



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

Water quality-Determination of Thallium-Graphite furnace absorption

Apectrophotometric method

(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前言	III
1 直接法	1
1.1 适用范围	1
1.2 方法原理	1
1.3 规范性引用文件	1
1.4 干扰和消除	1
1.5 试剂和材料	1
1.6 仪器和设备	2
1.7 样品	2
1.8 分析步骤	3
1.9 结果计算与表示	4
1.10 精密度和准确度	5
1.11 质量保证和质量控制	5
1.12 废弃物的处理	6
1.13 注意事项	6
2 沉淀法	6
2.1 适用范围	6
2.2 方法原理	6
2.3 试剂和材料	6
2.4 仪器和设备	7
2.5 样品	7
2.6 分析步骤	7
2.7 结果计算和表示	8
2.8 精密度和准确度	8
2.9 质量保证和质量控制	9
2.10 废弃物的处理	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体安全健康，规范水质中铊的测定方法，制订本标准。

本标准规定了测定水中铊的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：东海环境监测中心、上海市计量测试技术研究院、上海市徐汇区环境监测站、上海市浦东新区环境监测站、上海市环境科学研究院、上海纺织节能环保中心。

本标准环境保护部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法

方法 1. 直接法

1.1 适用范围

本标准适用于工业废水和受污染的地下水、地表水、生活污水中铊的测定。
当进样量为 20 μ L 时，本方法检出限为 2.00 μ g/L，测定下限为 8.00 μ g/L。

1.2 方法原理

样品经过过滤或消解后注入石墨炉原子化器中，铊离子在石墨管内高温原子化，基态铊原子对铊空心阴极灯发射的 276.8 nm 的特征谱线选择性吸收，其吸光度值和铊的浓度成正比。

1.3 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法
HJ/T91-2002 地表水和污水监测技术规范
HJ/T164 地下水监测技术规范

1.4 干扰和消除

水样中铅、镉、铝的浓度为 2.0mg/L 以下；铜、锌的浓度为 4.0mg/L 以下；；镁的浓度为 60mg/L 以下；钙的浓度为 400mg/L 以下时，对测定无明显干扰。

氯离子对 Tl 有负干扰，其干扰是由于生成 TlCl 分子而损失，可以加氨盐消除。样品的保存、制备和标准溶液的配制过程中应避免使用盐酸。

1.5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和去离子水。

1.5.1 浓硝酸， $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/mL}$ ，优级纯。

1.5.2 硝酸溶液，1+99，优级纯。

1.5.3 硝酸溶液，1+1，优级纯。

1.5.4 硝酸钯[Pd(NO₃)₂] (0.3%) /硝酸镁[Mg(NO₃)₂] (0.2%) 混合溶液:

称取0.3g硝酸钯, 加1mL 浓硝酸(1.5.1) 溶解。称取0.2g硝酸镁用去离子水溶解。将两种溶液混合, 用去离子水定容至100mL。

1.5.5 硫酸氨溶液[(NH₄)₂SO₄], ω=3%

称取3g硫酸氨溶于100mL去离子水中。

1.5.6 铊标准储备液(TI), ρ= 1000.0mg/L

准确称取1.3030g经105℃左右干燥1小时的硝酸铊(优级纯), 加20ml浓硝酸(1.5.1) 溶解, 用去离子水稀释定容至1000 ml容量瓶中, 摇匀。保存于聚乙烯塑料瓶中, 或使用市售铊标准溶液。

1.5.7 铊标准中间液(TI): ρ= 50.0mg/L。

移取5.00 mL铊标准储备液(1.5.6)于100mL容量瓶中, 用硝酸溶液(1.5.2) 稀释至标线, 摇匀。

1.5.8 铊标准使用液(TI):ρ= 1.00mg/L。

移取2.00 mL铊标准中间液(1.5.7) 于100mL容量瓶中, 用硝酸溶液(1.5.2) 稀释至标线, 摇匀。临用现配。

1.6 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

1.6.1 石墨炉原子吸收分光光度计及附属设施。

1.6.2 铊空心阴极灯。

1.6.3 氩气钢瓶(纯度不低于99.9%)。

1.6.4 塑料、硬质玻璃器皿。

1.6.5 一般实验室常用仪器设备。

1.7 样品

1.7.1 样品的采集

参照HJ/T91和HJ/T164相关规定进行水样的采集, 可溶性铊和总铊应分别采集, 样品采集量为1L。

1.7.2 样品的保存

1.7.2.1 可溶性铊样品

样品采集后立即用0.45 μ m孔径滤膜过滤，弃去初始的滤液，收集所需体积的滤液于聚乙烯塑料瓶中，滤液加浓硝酸酸化至pH \leq 2，4 $^{\circ}$ C以下保存，14天内测定。

1.7.2.2 总铊样品

样品采集后立即加浓硝酸酸化至pH \leq 2。样品储存于聚乙烯塑料瓶中。4 $^{\circ}$ C以下保存，14天内测定。

1.7.3 试样的制备

1.7.3.1 可溶性铊试样

取 50mL 水样（1.7.2.1）直接测定。

1.7.3.2 总铊试样

取 50mL 水样（1.7.2.2）于 100 mL 烧杯中，加入 5 mL 浓硝酸（1.5.1），盖上表面皿，加热样品至 95 \pm 5 $^{\circ}$ C，回流 30 分钟，然后开盖加热，蒸至 5mL。冷却，过滤，用硝酸溶液（1.5.2）定容至 50mL。

1.7.3.3 空白试样

用去离子水代替样品，按照1.7.3.1的步骤制备可溶性铊空白试样，按照1.7.3.2的步骤制备总铊空白试样。

1.8 分析步骤

1.8.1 仪器调试和校准

1.8.1.1 参考仪器条件

根据仪器说明书选择最佳测定条件，参考测量条件见表1。

表 1 仪器测定参考条件

测量元素	Tl
光源	铊空心阴极灯
灯电流（mA）	7
波长（nm）	276.8
狭缝宽度（nm）	0.7
干燥温度/时间	80~120 $^{\circ}$ C/30s

灰化温度/时间	900℃/30s
原子化温度/时间	1650℃/5s
清洁温度	2600℃/5s
基体改进剂	Pd(NO ₃) ₂ /Mg(NO ₃) ₂ +(NH ₄) ₂ SO ₄
进样体积 (μL)	20.0

1.8.1.2 校准曲线的绘制

分别移取0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、5.00mL铊标准使用液（1.5.8）于50mL容量瓶中，用硝酸溶液（1.5.2）定容至刻度，摇匀。标准系列浓度分别为0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、100.0μg/L。

按照参考仪器条件（1.8.1.1）由低浓度到高浓度依次向石墨管内加入20uL，测定吸光度。以吸光度为纵坐标，以铊的浓度（μg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

1.8.2 测定

按照与绘制校准曲线相同的条件测定试样的吸光度。

1.8.3 基体改进剂的使用

向石墨管内加入试样时加入5uL硝酸钡（0.3%）/硝酸镁（0.2%）混合溶液(1.5.4)，若有氯离子干扰，再加5uL硝酸氨溶液（1.5.5）。

1.8.4 空白实验

用去离子水做空白试验。采用同试样制备相同的步骤，相同试剂用量。在测定样品的同时，测定空白，该空白即为全程序空白。

1.9 结果计算与表示

1.9.1 结果计算

样品中铊的浓度 ρ_1 （μg/L）按下式计算：

$$\rho_1 = \frac{\rho_2 \times V1}{V}$$

式中： ρ_1 —样品中铊的浓度，μg/L；

ρ_2 —从铊校准曲线中查得试样中铊的浓度，μg/L；

V—所取试样溶液的体积，mL；

V1—试料浓缩后的体积，mL。

1.9.2 结果表示

样品单位为 $\mu\text{g/L}$ 。报告中，要指明测定的是可溶性铊还是总量铊。

1.10 精密度和准确度

1.10.1 精密度

六家实验室分别对浓度为 $36.0\mu\text{g/L}$ 和 $87.0\mu\text{g/L}$ 的两种废水进行测定，实验室间相对标准偏差为：4.41%、5.15%；重复性限 r 为： $2.18\mu\text{g/L}$ 、 $3.36\mu\text{g/L}$ ，再现性限 R 为： $4.94\mu\text{g/L}$ 、 $13.1\mu\text{g/L}$ 。

1.10.2 准确度

六家实验室对浓度为 $36.0\mu\text{g/L}$ 的废水样品进行加标分析测定，加标量为 $2.5\mu\text{g}$ 。加标回收率分别为84.0%~108%；加标回收率最终值为： $96.3\%\pm 18.2$ 。

六家实验室对含量为 $51.8\pm 3\mu\text{g/L}$ 的有证标准物质进行测定，相对误差分别为-2.26~1.22%。相对误差最终值为： $-0.51\%\pm 3.06$ 。

1.11 质量保证和质量控制

1.11.1 仪器设备

测定要在原子吸收分光光度计的有效检定周期内进行，以保证检出限、灵敏度、定量测定范围满足方法要求。若为国家认可实验室要定期做仪器的期间核查报告，以保证测量结果的准确性、精密度等指标符合计量部门检定报告的要求。

1.11.2 实验环境

仪器工作的环境的温度和湿度要符合仪器使用说明书或认可实验室编制的仪器操作手册中相关指标的要求。一般环境温度 15-35 $^{\circ}\text{C}$ ，湿度 45-80%。

1.11.3 校准曲线

由于实验环境温度、试剂纯度和贮存时间等因素的不稳定性，每批样品测定前要做好校准曲线的绘制。其相关系数要保证 0.995 以上。

1.11.4 加标回收

每批样品要有 10%-20%的加标样，加标后的样品与待测样品同步处理。

加标量一般控制在待测物含量的 0.5-2 倍，并保证加标后的样品测定值不超过方法测定上限的 90%。

加标回收率一般应控制在 80%-120%之间。

1.11.5 空白实验

每批样品需要作空白试验，其测定结果低于方法检出限。

1.11.6 平行样

每批样品要有 10%-20% 的平行样的测定结果，其相对偏差小于 20%。

1.11.7 有证标准物质/标准样品

样品测定过程中每测 10 个样品之间要加测 1 个内控样或相当于工作曲线中等浓度的标液，结果的相对偏差应小于或等于 10%。否则需要重新配制校准曲线。

1.12 废弃物的处理

铊和铊盐是剧毒，因此在样品的操作过程中应加倍小心。铊的氧化物和氯化物挥发性强，所以，整个实验过程应在通风橱内进行，实验员在处理被污染的样品时应戴上合适的防毒面具。

分析完的实验样品应暂时保存在有盖的容器中，并清楚地做好标记贴上标签，如“有毒废液”。定期清除存有铊液的容器，并将丢弃的铊液做上特殊废液的标记，将其交于特定厂商处理。

1.13 注意事项

各种型号的仪器，测定条件不尽相同，因此应根据仪器说明书选择合适条件。

方法 2 沉淀法

2.1 适用范围

本标准规定了测定铊的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于地下水、地表水、生活污水和工业废水中铊的测定。

检出限与富集倍数有关。本方法的最低检出限为 2.00 $\mu\text{g/L}$ ，当取样量为 500mL，富集 50 倍，吸取 20 μL 测定时，检出限为 0.04 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为 0.16 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2 方法原理

在酸性条件下，用溴水作氧化剂，使水中铊呈三价态，用氨水调节 pH，使铊在碱性条件下，与氢氧化铁产生共沉淀。然后离心分离沉淀，再用硝酸溶液溶解沉淀，最后进行石墨炉原子吸收仪测定。

2.3 试剂和材料

除 1.5 中所列的试剂和材料外，还需以下试剂和材料。

2.3.1 溴水 (Br_2)，分析纯。

2.3.2 铁溶液 (Fe)， $\rho=500\mu\text{g/mL}$ 。

称取14.28g硫酸铁溶解于500mL去离子水中。

2.3.3 氨水 (NH₄OH) : 1+9。

2.4 仪器和设备

除1.6所列的仪器和设备, 还需以下仪器和设备。

2.4.1 磁力搅拌机。

2.4.2 离心机, 带 50-100mL 离心管。

2.5 样品

2.5.1 样品的采集

同1.7.1。

2.5.2 样品的保存

同1.7.2。

2.5.3 试样的制备

澄清的试样可直接进行共沉淀, 若试样中含有悬浮物, 应以0.45μm孔径滤膜过滤。

准确移取500 mL或适量水样于1000 mL烧杯中, 用硝酸溶液(1.5.3)酸化至pH=2, 加0.5~2 mL溴水(2.3.1), 使水样呈黄色, 1分钟不褪色为准, 加入10 mL铁溶液(2.3.2), 在磁力搅拌下, 滴加氨水(2.3.3), 使pH>7, 产生沉淀后放置过夜。次日, 小心移去上清液, 沉淀液分数次移入离心管, 离心15~20分钟, 取出离心管, 用吸管吸去上层清液。加1 mL硝酸溶液(1.5.3)溶解沉淀, 并用去离子水洗涤烧杯, 最后稀释至10 mL, 混匀, 待测。

2.5.4 空白试样的制备

用去离子水代替试样, 采用与(2.5.3)试样的制备相同的步骤制备。

2.5.5 质量控制样的制备

用有证标准物质/标准样品代替试样, 采用与(2.5.3)试样的制备相同的步骤制备。

2.6 分析步骤

2.6.1 仪器调试和校准

2.6.1.1 参考仪器条件

同1.8.1.1。

2.6.1.2 校准曲线的绘制

分别移取0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、5.00mL铈标准使用液（1.5.8）于50mL容量瓶中，用硝酸溶液（1.5.2）定容至刻线，摇匀。标准系列浓度分别为0.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

分别移取10mL以上标准系列，于500mL容量瓶中，用去离子水稀释定容。按（2.5.3）试样的制备的步骤，制备工作曲线系列。

按照参考仪器条件（1.8.1.1），由低浓度到高浓度依次向石墨管内加入20 μL 工作曲线系列溶液，测定吸光度。以吸光度为纵坐标，以铈的浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，绘制校准曲线。

2.6.2 测定

按照与绘制校准曲线相同的条件测定试样的吸光度，依次向石墨管内加入20 μL 试料。

2.6.3 基体改进剂的使用

在向石墨管内加入试料时加入5 μL 硝酸钡（0.3%）/硝酸镁（0.2%）混合溶液(1.5.4)，若有氯离子干扰，再加5 μL 硝酸氨溶液（1.5.5）。

2.6.4 空白实验

在测定样品的同时，测定空白试样（2.5.4）。

2.7 结果计算和表示

2.7.1 结果计算

样品中铈的浓度 ρ_1 （ $\mu\text{g/L}$ ）按以下式计算：

$$\rho_1 = \frac{\rho_2 \times 10}{V}$$

式中： ρ_1 —样品中铈的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_2 —从铈校准曲线中查得试样中铈的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V —所取试样溶液的体积，mL；

10—试料浓缩后的体积，mL。

2.7.2 结果表示

样品单位为 $\mu\text{g/L}$ 。报告中，要指明测定的是可溶性铈还是总量铈。

2.8 精密度和准确度

2.8.1 精密度

六个实验室分别对浓度为0.20 $\mu\text{g/L}$ 、0.50 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 模拟地表水样品进行测定，实验室间相对标准偏差为：19.8%、6.70%、6.99%；重复性限 r 为：0.041 $\mu\text{g/L}$ 、0.084 $\mu\text{g/L}$ 、0.145 $\mu\text{g/L}$ ，再现性限 R 为：0.100 $\mu\text{g/L}$ 、0.116 $\mu\text{g/L}$ 、0.227 $\mu\text{g/L}$ 。

2.8.2 准确度

六家实验室对地表水样品进行加标分析测定，加标量分别为0.10 μg 、0.25 μg 、0.5 μg ，加标回收率分别为68.5%~113%、85.2%~101%、82.0%~101.1%；加标回收率最终值分别为：84.0% \pm 33.2、92.5% \pm 12.4、94.6% \pm 13.2。

六家实验室对含量为51.8 \pm 3 $\mu\text{g/L}$ 的有证标准物质进行测定，相对误差分别为-5.61~-1.42%，相对误差最终值为：-4.06% \pm 3.26。

2.9 质量保证和质量控制

同1.11。

2.10 废弃物的处理

同1.12。