



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 748-2015

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

(发布稿)

2015-06-23发布

2015-08-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物的处理.....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体安全健康，规范水中铊的测定方法，制定本标准。

本标准规定了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2015年6月23日批准。

本标准自2015年8月1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

警告 铊和铊盐有剧毒，铊的氧化物和氯化物有一定挥发性，整个实验过程必须在通风橱内进行。

1 适用范围

本标准规定了测定水中可溶性铊和总铊的石墨炉原子吸收分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中铊的测定。

当采用沉淀富集法，样品富集50倍时，方法检出限为0.03 μg/L，测定下限为0.14 μg/L。

当直接测定时，方法检出限为0.83 μg/L，测定下限为3.3 μg/L。

2 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。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水监测技术规范

HJ 677 水质 金属总量的消解 硝酸消解法

HJ 678 水质 金属总量的消解 微波消解法

3 方法原理

沉淀富集法：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，与铁溶液产生共沉淀。离心分离沉淀，再用硝酸溶液溶解沉淀，处理后的试样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。

直接法：经消解预处理的试样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。

4 干扰和消除

氯离子对铊有负干扰，加硝酸铵可有效地消除浓度低于1.2 g/L的氯离子干扰。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。

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，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 浓硝酸： ρ (HNO₃) =1.42 g/ml，优级纯。

5.2 硝酸溶液：1+99。

5.3 硝酸溶液：1+1。

5.4 溴水 (Br₂) 。

5.5 铁溶液 (Fe)： ρ = 4 mg/ml。

称取 14.28 g 硫酸铁[Fe₂(SO₄)₃]溶解于 1000 ml 水中。

5.6 氨水 (NH₃·H₂O)： ω = 28 %， ρ =0.907 g/ml (20℃) 。

5.7 氨水 (NH₃·H₂O) 溶液：1+9。

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

称取0.3 g 硝酸钯，加1 ml 浓硝酸 (5.1) 溶解。称取0.2 g 硝酸镁用水溶解。将两种溶液混合，用水定容至100 ml。

5.9 硝酸铵(NH₄NO₃)溶液： ω = 3 %。

称取3.0 g 硝酸铵溶于100 ml 水中。

5.10 铊标准贮备液： ρ (Tl)= 1000 mg/ L。

准确称取1.3 g (精确到0.1 mg) 经105 ℃ 左右干燥1小时的硝酸铊 (Tl NO₃，优级纯)，加50 ml 浓硝酸 (5.1) 溶解，用水稀释定容至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。标准贮备液可保存12个月，市售铊标准溶液依据生产商规定的保存时间。

5.11 铊标准中间液： ρ (Tl)= 50.0 mg/L。

移取5.00 ml 铊标准贮备液 (5.10) 于100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 (5.2) 稀释至刻度，摇匀。铊标准中间液可保存6个月。

5.12 铊标准使用液： ρ (Tl)= 1.00 mg/L。

移取2.00 ml 铊标准中间液 (5.11) 于100 ml 容量瓶中，用硝酸溶液 (5.2) 稀释至刻度，摇匀。铊标准使用液可保存6个月。

5.13 氙气：纯度不低于 99.99 %。

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。

6.1 石墨炉原子吸收分光光度仪。

- 6.2 铊空心阴极灯。
- 6.3 磁力搅拌机。
- 6.4 离心机，带 50-100 ml 离心管，最高转速：4000 rpm (转/分)。
- 6.5 微波消解装置或电热板。
- 6.6 聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶。
- 6.7 一般实验室常用仪器设备。

7 样品

7.1 样品的采集

参照 HJ/T 91 《地表水和污水监测技术规范》和 HJ/T 164 《地下水环境监测技术规范》相关规定进行水样的采集，样品采集量为 1L。

7.2 样品的保存

7.2.1 可溶性铊样品

样品采集后用 0.45 μm 滤膜过滤，弃去初始的滤液，将收集的滤液储存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶（6.6）中，每 100 ml 滤液加 1 ml 浓硝酸（5.1）酸化，于 14 天内测定。

7.2.2 总铊样品

样品采集后立即加 10 ml 浓硝酸（5.1）酸化，碱性样品可增加酸量。样品储存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶（6.6）中，于 14 天内测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 沉淀富集法

移取 500 ml 或适量水样于 1000 ml 烧杯中，用硝酸溶液（5.3）酸化至 $\text{pH}=2$ ，加 0.5~2 ml 溴水（5.4），使水样呈黄色，1 min 不褪色为准。加入 10 ml 铁溶液（5.5），在磁力搅拌下，滴加氨水（5.7），使 $\text{pH}>7$ ，待沉淀完全后，小心弃去上清液，沉淀物分数次移入离心管，离心 15~20 min，取出离心管，用吸管吸去上层清液。加 1 ml 浓硝酸（5.1）溶解沉淀，转移至 10 ml 比色管中，用水洗涤离心管，加入 2 ml 硝酸钡/硝酸镁混合溶液（5.8），若有氯离子干扰，再加 2 ml 硝酸铵溶液（5.9），最后用硝酸溶液（5.2）稀释定容至刻度，混匀，待测。

7.3.2 直接法

样品消解参照 HJ 677-2013 或 HJ 678-2013，加酸，置于微波炉内或电热板上消解，样品消解蒸发至约 5ml。冷却，过滤，加入 10ml 硝酸钡/硝酸镁混合溶液(5.8)，若有氯离子干扰，再加 10ml 硝酸铵溶液（5.9），最后用硝酸溶液（5.2）定容至 50ml。

7.3.3 空白试样

用水代替样品，按照试样的制备步骤制备铊空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器调试和校准

8.1.1 仪器参考条件

参考的仪器测定条件见表1。各实验室可根据仪器说明书选择最佳测定条件。

表 1 参考的仪器测定条件

测量元素	Tl
光源	铊空心阴极灯或特制短弧疝灯
灯电流 (mA)	7
波长 (nm)	276.8
通带宽度 (nm)	0.7
干燥温度/时间	80~120 °C / 30 s
灰化温度/时间	900 °C / 30 s
原子化温度/时间	1650 °C / 5 s
清除温度	2600 °C / 5 s
基体改进剂	Pd(NO ₃) ₂ /Mg(NO ₃) ₂ + NH ₄ NO ₃
进样体积 (μL)	20.0
背景扣除	氘灯扣背景和塞曼扣背景

8.1.2 校准曲线的绘制

8.1.2.1 沉淀富集法的工作曲线绘制

分别移取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、5.00 ml 铈标准使用液（5.12）于 50 ml 容量瓶中，用硝酸溶液（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 10 ml 以上标准系列，于 500 ml 容量瓶中，用水稀释定容。按（7.3.1）试样的制备步骤，制备工作曲线系列。

8.1.2.2 直接法标准曲线绘制

分别移取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、5.00 ml 铈标准使用液（5.12）于 50 ml 容量瓶中，加入 10 ml 硝酸钡/硝酸镁混合溶液(5.8)，及 10 ml 硝酸铵溶液（5.9），用硝酸溶液（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、100.0 $\mu\text{g/L}$ 。

按照选定的最佳仪器条件由低浓度到高浓度依次向石墨管内加入 20 μL 标准系列，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。

8.2 试样的测定

按照与绘制校准曲线相同的条件测定试样的吸光度。

8.3 空白实验

按照与绘制校准曲线相同的条件测定铈空白试样的吸光度，做空白试验。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中铈的浓度 ρ_1 ($\mu\text{g/L}$) 按下式计算：

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

式中： ρ_1 —样品中铈的浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

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

V —所取样品的体积，ml；

$V1$ —制备后试样的体积，ml。

9.2 结果表示

沉淀富集法的测定结果保留小数点后两位，直接法的测定结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对浓度为0.20 μg/L, 0.50 μg/L, 1.00 μg/L的模拟地表水样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为: 4.7%~11%, 2.6%~9.4%, 1.3%~9.8%; 实验室间相对标准偏差分别为: 19%, 6.7%, 7.0%; 重复性限r为: 0.038 μg/L, 0.084 μg/L, 0.15 μg/L; 再现性限R为: 0.10 μg/L, 0.12 μg/L, 0.23 μg/L。

6家实验室分别对浓度为36.0 μg/L 和87.0 μg/L 的废水样品进行测定, 实验室内相对标准偏差分别为: 0.85%~3.4%, 0.52%~2.4%; 实验室间相对标准偏差分别为: 4.4%, 5.2%; 重复性限r为: 2.2 μg/L, 3.4 μg/L; 再现性限R为: 4.9 μg/L, 13 μg/L。

10.2 准确度

6家实验室对地表水样品进行加标, 加标量分别为0.10 μg, 0.25 μg, 0.50 μg, 沉淀富集法的加标回收率分别为: 71%~113%, 85%~101%, 82%~101%; 沉淀富集法的加标回收率最终值分别为: 85%±32%, 93%±12%, 95%±13%。

6家实验室对浓度为51.8±3 μg/L 的有证标准物质用沉淀富集法进行测定, 相对误差为: -5.6%~-1.4%; 相对误差最终值为: -4.1%±3.3%。

6家实验室对浓度为36.0 μg/L 的废水样品进行加标, 加标量为2.5 μg, 直接法的加标回收率为84%~108%; 直接法的加标回收率最终值为: 96%±18%。

6家实验室对浓度为51.8±3 μg/L 的有证标准物质用直接法进行测定, 相对误差为: -2.3%~1.2%; 相对误差最终值为: -0.5%±3.1%。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品应做空白试验, 其测定结果低于方法检出限。

11.2 每批样品应做 10% 的平行样分析, 平行样的相对偏差应控制在 20% 以内。

11.3 每批样品应做 10% 的加标样分析, 加标回收率应控制在 70%-120%之间。

11.4 每批样品均应绘制校准曲线。通常情况下, 校准曲线的相关系数应达到 0.995 以上。每测 10 个样品要加测 1 个内控样或工作曲线中间浓度的标液, 测定结果的相对偏差应控制在 10% 以内, 否则应重新绘制校准曲线。

12 废物的处理

实验中产生的废液应集中收集在有盖的容器中, 并清楚地做好标记贴上标签, 如“有毒废液”, 委托有资质的单位进行处理。