

# WFX 系列原子吸收石墨炉法检测

## 土壤、沉积物中的铊

(北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司, 北京 100084)

**摘要:** 铊以微量存在于硫化物矿中, 含铊硫化物自然风化和工业利用活动是造成表生环境中铊迁移富集的主要来源。铊及其化合物毒性很强, 一旦通过食物链富集并进入人体, 会严重危害身体健康。随着人们对含铊矿物的开采与利用活动越来越多, 铊向环境中迁移加剧, 在部分地区已经对公众健康构成了严重威胁, 因此土壤铊污染检测和治理、修复已经是迫在眉睫。本文介绍了采用石墨炉原子吸收法分析土壤或沉积物中痕量铊的测定方法。在本文规定的仪器条件下使用 WFX 系列原子吸收分光光度计石墨炉法测定样品中的铊含量, 该方法在 5-50 $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内均有良好的线性度, 方法回收率及测定重复性较好。当称样量为 0.5g 并定容体积为 50mL 时, 本方法检出限为 0.1mg/kg, 测定下限为 0.4mg/kg。

**关键词:** 铊;原子吸收分光光度

铊是自然界中典型的稀有分散元素, 天然丰度为  $8 \times 10^{-7}$ , 地壳中的平均含量仅为 1g/t, 因此在自然生态中含量很低。铊污染主要源于铅、锌、铁、铜等金属的硫化物矿。硫化物自然风化和工业开采利用活动是造成表生环境中铊迁移富集的主要来源。铊及其化合物毒性很强, 目前铊在工业上使用还不多, 一般不会造成危害。但因其分布甚广, 且冶炼厂缺乏回收措施, 日积月累, 势必造成污染。在植被破坏、水土流失和土壤反酸等条件影响下, 矿渣中的铊化合物被溶淋而出, 进入附近的土壤, 最后被栽植于这种土壤上的蔬菜所富集; 生活在受铊污染的水体中的鱼类, 也能富集铊。人们在食用这些被污染富集过的蔬菜和鱼类等食物后就会造成铊中毒。

铊中毒主要是铊污染物通过呼吸道、胃肠道和皮肤接触, 或者食物链等途径进入人体造成的。急性铊中毒的患者开始有恶心、呕吐、腹泻和胃肠道出血等症状, 随后有胸痛、呼吸困难、震颤、多发性神经炎和精神障碍等。慢性铊中毒患者的症状主要是食欲减退、头晕、头痛、全身乏力、消瘦、下肢麻木和疼痛、视力减退等。

含铊资源在利用过程中如果不加以控制就会向环境排放大量的铊, 并通过大气、水体或食物链直接或间接地进入土壤和水体, 并对公众健康构成严重威胁, 因此土壤铊污染治理

和修复已经是迫在眉睫。

## 1 铊检测方法、标准及原理

### 1.1 铊的检测方式

目前土壤中铊元素含量的检测常用方法主要有 GAAS 法、ICP-MS 法、ICP-AES 法。其中 GAAS（石墨炉原子吸收）法以其测量精度高、选择性好、操作简单、运行成本低等优点，适宜在大范围土壤质量检测中广泛推广。

### 1.2 土壤中铊的分析方法标准

目前，我国涉及到土壤中铊分析方法标准主要包括《HJ 766-2015 固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》、《HJ 781-2016 固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》、《HJ 1080-2019 土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》等。

### 1.3 适用标准

本方法参照国家环境标准《HJ 1080-2019 土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》测定土壤中铊元素的含量。

### 1.4 测试原理

土壤和沉积物经酸消解后，注入石墨炉原子化器中，铊及其化合物形成基态原子，对铊的特征谱线（276.8nm）产生选择性吸收，其吸收强度在一定范围内与铊的含量成正比。

## 2 仪器设备及材料

### 2.1 仪器配置

WFX 系列原子吸收分光光度计；

WF-2A 石墨炉电源；

冷却循环水机。

### 2.2 试剂耗材

标准溶液：铊单元素标准储备液， $\rho=1000\mu\text{g/mL}$ ；

硝酸酸： $\rho(\text{HNO}_3)=1.42\text{g/mL}$ ，优级纯；

双氧水： $\phi(\text{H}_2\text{O}_2)=30\%$ ，优级纯；

氢氟酸： $\rho(\text{HF})=1.49\text{g/mL}$ ，优级纯；

硝酸钯： $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ，优级纯；

抗坏血酸：C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>，优级纯；

高纯氩气，纯度≥99.9%；

热解涂层石墨管。

## 2 测试方法

### 2.1 测试条件

#### 2.1.1 仪器条件

波长 (nm)	光谱带宽 (nm)	主阴极电流 (mA)	负高压 (V)	信号平滑
276.70	0.2	5.0	379	<input checked="" type="checkbox"/>

#### 2.1.2 石墨炉条件

步骤	温度 (°C)	保持时间 (秒)	升温时间 (秒)	光学控温
干燥	95	20	0	否
灰化	300	15	0	否
原子化	2000	2	0	是
空烧	2200	2	0	是

冷却时间 (秒)	外气流量 (mL/min)	内气流量 (mL/min)	小气流量 (mL/min)	进样体积 (μL)
20	1500	500	0	20

## 3 测试过程

### 3.1 标准曲线配制

铊标准中间液（一级）：移取铊标准储备液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用 1% 硝酸（体积分数）定容至刻度，摇匀。此溶液ρTl=100μg/mL。

铊标准中间液（二级）：移取铊标准中间液（一级）10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用 1% 硝酸定容至刻度，摇匀。此溶液ρTl=10μg/mL。

铊标准使用液：移取铊标准中间液（二级）10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，用 1% 硝酸定容至刻度，摇匀。此溶液ρTl=1μg/mL。

准确移取 0mL、0.25mL、0.50mL、0.75mL、1.00mL 铊标准使用液于 50mL 容量瓶中，

用1%硝酸定容后摇匀。此标准系列中铊的浓度分别为0ng/mL、5 ng/mL、10 ng/mL、15 ng/mL、20 ng/mL。

### 3.2 样品制备

采集自然环境中土壤样品，除去样品中的枝棒、叶片、石子等异物，将采集的样品在实验室进行风干、粗磨、细磨至过100目尼龙筛。称取两份0.2g（精确至0.1mg）过筛后的土壤样品，一份直接按照HJ 1080-2019标准要求的试样制备方法进行溶样前处理，最后定容至50mL，作为未知土壤样品待测。

另一份先添加5mL浓度为10ng/mL铊标准溶液，然后与第一份土壤样品同步进行溶样前处理，最后定容至50mL，作为加标对照样待测。此样品含铊加标浓度为1.0ng/mL。

## 4 测试结果

### 4.1 工作曲线及测定结果

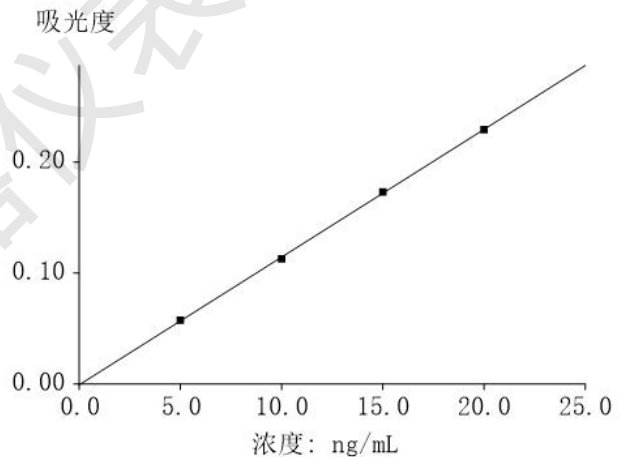
T1标准曲线参数：

$$A = 0.011504 C - 0.000600$$

$$r = 0.999856$$

$$D. L. = 2.117524\text{pg}$$

$$C. M. = 7.649513\text{pg}$$



分析结果表

样品名称	Abs	SD	RSD %	反算浓度	实际浓度
T1 标准空白	0.0037	0.000406	---	0.0522ng/mL	---
T1 标准(5ng/mL)	0.0613	0.001405	2.2920	5.0591ng/mL	---
T1 标准(10ng/mL)	0.1165	0.001956	1.6790	9.8574ng/mL	---
T1 标准(15ng/mL)	0.1769	0.002021	1.1425	15.1078ng/mL	---
T1 标准(20ng/mL)	0.2329	0.003651	1.5676	19.9757ng/mL	---
T1 样品空白	0.0032	0.000381	---	0.3303ng/mL	---
土样 1	0.0057	0.000854	14.9825	0.2695ng/mL	0.0674mg/kg
土样加标 1	0.0170	0.000515	3.0294	1.2517ng/mL	0.3129mg/kg
重复性 1	0.1183	0.001058	0.8943	10.0574ng/mL	10.0574μg/L

图1 铊测定工作曲线及样品数据

## 4.2 方法回收率

对比原土样与加标土样测定结果，方法的回收率为：

$$\text{回收率} = \frac{1.2517 - 0.2695}{1.0} \times 100\% = 98.22\%$$

## 4.3 测量重复性

对 10ng/mL 浓度的标准样品进行重复进样 7 次，测得吸光度数据及相对标准偏差如下：

吸光度	0.1204	0.1179	0.1187	0.1182	0.1178	0.1181	0.1170
精密度	R.S.D.=0.89%						

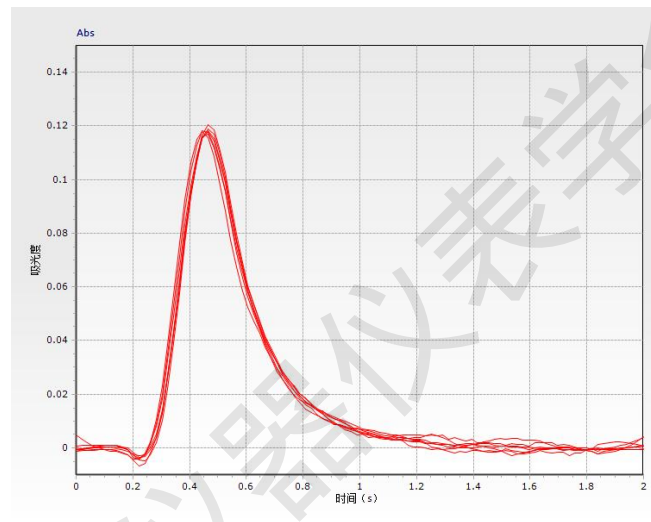


图 2 重复性测量信号图形

## 5 结论

本文使用北分瑞利 WFX 系列原子吸收分光光度计，依据国家环境保护标准《HJ 1080-2019 土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》测定了土壤样品中铊元素含量。实验中工作曲线相关系数可达 0.999 以上，本方法对铊的检出限显著优于 HJ 41080-2019 要求的 0.1mg/kg，并且加标回收率达到 98.22%，对含量为 10ng/mL 的标准溶液七次测量重复性 RSD=0.89%。实验结果表明，采用 WFX 系列原子吸收分光光度计用石墨炉法测定土壤沉积物中铊元素含量的检测，是一种准确可靠、简单易行、且成本相对低廉的土壤铊污染含量的测定手段。