mercury, cadmium, lead, copper or zinc. Since the discovery of Thallium in 1861, it has been known that many accidental, occupational and therapeutic poisonings were caused by the toxicity of Thallium. Thallium is widely distributed in the natural waters with generally very low concentration. However, a large amount of thallium could be brought into environmental waters through mining, metal refining, industrial production, geothermal development, and electronic products to cause strong harmful effect on life of human beings. Traditional analytical methods, such as spectrophotometry, atomic absorption spectrometry and electroanalysis, are not satisfied for determining low or trace concentrations of thallium in environmental waters due to their own limitations. Therefore, the analytic technique for determining low thallium concentrations should be developed in order to effectively monitor and treat thallium pollution in waters. It is suggested that high sensitive and simple analytical technique such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), flow injection analysis, neutron activation analysis, proton induced X-ray emission and other high sensitive methods, should be adopted. The prospective of methods for future determining thallium concentrations in environmental waters detection has been given in this paper.

Key words: thallium; waters; toxicity; determination

收稿日期: 2007-07-09 收到, 09-13 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20477007); 国家自然科学基金-广东省政府联合基金资助项目 (U0633001); 广东省重大科技专项 (2004A3038002)

第一作者简介: 齐剑英 (1977—), 男, 博士研究生, 专业方向: 资源环境地球化学和环境分析。

通讯作者: 陈永亨. E-mail: chenylheng@eyou.com.

铊(Tl)是一种高度分散的稀有重金属元素,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^[1]。Tl 也是一个典型的毒害元素,其毒性远超 Hg、Cd、Cu、Pb 等;Tl 有极强的蓄积性,会造成持续伤害。Tl 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。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,在环境中的积累大有严重失控的趋势,威胁到子孙后代。故对铊污染的环境评估、监测的研究显得尤为迫切。近几年,关于铊中毒的事件常见报道,但迄今 WHO 和大多数国家还未制定水源地和饮用水中 Tl 的安全标准。唯美国环保署(1993 年)制定了饮用水中 Tl 的安全阈值为 0.002 mg/L,远期安全值为 0.0005 mg/L。该标准比其他许多有害元素的安全阈值严格得多,如 As 为 0.05 mg/L, Cd 为 0.005 mg/L, Pb 为 0.05 mg/L。目前俄罗斯饮用水中 Tl 的安全标准更加严格,仅为 0.0001 mg/L。我国已开始对 Tl 毒害性的关注,建设部于 2006 年设立了 Tl 在城市供水水质中的标准,也为 0.0001 mg/L。

目前对样品中铊的含量定量测定的方法主要有:分光光度法、电化学分析法、原子吸收、色谱法、流动注射分析、电感耦合等离子体光谱/质谱法等。本文就目前国内外近年来对环境水体中的铊测定方法的研究进展和存在的不足进行了论述和分析。

1 铊的基本性质和分布

金属铊呈蓝色到银白色,性软且有延展性,在空气中很不稳定,不溶于水易溶于酸。铊有两种稳定的同位素(²⁰³Tl 29.5%, ²⁰⁵Tl 70.5%)和 26 种人造放射性同位素。

铊广泛分布于自然界的水体中,含量普遍较低,且地区性差异较大^[2]。北极雪水中含量仅为 0.3 ~ 0.9 μg/L^[3]。河水、湖水中含量分别为 0.006 ~ 0.715 μg/L 和 0.001 ~ 0.036 μg/L^[4];地下水为 0.001 ~ 1.264 μg/L^[5]。英国某硫化物混合矿区尾砂的地表水中为 110 μg/L。Tl 在流经加拿大某矿区河流的河水中为 1 ~ 80 μg/L。南华砷铊矿矿坑水中为 2.9 ~ 13.0 μg/L。贵州兴仁滥木厂汞铊矿矿坑水中为 26.6 ~ 26.9 μg/L^[6]。贵州黔西南矿区地下水中高达 13 ~ 1966 μg/L^[7],地表水中为 1.9 ~ 8.1 μg/L。广东云浮硫酸厂除尘废水中为 15.4 ~ 400 μg/L。

2 水体中铊的测定方法

环境水体可能是目前研究铊最多的对象,水体中铊的测定方法的报道也特别多,分光光度法、电化学分析法、原子吸收法、荧光法、质谱法、常规滴定法和化学发光法等都被用来测定环境水体中的铊(表 1)。但是由于 Tl 在环境水体中的含量比较低,非常有必要寻找一种高灵敏度、高选择性的分析方法进行研究和监测。

2.1 分光光度法

分光光度法测定水体中 Tl 是一种应用广泛的方法。由于方法本身的灵敏度较低,一般多采用有机溶剂进行预处理,其中显色体系的研究尤为重要。目前显色剂主要是碱性染料类显色剂、偶氮染料显色剂、酮类染色剂和胺类染色剂等;以前面两种应用最多。

碱性染料显色剂体系主要包括结晶紫、碘化物-乙基紫-阿拉伯胶体系^[8]、亮绿、孔雀石绿、罗丹明,以及碘化钾-碱性三苯甲烷染料体系等。偶氮染料显色体系主要包括 1-(4-安替吡啉偶氮)-2-氨基萘、2,3-二羧基-5-磺基苯基重氮基偶氮苯^[9]、对偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸、2,6-二氯-4-氨基磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯、喹啉基或噻唑基、邻羟基苯基重氮氨基偶氮苯^[10]、1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚及 1-(2-苯并噻唑偶氮)-2-萘酚等偶氮类染料,以及盐酸氯丙嗪等胺类显色试剂^[11]。此类方法的 ε 均在 10⁴ 数量级以上。曹小安等^[12]研究了在研究了镉试剂 2B 与铊()的显色反应,建立了用聚胺酯泡沫塑料吸附 Tl()的痕量测定新方法。废水中痕量 Tl 的测定比较简便,矿样中的 Tl 测定步骤较繁琐。李锦文等^[13]利用 8-羟基喹啉分光光度法测定水样品中 Tl 的含量后指出,重金属离子对测定有一定的干扰。

分光光度法测定 Tl 的精密度和准确度较高,含量范围较宽,有一定的灵敏度和选择性,适于铊的常量和半微量分析。分光光度法测定 Tl 的介质条件要求较严格,灵敏度较低,在微量半微量测定时需大量有机试剂萃取,影响了回收率,且大量有机溶剂的应用会危害操作人员和环境。

2.2 原子吸收光谱法

是测定环境水体中的 Tl 的重要方法之一;主要包括火焰原子吸收光谱法(FAAS)和石墨炉原子吸收法(GFAAS)。

2.2.1 火焰原子吸收法 可直接用来测定 Tl 含量较高的废水。他灵敏度较低,需借助一定的分离富

集手段。常用的分离富集技术主要有萃取富集、吸附法、共沉淀、流动注射-在线萃取、离子交换法等。其中螯合物萃取体系的研究和螯合剂的开发已达一定水平,离子对萃取体系的研究更为活跃。萃取试剂多采用甲基异丁酮(MIBK)^[14]、三苯基甲醇(TPASO)、硫代磷酸脂和乙酸异戊脂等有机溶剂。吸附法是另外一种比较常用、有效的分离富集方法;常用的吸附剂主要有泡沫塑料和活性炭等^[15]。活性炭的稳定性、耐氧性、耐渗透压、使用寿命具佳,且有一定的分离选择性和较高的浓缩倍数。近年来,泡沫塑料的研究多集中于价态、氧化剂、介质条件、酸度条件、脱附方法和离子干扰等方面。孙晓玲等^[16]采用去离子水作为解脱剂是一种新的尝试,避免了有毒有害试剂对人和环境的危害;熊昭春等^[17]认为体系介质条件决定了泡沫塑料的吸附的选择性、效能和范围。董云会等^[18]采用正十六胺-L113B-煤油为液膜分离富集铊样品。

提高火焰原子吸收的灵敏度也是利用FAAS法测定Tl时研究较多的领域,例如加入表面活性剂^[19]等方法提高火焰原子吸收的灵敏度。

2.2.2 石墨炉原子吸收 以其较高的灵敏度、操作简便、取样量少等优点,近年来广泛应用于水体中Tl的测定。

(1)原子化器的研究。原子化器的类型对Tl的测定有明显影响。Wengener^[20]总结了五种石墨管对Tl原子化的影响。李海涛等^[21]比较了热解涂层石墨管、衬钨石墨管、热解涂层石墨作为原子化器的测定效果。实验表明,以上三种石墨管的效果依次递减。程信良等^[22]从热力学和化学动力学的角度探讨了涂钼石墨管对消除干扰和提高灵敏度的机理,指出涂钼石墨管中Ga、In和Tl主要以Ga₂O、Tl₂O和InO_x形式与MoO₃形成稳定的烧结物,使初始化温度大大提高,减少了干燥灰化前的处理过程中被测物分子的挥发损失。钼的参与改变了原子化机理,提高了效率,也明显提高了灵敏度和抗干扰能力。

(2)基体改进剂的研究。Tl的测定中有很多干扰因素,如形成TlO₂和TlCl等,而Tl的氯化物有很不稳定,严重干扰基体。为消除干扰,提高灵敏度,常在GFAAS法测定时使用基体改进剂。如测Tl时为了消除基体(特别是高含量氯化物)的干扰(如海水、尿液等氯化物含量高的样品),常辅以基体改进剂或采用一些分离富集的手段。常用的单一基体改进剂有Li、Ni、Mg、Pd、V和抗坏血酸等^[23]。测定溶液中加入PdCl₂后可提高Tl的灰化温度,大大

降低基体干扰,提高灵敏度;加入抗坏血酸在高温热解时会产生碳粒,能吸附氧化铊,减少Tl的损失^[21]。此外,还可采用混合基体改进剂,既可提高Tl的灰化温度,又能消除许多干扰。如单独用Ni作基体改进剂,氯化物会产生严重干扰。如使用Ni(NO₃)₂和(NH₄)₄EDTA的混合物作基体改进剂,Ni(NO₃)₂对Tl的测定有增敏作用,当大量Ni(NO₃)₂存在时,高温阶段首先是基体蒸发,随后才是样品蒸发,基体实际上起了“分馏”作用,提高了原子化效率。(NH₄)₄EDTA可使氯化物提前分解生成Cl原子而挥发,在原子化过程中避免生成TlCl,有效地消除了氯化物的干扰,增强了吸收信号,加入Ni(NO₃)₂可抑制(NH₄)₄EDTA引起的灵敏度损失^[24]。在L'vov平台上,Pd-Mg混合基体改进剂与以悬浮液进样方式中的Tl相互作用,可在较高的热解和原子化温度下测定Tl,且测定灵敏度大大提高,又可消除干扰,提高精密度,样品可不经分离而直接测定^[25]。

(3)分离富集技术的研究。对于Tl含量较低而又较复杂的环境水体样品,分离富集技术已成为分析过程的重要组成部分,该技术可有效提高灵敏度和抗干扰能力。常用的有液相萃取、固相萃取、流动注射技术和氢化物发生法等。液相萃取分离富集,萃取试剂一般都是大分子的有机试剂,如二乙基二硫代氨基甲酸酯(Diethyldithiocarbamate)、二苯卡巴胺(Diphenyl carbazide)、二安替比林甲烷(Dian-typrylmethane)、溴化十六烷三甲胺(Hexadecyltrimethylammonium bromide)和氯化十六烷基吡啶啉(Hexadecylpyridinium chloride)等^[26],有机溶剂被大量用作自然水体和废水中铊的萃取剂。常用的萃取剂还有甲基异丁酮(MIBK)、乙酸丁酯、4-氨基苯并-15-冠醚-5等。固相萃取是基于离子交换的原理达到对水体中的Tl浓缩与分离富集的目的。离子交换树脂是比较常用的一种分离手段。在研究湖水中Tl价态^[27]时,先在pH 1.8的HNO₃溶液中使用Chelex-100交换富集Tl,Tl³⁺以[TlCl₄]⁻形式被选择性吸附,然后利用14% HNO₃洗脱,而Tl⁺由于不能形成稳定的络阴离子而不被吸附;然后再用溴水氧化Tl⁺至Tl³⁺,让溶液流经交换树脂富集,Tl⁺和Tl³⁺的回收率分别为(92.3 ± 2.4)%和(98.6 ± 4.4)%。研究表明,在5%王水介质中,TBP萃淋树脂能定量吸附微量Tl,以0.2%亚硫酸-0.4%抗坏血酸为脱附剂快速脱附,回收率达95%~105%^[28]。泡沫塑料也是吸附富集水体中Tl的主

要材料,但其分离富集的操作比较繁琐。活性炭常被用来吸附富集痕量 Tl^[29]。但活性炭对许多杂质金属元素都有很强的吸附能力,因此对 Tl 的测定会有一定的干扰;原子吸收与流动注射分离富集技术联用可减少基体效应,提高分析的灵敏度与精密度,加快分析速度^[30];Tl 的氢化物发生法与以上的方法相比,可从基体上隔离和分离被测物,减少干扰。但 Tl 氢化物的发生效率不高,易分解,对环境有潜在威胁,故应用不多^[31]。

综上所述,AAS 法测定 Tl 快速,费用低廉,已在环境水体样品痕量 Tl 的测定中广泛应用。但该方法基体干扰严重,尤其对污染区的样品,通常用分离富集进行预处理,操作比较繁杂。与其他仪器联用技术的开发研究进一步拓展了其应用范围,如 AAS 与气相、液相及离子色谱的联用是分析元素化学形态、金属有机化合物的有效手段与方法。

2.3 电感耦合等离子体/质谱法(ICP-MS)

该方法是 20 世纪 80 年代发展起来新的测试技术,因具极低的检测限、极宽的动态线性范围、多元素分析及同位素分析能力而得到广泛应用;抗干扰性强、分析精密度高、测定速度快的特点而使其在冶金、石油、生物、医药、环境、半导体、抗核材料等领域应用甚广。如已成功应用于地下水、饮用水和废水样品中痕量 Tl 的测定^[32],人尿中 Tl 的检出限可达 0.008 μg/L^[33],海水中 Tl 的检出限达 0.01 μg/L^[34]。电热汽化等离子质谱(ETV-ICP-MS)测定海水中 Tl 的,检出限可达 10⁻⁴ μg/L^[35],但其成本较高。

2.4 电化学分析法

这是测定水体中 Tl 使用最多的方法之一;具有灵敏度高、操作简便、仪器较简单、成本非常低廉的优点。陈中道等^[36]用电位溶出法直接测定了环境水体中的 Tl,以盐酸-乙二胺底液、银基汞膜电极为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极和铂电极为对电极,检测限为 0.2 μg/L;曹小安等^[37]在 0.05 mol/L NaAc、0.025 mol/L HAc 缓冲溶液(pH = 4.5 ± 0.2)和 0.20 mol/L EDTA、0.01%聚乙二醇、0.02 mol/L 抗坏血酸溶液中,用悬汞电极(HMDE)以差示脉冲阳极溶出伏安法测定了废水中的 Tl,检出限为 10⁻¹⁰ g/L,线性范围为 10⁻⁹ ~ 10⁻⁵ g/L。该方法具有较强的抗干扰性。张月霞等^[38]用表面活性剂对极谱电流的增敏作用,在盐酸-柠檬酸

钠溶液体系(pH 3.7)中加入十二烷基苯磺酸钠和 Triton X-200,利用示波极谱法测定了水体中的铊,检出限为 5.0 × 10⁻⁹ mol/L;化学修饰电极可以有效地提高电极富集效率,提高灵敏度,增强抗干扰性。全氟磺酸离子交换膜-汞膜修饰电极可以直接用来测定自来水、地下水、地表径流水中的 Tl,检出限达 0.01 μg/L^[39]。利用小波变换伏安技术测定 Tl 的方法是一个从傅立叶变换(FT)技术发展起来的高性能信号处理技术,可解决测定中峰的重叠问题。利用极谱法还可研究 Tl 等离子与其他络离子形成络合物的化学过程^[40]。

2.5 流动注射分析

流动注射分析技术(FIA)是在连续流动分析技术(CFA)基础上发展起来的一种新的溶液连续流动分析技术,有分析速度快、准确度和精密度高、设备和操作简单、通用性强、试样和试剂消耗量少等优点,可以最大限度地提高灵敏度与选择性。目前该方法主要是与其他一些测试手段联用。如利用流动注射技术与荧光法测定了环境水体中的痕量 Tl^[41];用在线流动注射与 ICP-OES 联用技术测定地表水中的 Tl^[42],流动注射技术与 ICP-MS 联用测定海水中的 Tl,可有效克服海水中的高氯、高盐度对 ICP-MS 的干扰^[43],检出限达 0.01 μg/L;用流动注射技术与阳极溶出伏安法联用测定自来水与江河中的 Tl^[44],饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,汞膜电极为工作电极,检测限可达 10⁻¹¹ mol/L。

2.6 其他测定方法

中子活化分析(NAA)及质子诱导 X 射线发射(PIXE)等高精密度的核技术定量测定手段也被用于测定环境水体中的 Tl。如用二乙基二硫代氨基甲酸铊预富集饮用水中的痕量 Tl,再用 PIXE 法测定其饮用水中铊的含量^[45]。用电离同位素稀释质谱(PTF-IDMS)在南大西洋海水中首次发现了二甲基铊[(CH₃)₂Tl⁺],检出限可以低至 0.4 ng/L^[46]。用 8-羟基喹啉-5-磺酸-溴化十六烷基三甲胺荧光法可测定试样中的 Tl^[47]。释放螯合滴定法是一种较少使用的一种常量铊测定方法,主要的释放剂有亚硫酸钠、抗坏血酸、DL-半胱氨酸、硫羟乳酸、盐酸氨基脲等^[48],这种方法操作复杂,干扰多。

上述水体中 Tl 的测定方法、特性(线性范围和回收率)和优缺点见表 1。

表 1 水体中 Tl 的测定方法特征

Table 1 Description of characteristics of various methods for determining Tl concentrations in water samples

方法	过 程	方 法 特 性	优 缺 点	参考文献
分光光度法	在磷酸介质中 Tl(III) 与过量 I ⁻ 离子反应生成的配阴离子可与乙基紫形成离子缔合物, λ _{max} :550 nm, ε=3.07 ×10 ⁵ L/mol·cm	线性范围:0~0.16 mg/L, 稳定时间为 12~15 min	稳定性差; Ag ⁺ 、Hg ²⁺ 、Cd ²⁺ 和 Bi ²⁺ 等均有较强的干扰	[8]
	在 pH 10.0~11.0 NH ₃ -NH ₄ Cl 介质中和 Triton X-100 存在下, HCSDA 与 Tl() 形成红色配合物, HBr-乙醚萃取分离 Tl(), λ _{max} :510 nm, ε=1.52 ×10 ⁵ L/mol·cm	线性范围:0~700 μg/L, RSD ≤4.6%, 回收率:90.0%~101.4%	稳定性较差; Fe ³⁺ 、Cd ²⁺ 、Al ³⁺ 、Hg ²⁺ 、Ti ⁴⁺ 等严重干扰	[9]
	在 Triton X-100 和十二烷基苯磺酸钠(SDBS) 存在下, Tl() 与 o-HDAA 形成稳定红色配合物, 在 0.54~1.1 mol/L 氨水介质中, λ _{max} :520 nm, ε=1.4 ×10 ⁵ L/mol·cm	线性范围:0~600 μg/L, RSD:2.9%~4.0%; 回收率:97.5%~99%	快速, 操作简便稳定性好; In ³⁺ 、Cd ²⁺ 、Hg ²⁺ 、Ga ³⁺ 、Co ²⁺ 、Se、La、Bi、Ni 等严重干扰	[10]
	在 pH11.5~12.5 NH ₃ -NH ₄ Cl 介质中和 Triton X-100 存在下, 镉试剂 2B 与 Tl() 形成红色配合物, 用泡沫塑料分离出 Tl() 与其他金属离子, λ _{max} :500nm, ε=9.3 ×10 ⁴ L/mol·cm	线性范围:0~800 μg/L, RSD ≤4.1%, 回收率:97.0%~106%	稳定性好, 准确快速; In ³⁺ 、Cd ²⁺ 、Hg ²⁺ 、Ga ³⁺ 、Co ²⁺ 、Ti ⁴⁺ 、Fe ³⁺ 、Ag ⁺ 、Cu ²⁺ 严重干扰	[12]
	在 pH4.1 HAc-NaAc 缓冲溶液, Tl 与八羟基喹啉形成配合物, λ _{max} :223 nm, 10~120 min 内须完成测定	线性范围:0.02~0.48 mg/L 回收率为 99.8%~108.2%	稳定性较差, 阴离子不干扰测定; 干扰较多, 难以直接测定	[13]
原子吸收分光光度法	用流动注射在线萃取样品, 用盐酸-甲基异丁基酮(MIBK) 萃取 Tl, 采用火焰原子吸收测定	检出限:5.0 μg/L	快速, 灵敏, 抗干扰性好; 有一定的选择性	[14]
	用活性炭吸附分离富集样品中的 Tl, λ=276.8 nm, 灯电流 10 mA, 狭缝宽度 0.7 nm, 空气流量 4.0 L/min, 乙炔流量 2.0 L/min	检出限:0.21 mg/L; 线性范围 1~200 mg/L; 回收率 95.2%~114.0%; RSD ≤4.2%	灵敏度欠佳	[15]
	以正十六胺-L113B-煤油为膜相, 内相为 0.04 mol/L 的 NaOH 溶液; 外相为 0.04 mol/L 的 KCl 和 0.06 mol/L 的 HCl 溶液分离富集痕量 Tl; 以火焰原子吸收测定 Tl	Tl() 的迁移率达 99.5% 以上; Tl() 的测定回收率为 98.6%~99.7%	有较好的选择性; 灵敏, 快速	[18]
	用 Pd-Mg(NO ₃) ₂ 为基体改进剂, 石墨炉原子吸收法测定 Tl		灵敏度高, 选择型好, 可以用于做水中 Tl 的价态分析	[25]
	用 Chelex-100 树脂在 pH1.8 的 HNO ₃ 溶液中分离湖水中的 Tl ³⁺ 和 Tl ⁺ , 用溴水氧化 Tl ⁺ 至 Tl ³⁺ , 用石墨炉原子吸收测定	检出限为 8 pg/L; RSD 为 2.6% 检出限为 1 ng/L, 回收率为 87.6%~110.2%	方法简便, 快速; 干扰少	[27]
电感耦合等离子体质谱	在 5%王水介质中, TBP 萃淋树脂能定量吸附痕量 Tl, 以 0.2%亚硫酸-0.4%抗坏血酸为脱附剂, 快速脱附 Tl, GFAAS 测定	检出限为 3 μg/L, 回收率为 95%~105%, RSD 为 7.5%	灵敏度较低	[28]
	水体中加入浓硝酸酸化后过滤, 用 ICP-MS 直接测定 Tl	线性范围为 0.05~100 μg/L 回收率为 98.4%~106.3%, 检出限为 0.008 μg/L, 回收率为 93%~110%, RSD 为 1.8%~5.7%	准确快速, 灵敏高稳定性好, 线性范围宽, 抗干扰性强	[32]
	用 HNO ₃ 和 HClO ₄ 或 HNO ₃ 和 H ₂ O ₂ 微波溶样, ICP-MS 直接测定血清、尿液中的 Tl		快速简便, 准确度高, 适用范围广, 稳定性好	[33]
	用流动注射与 ICP-MS 测定海水中的 Tl	检出限为 0.01 μg/L	抗干扰性极强, 克服了高氯、高盐的影响	[34]
电分析化学	以盐酸-乙二胺底液(pH6.8~7.5), 银基汞膜电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 富集电位为 -0.2~-0.6 V, 富集时间 400 s	线性范围为 0.5~2250 μg/L, 检测下限为 0.2 μg/L, 回收率为 97.2~108%	灵敏度较高; 干扰因素较多, 重现性差, 稳定性差	[36]
	在 0.05 mol/L NaAc、0.025 mol/L HAc 缓冲溶液 pH4.5 和 0.20 mol/L EDTA、0.01% 聚乙二醇、0.02 mol/L 抗坏血酸溶液中, 用悬汞电极(HMDE) -0.80 V 电位下富集 3 min, 静置 10s, 以 29.8 mV/s 的扫描速度, 在 -0.80~-0.20 V 间阳极溶出, 采用差示脉冲阳极溶出伏安法测定废水中的 Tl	线性范围为 10 ⁻⁹ ~10 ⁻⁵ g/L, 检出限为 10 ⁻¹⁰ g/L, 回收率为 95.6%~103%, RSD ≤4.7%	灵敏度高; 操作复杂, 但前处理较为复杂, 有机质干扰较大	[37]
	在盐酸-柠檬酸钠溶液体系(pH3.7) 中加入十二烷基苯磺酸钠-Triton X-100, 用示波极谱测定 Tl	检出限为 1.02μg/L, 线性范围为 4~500μg/L	Cr、Pb、Fe、Cu、Bi、In、Ag 等对测定有干扰	[38]
	采用全氟磺酸离子交换膜/汞膜修饰电极, 硝酸钠为支持电解质, EDTA 为掩蔽剂, 方波阳极溶出伏安法测定 Tl	检出限为 0.01mg/L, 线性范围为 0.05~100mg/L, 回收率为 97%~106%	电极不易处理, 有一定的选择性	[39]
电离同位素稀释质谱	利用 NaDDTC 与 MIBK 分离南大西洋海水中的二甲基 Tl, 电离同位素稀释质谱测定	检出限为 0.4ng/L	极为灵敏, 快速, 可测定不同价态的 Tl 以及有机 Tl	[46]

注: HCSDA: 2,3-二羟基-5-磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯; o-HDAA: 邻羟基苯基重氮氨基偶氮苯; ε: 表观摩尔吸光系数; TBP: 对磷酸三丁酯; NaDDTC: 二乙基二硫代氨基甲酸钠, C₅H₁₀NaS₂H₂O; MIBK: 甲基异丁酮 PTF-IDMS: 电离同位素稀释质谱

3 结 论

Tl 在环境中特别是水体中的污染日益引起人们的关注,其分析检测技术也成为活跃领域,各种分离手段、分析技术的联用,使 Tl 的检测技术的灵敏度、选择性不断提高,基础理论研究更加完善。但仍存在一些不足,如测定时干扰因素较多,分离过程较为繁杂;对 Tl 在水体中的化学态和在线检测技术的研究较少。今后的研究重点应放在以下三个方面:1)发展在线检测技术,寻求更加简便灵敏的检测方法;2)加强对 Tl 形态分析的研究,加大对水体中痕量污染物 Tl 的价态、形态分析的研究;3)发展联用技术,进一步提高分析测定的灵敏度和精密度,研究 Tl 与其他络离子形成络合物的化学过程和水体中的迁移转化行为。

参考文献 (References):

- [1] 陈永亨,谢文彪,吴颖娟,王正辉. 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.
Chen Yongheng, Xie Wenbiao, Wu Yingjuan, Wang Zhenghui. Utilization of mineral resource containing thallium and thallium pollution in China[J]. J. Shenzhen University (Sci. & Eng. Edition), 2001, 18(3): 57 - 63. (in Chinese with English abstract)
- [2] 肖唐付,陈敬安,杨秀群. 铊的水地球化学及环境影响[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 28 - 31.
Xiao Tangfu, Chen Jing'an, Yang Xiuqun. Hydrogeochemistry of thallium and its environmental impacts[J]. Earth and Environment, 2004, 32(1): 28 - 31. (in Chinese with English abstract)
- [3] Cheam V, Lawson G, Lechner J. Thallium and cadmium in recent snow and firn layers in the Canadian Arctic by atomic fluorescence and adsorption spectrometries[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1996, 355: 332 - 335.
- [4] Hall G E M, Pelchat J C. Performance of inductively coupled plasma mass spectrometric methods used in the determination of trace elements in surface waters in hydrogeological surveys[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1996, 9: 779 - 786.
- [5] Dall'Aglia M, Fornaseri M, Brondi M. New data on thallium in rocks and natural waters from central and southern Italy: Insights into application[J]. Mineralogy and Petrology, 1994, 37: 103 - 112.
- [6] 张忠,张宝贵,龙江平,张兴茂,陈国丽. 中国铊矿床开发过程中铊环境污染研究[J]. 中国科学(D辑), 1997, 27(4): 331 - 336.
Zhang Zhong, Zhang Baogui, Long Jiangping, Zhang Xingmao, Chen Guoli. Thallium pollution associated with mining of thallium deposits[J]. Sci[J]. Science in China (series D), 1997, 27(4): 331 - 336. (in Chinese with English abstract)
- [7] Xiao Tangfu, Dan Boyle, Jayanta Guha, Alain Rouleau, Hong Yetang, Zheng Baoshan. Groundwater-related thallium transfer processes and their impacts on the ecosystem: southwest Guizhou Province, China[J]. Applied Geochemistry, 2003(18): 675 - 691.
- [8] 罗红群,刘绍璞,刘忠芳,李念兵. 碘化物-乙基紫-阿拉伯胶体系高灵敏分光光度法测定铊[J]. 广东工业大学学报(增刊), 1997, 14(11): 158 - 159.
Luo Hongqun, Liu Shaopu, Liu Zhongfang, Li Nianbing. Highly sensitive spectrophotometric determination of trace thallium (III) with the iodide-ethyl violet-arabic gum system[J]. J. Guangdong University of Technology, 1997, 14(suppl.): 158 - 159. (in Chinese with English abstract)
- [9] 郑国祥,郭忠先,邵勇,张淑云. 2,3-二羧基-5-磺酸基苯基重氮氨基偶氮苯与铊反应的分光光度法研究[J]. 分析试验室, 1997, 16(2): 21 - 24.
Zheng Guoxiang, Guo Zhongxian, Shao Yong, Zhang Shuyun. Spectrophotometric Study on the reaction of thallium with 2-hydroxy-3-carboxy-5-sulfo benzenediazo aminoazobenzene [J]. Analysis Laboratory, 1997, 16(2): 21 - 24. (in Chinese with English abstract)
- [10] 曹小安,陈永亨,周怀伟,方德新. 邻羟基苯基重氮氨基偶氮苯与铊(III)的显色反应及其应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(3): 350 - 352.
Cao Xiaolan, Chen Yongheng, Zhou Huaiwei, Fang Dexin. Color reaction of chromogenic reagent O-hydroxybenzenediazo aminoazobenzene with thallium (III) and its application[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001, 21(3): 350 - 352. (in Chinese with English abstract)
- [11] 王余华,译. 盐酸氯丙嗪分光光度法测定铊(III)[J]. 预防医学情报杂志, 1989, 5(4): 244 - 246.
Wang Yuhua. Spectrophotometric determination of thallium (III) with chlorpromazine hydrochloride[J]. Journal of Preventive Medical Information, 1989, 5(4): 244 - 246. (in Chinese with English abstract)
- [12] 曹小安,陈永亨,张诠,谢长生. 测定痕量铊的泡沫塑料吸附分离-镉试剂 2B 分光光度法[J]. 分析测试学报, 2000, 19(3): 11 - 14.
Cao Xiaolan, Chen Yongheng, Zhang Quan, Xie Changsheng. Spectrophotometric determination of trace thallium with cadion 2B using polyurethane foam as an adsorption separating material[J]. J. Instrumental Analysis, 2000, 19(3): 11 - 14. (in Chinese with English abstract)
- [13] 李锦文,吴惠明,陈永亨,邝杰辉,苏雅琴. 8-羟基喹啉紫外分光光度法测定铊的研究[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2005, 4(3): 234 - 236.
Li Jinwen, Wu Huiming, Chen Yongheng, Kuang Jiehui, Su Yaqin. 8-Hydroxyquinoline ultraviolet spectrometric determination of thallium(III) [J]. Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition), 2005, 4(3): 234 - 236. (in Chinese with English abstract)
- [14] 艾军,汤志勇,金泽祥. 流动注射-在线萃取-火焰原子吸收法测定化探样品中痕量铊[J]. 分析化学, 1997, 25(8): 988 - 991.

- Ai Jun, Tang Zhiyong, Jin Zexiang. Flow inject online extraction with FAAS for determination of trace thallium in chemical explore [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1997, 25(8): 988 - 991. (in Chinese with English abstract)
- [15] 杨春霞, 陈永亨, 彭平安, 常向阳, 谢长生. 活性炭吸附-火焰原子吸收光谱法测定环境样品中微量铊[J]. 理化检验-化学分册, 2004, 40(2): 66 - 68.
- Yang Chunxia, Chen Yongheng, Peng Ping'an, Chang Xiangyang, Xie Changsheng. FAAS determination of thallium in environmental sample after its separation by adsorption on active carbon[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2004, 40(2): 66 - 68. (in Chinese with English abstract)
- [16] 孙晓玲, 胡瑞莲, 张勤, 周丽沂. 泡沫塑料吸附石墨炉原子吸收测定地质物料中痕量铊[J]. 光谱实验室, 1997, 14(2): 71 - 75.
- Sun Xiaoling, Hu Ruilian, Zhang Qin, Zhou Liyi. Determination of trace thallium in geological materials by GFAAS after preconcentration by polyurethane foam[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1997, 14(2): 71 - 75. (in Chinese with English abstract)
- [17] 熊昭春. 泡沫塑料对分散金属的吸附及其分析应用[J]. 地质实验室, 1990, 6(5): 277 - 280.
- Xiong Zhaochun. Adsorption and Analysis application of disperse metals with polyurethane foam[J]. Geology Laboratory, 1990, 6(5): 277 - 280. (in Chinese with English abstract)
- [18] 董云会, 张少全. 痕量铊的液膜分离富集与测定[J]. 分析科学学报, 2005, 21(2): 191 - 193.
- Dong Yunhui, Zhang Shaoquan. Determination of trace thallium after liquid membrane separation and enrichment [J]. Journal of Analytical Science, 2005, 21(2): 191 - 193. (in Chinese with English abstract)
- [19] Otruba V, Stepankova J, Sommer L. Selective preconcentration of Tl on modified silica gel for its determination by flame emission and absorption spectrometry[J]. Talanta, 1994, 41(7): 1185 - 1190.
- [20] Wengener S, Pohl B. Determination of thallium environmental materials with GFAAS[J]. Fresenius J. Anal. Chem., 1992, 243(1): 153 - 167.
- [21] 李海涛, 马冰洁. 石墨炉原子吸收测定水中铊[J]. 光谱学与光谱分析, 1993, 13(1): 127 - 134.
- Li Haitao, Ma Bingjie. Determination of thallium in water with GFAAS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1993, 13(1): 127 - 134. (in Chinese with English abstract)
- [22] 程信良, 鲍长利, 郭旭明. 涂钼石墨管石墨炉原子吸收法测定镓、铟、铊热蒸发行为的探讨[J]. 分析化学, 1994, 22(5): 512 - 515.
- Cheng Xinliang, Bao Changli, Guo Xuming. Evaporation behaviour in the determination of Gallium, Indium and thallium by GFAAS with molybdenum-coated graphite tube[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1994, 22(5): 512 - 515. (in Chinese with English abstract)
- [23] Welz B, Schlemmer G, Mudakavi J R. Investigation and elimination of chloride interference on thallium in graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1988, 60: 2567 - 2572.
- [24] Matsusaki K. Matrix modification for the determination of thallium by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Bunseki Kagaku, 1991, 40(8): 413 - 417.
- [25] Chen G, Jackson K W. Low-temperature migration of lead, thallium and selenium onto a palladium modifier during the analysis of solutions and slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. Spectrochim Acta Part B, 1996, 51(12): 1505 - 1515.
- [26] Arabinda K Das, Milli Dutta, Luisa Cervera M, Miguel de Guardia. Determination of thallium in water samples[J]. Microchemical Journal, 2007, 86: 2 - 8.
- [27] Tser-Sheng Lin, Jerome O N. Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 395: 301 - 307.
- [28] 罗津新. TBP 萃淋树脂分离 GFAAS 测定水与废水中的铊[J]. 现代科学仪器, 2000, 4: 39 - 41.
- Luo Jinxin. Determination of thallium in water by GFAAS After preconcentration with tributyl phosphate extraction resin [J]. Modern Scientific Instruments, 2000, 4: 39 - 41. (in Chinese with English abstract)
- [29] Suzuki S, Katsuragi H. Determination of trace amounts of thallium in some sediments by graphite furnace AAS after preconcentration as xanthogenae complex on activated carbon [J]. Bunseki Kagaku, 1991, 40(5): 251 - 256.
- [30] Ivanova E, Yan XP, Van Mol W. Determination of thallium in river sediment by flow injection on line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with ETAAS[J]. Analyst (Cambridge, U. K), 1997, 122(7): 667 - 670.
- [31] Liao Yiping, Chen Guang, Du Yan, Li Anmo, Ni Zheming. Investigation of thallium hydride generation using in situ trapping in graphite tube by atomic absorption spectrometry[J]. Anal. Chim. Acta, 1998, 360(1-3): 209 - 214.
- [32] Bjørn Frengstad, Aase Kjersti Midtgard Skrede, David Banks, Jan Reidar Krog, Ulrich Siewers. The chemistry of Norwegian groundwater: III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwater, as analysed by ICP-MS techniques[J]. The Science of the Total Environment, 2000, 246: 21 - 40.
- [33] 王耐芬, 解清, 刘雅琼, 王小燕, 刘虎生, 赵金垣. ICP-MS 检测铊中毒事件中的痕量[J]. 质谱学报, 2001, 21(3): 43 - 46.
- Wang Naifen, Xie Qing, Liu Yaqiong, Wang Xiaoyan, Liu Husheng, Zhao Jinyuan. Determination of trace thallium poisoning event by ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2001, 21(3): 43 - 46. (in Chinese with English abstract)
- [34] Wei Ming Tsai, Jiang Shiuh-Jen. Determination of thallium in sea-water by flow injection hydride generation isotope dilution ICP-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999, 14(8): 1177 - 1181.
- [35] Liu Hungwei. Determination of mercury and thallium in sea-water by electrothermal vaporization ICP-MS[J]. Journal the

- Chinese Chemical Society, 2000, 47(3): 481 - 488.
- [36] 陈中道, 王洪恩, 朱军, 孙勤枢. 电位溶出法测定环境水中的痕量铊[J]. 济宁医学院学报, 1998, 21(2): 18 - 20.
- Chen Zhongdao, Wang Hong'en, Zhu Jun, Sun Qinshu. Determination of trace amount of thallium in environmental water by potentiometric stripping analysis [J]. Journal of Jining Medical College, 1998, 21(2): 18 - 20. (in Chinese with English abstract)
- [37] 曹小安, 陈永亨, 黄橄荣, 吴颖娟. 差示脉冲阳极溶出伏安法测定痕量铊的研究[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2002, 1(4): 20 - 22.
- Cao Xiaolan, Chen Yongheng, Huang Ganrong, Wu Yingjuan. Study on the determination of trace amounts of thallium by differential pulse anodic stripping voltammetry[J]. Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition), 2002, 1(4): 20 - 22. (in Chinese with English abstract)
- [38] 张月霞, 刘杰民, 朱腾. 混合表面活性剂对铊(I)的示波极谱电流的增敏效应[J]. 分析化学, 1996, 24(12): 1391 - 1395.
- Zhang Yuexia, Liu Jiemin, Zhu Teng. Enhancement of oscillopolarographic current of thallium (I) by mixed surfactant [J]. Chinese Journal Analytical Chemistry, 1996, 24(12): 1391 - 1395. (in Chinese with English abstract)
- [39] Tsai Hwa Lu, Hao Yun Yang, Sun Wen I. Square-wave anodic stripping voltammetric determination of thallium (I) at a nafion/mercury film modified electrode[J]. Talanta, 1999, 49(1): 59 - 68.
- [40] Rounaghi C, Eshagi Z, Ghiamati E. Study of the complex formation between 18C6 Crown ether and Tl^+ , Pb^{2+} and Cd^{2+} in binary non-aqueous solvents using differential pulse polarography[J]. Talanta, 1996, 43: 1043 - 1048.
- [41] Pérez-Ruiz T, Martínez-Lozano C, Tomás V. Simple flow injection spectrofluorimetric method for speciation of thallium [J]. Analyst, 1996, 121: 813 - 816.
- [42] Vassileva E, Furuta N. Application of iminodiacetate chelating resin muromac A-1 in on-line preconcentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2003, 58: 1541 - 1552.
- [43] Maia S M, Vale M G R, Welz B, Curtius A J. Feasibility of isotope dilution calibration for the determination of thallium in sediment using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(7): 1263 - 1275.
- [44] Zenon Lukaszewski, Włodzimierz Zembrzusi, Anna Piela. Direct determination of ultratraces of thallium in water by flow-injection differential-pulse anodic stripping voltammetry[J]. Anal. Chim. Acta, 1996, 318: 159 - 165.
- [45] Sudarshan M, Dutta R K, Vijayan V, Chintalapudi S N. PIXE measurements of drinking water of Salt Lake, Calcutta, India [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 168: 553 - 558.
- [46] Oliver F Schedlbauer. Development of an isotope dilution mass spectrometric method for dimethylthallium speciation and first evidence of its existence in the ocean[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(18): 5459 - 5464.
- [47] 赵锦瑞, 何应律, 钱徐根, 赵中一, 王莽鹏. 8-羟基喹啉-5-磺酸溴化十六烷基三甲胺荧光光度法痕量铊[J]. 分析化学, 1994, 22(10): 1057 - 1060.
- Zhao Jinrui, He Yinglu, Qian Xugen, Zhao Zhongyi, Wang Fupeng. Spectrofluorometric determination of trace amounts of thallium with 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid after its preconcentration on polyurethane foam[J]. Chinese Journal Analytical Chemistry, 1994, 22(10): 1057 - 1060. (in Chinese with English abstract)
- [48] 王献科, 李玉萍, 李莉芬. 释放螯合滴定法测定铊[J]. 上海有色金属, 2000, 21(1): 25 - 27.
- Wang Xianke, Li Yuping, Li Lifen. Determination of thallium by chelatometry with releasing agent [J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2000, 21(1): 25 - 27. (in Chinese with English abstract)