

LEFC-2006 在水质铊监测中的应用研究

林海兰¹, 黄钟霆^{1*}, 陈阳², 余涛¹, 杨韵波², 毕军平¹, 刘沛¹

1. 湖南省生态环境监测中心, 国家环境保护重金属污染监测重点实验室, 湖南长沙 410019
2. 力合科技(湖南)股份有限公司, 湖南长沙 410205

摘要 铊作为剧毒的重金属元素, 具有较强的蓄积性、潜伏性和迁移性, 含铊矿床的开采及其工业三废的大量排放, 都可导致铊进入地表环境, 参与到土壤圈、水圈、大气圈、生物圈物质循环, 并逐步在土壤和水体中富集, 破坏生态环境, 最终会通过食物链危及人体健康。近年, 水质铊污染突发事件时有发生, 水环境铊的分析技术也成为铊分析技术研究的热点, 但多集中在实验室分析方法的改进方面, 水质铊在线监测分析方面的研究甚少。而实验室分析方法在运输、保存过程中难免有污染、损失等; 且在数据时效性上也导致了一定的滞后, 很难应用于水体铊的应急监测分析, 从而影响了污染事故的分析 and 处置, 成为处置污染事故的最大瓶颈。为了快速、准确响应水质铊现场监测, 开展的水质在线监测技术研究对水质铊元素监测具有重要的应用意义, 可以实现水体铊污染的监测与预警, 进而有效降低因环境铊污染引起的铊中毒的风险。建立了一种基于三电极方法原理的水质铊监测新技术。该方法所用仪器小型、便携、低成本, 不仅可用于铊污染事故应急现场监测, 还可以用于污染源监管、地表水风险预警自动监测。本文就仪器检出限、准确度、精密密度、方法比对、现场应用等各项性能指标进行了验证。实验表明, 该技术用于测定水质铊的方法检出限为 $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 与 ICP-MS 仪的检出限一致; 用于测定铊标准溶液的相对误差范围为 $-5.5\% \sim 2.9\%$; 测定实际水样的相对标准偏差范围为 $0.60\% \sim 6.2\%$; 其加标回收率达到 $101\% \sim 127\%$ 。当水样含量在 $0.08 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 该方法在现场应急监测比对中, 与实验室 ICP-MS 法具有可比性, 表明该技术具有很好的适用性。

关键词 水质; 铊监测; 新技术; 三电极; 自动

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3642-05

引言

铊是一种剧毒物质, 具有蓄积性, 为强烈的神经毒物。对人体的毒性作用主要表现为神经毒性, 可引起肾脏、肝脏等多脏器的功能损害, 其毒性远高于砷、汞、镉等。近年, 水质铊污染突发事件时有发生, 如 2010 年广东北江铊污染^[1]、2013 年广西贺江铊污染^[2]、2017 年嘉陵江铊浓度异常^[3]、2018 年绿江铊污染^[4], 等。在这些应急事故中, 基本都是结合实验室分析仪器进行水质铊监测, 整个过程耗时长, 导致应急事故中数据出具慢的重要因素。

目前, 水质中铊的检测方法主要是实验室分析方法, 包括分光光度法、火焰原子吸收法 (FAAS)、石墨炉原子吸收法 (GFAAS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)、电

感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 等^[5]。

由于水质中铊含量低等原因, 水质铊自动监测应用方面的研究比较少, 目前主要有两类仪器: 一类是利用溶出伏安法^[6]原理研制的便携式仪器, 该类仪器的检出限较高, 一般为 $0.05 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6], 最低测定下限为 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 无法满足地表水铊监测要求 (铊的限值为 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[7], 且该技术容易受电极状态影响, 需要定期对电极进行打磨、镀膜处理; 一类是近两年发展应用起来的 ICP-MS 车载仪^[8], 但是由于 ICP-MS 自动化监测的局限性, 且运行费用昂贵、对样品的要求高、不适用广泛布点监控等, 因此亟需研究确定一种检出限低、分析流程简单、运行成本低、适用于铊现场快速监测的技术方法。

LEFC-2006(T1) 针对现有市场需求, 以阳极溶出伏安法为基础, 对三电极进行改性, 实现环境水体中低浓度铊的快

收稿日期: 2021-09-15, 修订日期: 2022-03-23

基金项目: 国家环境保护重金属污染监测重点实验室开放基金项目 (SKLMHM202101) 湘江流域铊污染监测资助

作者简介: 林海兰, 女, 1985 年生, 湖南省生态环境监测中心, 国家环境保护重金属污染监测重点实验室高级工程师

e-mail: haierhailan@163.com * 通讯作者 e-mail: 13643860@qq.com

速、准确测量，该仪器还可用于在线自动监测，满足污染源监管、地表水风险预警监测等需求，为环境污染防治提供先进科学的技术依据，对于保障人类健康和生态安全具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

铊水质分析仪 (LEFC-2006(T1)，力合科技(湖南)股份有限公司)。

铊标准溶液 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，环境保护部标准样品所)，使用前稀释至 $10.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铊标准使用液；硝酸(优级纯)；超纯水；消解液(3%硝酸溶液)；催化剂(力合科技(湖南)股份有限公司)；离子强度调节剂(力合科技(湖南)股份有限公司)。

1.2 方法

以阳极溶出伏安法为基础，采用改性电子导体材料富集，加入离子强度调节剂，在一定条件下，使电子导体传感器对铊具有更好的选择性与精度，结合催化技术，从而降低检出限，达到水样中痕量铊定量分析的目的。

1.3 仪器

铊水质分析仪的基本组成单元如图 1 所示，主要包括试剂储存单元、进样/计量单元、前处理单元、分析及检测单元和控制单元。

1.4 样品测试

铊水质分析仪具备受控模式、周期模式(自动模式)、定点模式、手动模式(维护模式)。

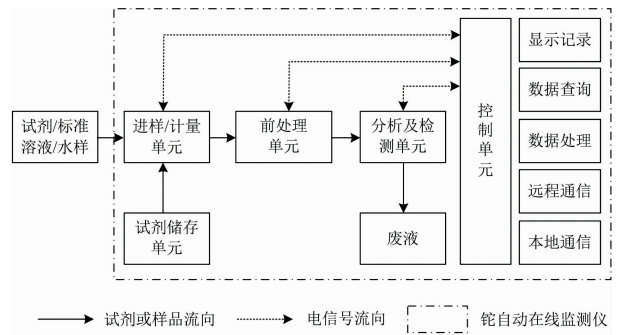


图 1 仪器基本结构组成图

Fig. 1 The basic structure diagram of instrument

受控模式：仪器运行受工控机或者外界指令触发才进入测试状态。

周期模式：按照设置的时间周期测试质控样品或者水样。

定点模式：根据设置的时间点，达到时间点后，仪器进入测试状态。

维护模式：一般用于仪器调试、人工干预测试。

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2020)^[9]附录 A 的要求，配制 $0.05 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铊溶液 7 份于样品管中，按照仪器测试条件上机测试。测定结果见表 1。

表 1 方法检出限测试结果 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 1 Results of test for detection limits ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

	1	2	3	4	5	6	7	平均值	SD	方法检出限	方法测定下限
测定值	0.052	0.053	0.048	0.046	0.044	0.046	0.049	0.048	0.003	0.02	0.08

从表 1 可以看出，铊水质分析仪的方法检出限为 $0.02 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，方法测定下限为 $0.08 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该仪器测定水质铊的检出限跟 ICP-MS 法^[10]测定铊的检出限一致，其灵敏度比一般的溶出伏安法高出至少 5 倍，满足地表水中铊的监测要求。

2.2 方法正确度

配制低、中、高浓度的铊标准溶液(平行 6 份)，按照仪器测试条件上机测试，结果见表 2。从表 2 可以看出，铊自动分析仪测定水质中铊的相对误差范围为 $-5.5\% \sim 2.9\%$ ，具有较好的正确度。

2.3 方法精密度

采用铊水质分析仪，分别对 3 个不同浓度的地表水和 4 个不同浓度的废水平行测试 6 次，结果见表 3。从表 3 可以看出，该仪器用于测定水质中铊的相对标准偏差范围为 $0.60\% \sim 6.2\%$ ，具有较好的精密度。

表 2 方法正确度测试数据 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 2 Accuracy results of thallium ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

平行号	标液 1	标液 2	标液 3
1	0.097	0.995	5.24
2	0.096	0.993	5.13
3	0.096	1.01	5.07
4	0.096	0.983	5.24
5	0.093	0.996	5.20
6	0.089	1.01	5.10
平均值	0.095	1.00	5.14
有证标准物质浓度	0.10	1.00	5.00
相对误差/%	-5.5	-0.17	2.9

2.4 样品加标回收率

实验选取 2 个地表水以及 1 个废水样品进行加标回收率测定，每个样品平行测定 6 次，结果见表 4。

表 3 方法精密度测试数据($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)Table 3 Precision results of thallium in actual samples ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

	地表水 1	地表水 2	地表水 3	废水 1	废水 2	废水 3	废水 4
1	0.26	0.061	0.035	136	21.0	19.4	1.38
2	0.24	0.065	0.032	134	21.1	18.7	1.41
3	0.22	0.064	0.032	134	22.2	18.7	1.40
4	0.26	0.061	0.032	135	20.5	18.4	1.42
5	0.24	0.064	0.033	134	20.6	18.4	1.47
6	0.25	0.062	0.036	136	20.8	20.7	1.46
平均值	0.25	0.063	0.033	135	21.0	19.1	1.42
SD	0.015	0.0017	0.0018	0.80	0.64	0.88	0.035
RSD/%	6.2	2.7	5.3	0.60	3.0	4.6	2.5

表 4 铊水质分析仪加标回收情况($n=6$)Table 4 Recoveries of thallium in actual samples ($n=6$)

水质类别	点位名称	测试结果	
地表水	3	原液测试值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.033
		加标测试值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.070 0.119
		加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.030 0.080
		加标回收率/%	123 108
地表水	4	原液测试值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.063
		加标测试值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.139 0.144
		加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.06 0.08
		加标回收率/%	127 101
废水	4	测试值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	1.42
		加标测试值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2.97
		加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	1.50
		加标回收率/%	103

从表 4 可以看出,采用铊水质分析仪测定水样铊的加标回收率范围为 101%~127%,均满足环境监测要求。

2.5 适用性比对分析

为了比较铊水质分析仪的方法适用性,将 LFEC-2006(TI)与实验室手工方法《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700—2014)^[10](ICP-MS 法)进行比对测试。本次实验共采集 3 个地表水和 4 个废水样品,分别采用 LFEC-2006(TI)水质分析仪和 ICP-MS 法对每个样品平行测定 6 次,测试结果统计如表 5 所示。

从表 5 可以看出,除了地表水 2 号点位(样品浓度低于方法测定下限)外,铊水质分析仪和 ICP-MS 法测定值的相对偏差均低于 10%,LFEC-2006(TI)可以满足地表水及废水的监测要求。

另外,2021 年某流域铊应急事故发生期间,LFEC-2006(TI)水质分析仪发挥了比较重要的作用。该仪器在现场获得的数据与实验室 ICP-MS 法获得的数据基本一致(除测定下限 $0.08 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下的地表水样品不参与比对外),具体见表 6。由此可见,铊水质分析仪现场出具的数据基本可靠,从而提高了应急事故中出具数据的及时性。

表 5 LFEC-2006(TI)与 ICP-MS 法精密度数据比对分析($n=6$)Table 5 Comparison and analysis of precision data between LFEC-2006(TI) and ICP-MS ($n=6$)

水质类型	样品点位	测试值	ICP-MS 法	LFEC-2006 (TI)	两个方法相对偏差
地表水	1	平均值	0.218	0.245	5.8
		SD	0.016	0.015	/
		RSD/%	7.5	6.2	/
	2	平均值	0.034	0.063	30
		SD	0.0006	0.0017	/
		RSD/%	1.9	2.7	/
废水	3	平均值	0.028	0.033	8.7
		SD	0.0000	0.0018	/
		RSD/%	0.00	5.3	/
	1	平均值	122	135	4.8
		SD	0.99	0.80	/
		RSD/%	0.81	0.60	/
2	平均值	18.9	21.0	5.3	
	SD	0.24	0.64	/	
	RSD/%	1.3	3.0	/	
3	平均值	18.7	19.1	0.85	
	SD	0.33	0.88	/	
	RSD/%	1.8	4.6	/	
4	平均值	1.27	1.42	5.6	
	SD	0.024	0.035	/	
	RSD/%	1.9	2.5	/	

表 6 铊水质分析仪与 ICP-MS 仪历次比对的数据($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)Table 6 Comparative data of thallium automatic analyzer and ICP-MS ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

序号	样品编号	ICP-MS 法	LFEC-2006 (TI)	相对误差/%
1	20210418-3#-8	0.06	<0.02	/
2	20210418-3#-9	0.07	<0.02	/
3	20210418-3#-10	0.06	<0.02	/
4	20210418-3#-11	0.06	<0.02	/
5	20210418-1#-8	0.88	0.795	-9.7
6	20210418-1#-9	0.82	0.799	-2.6
7	20210418-1#-10	1.09	1.18	8.0
8	20210418-1#-11	1.25	1.18	-5.6
9	20210418-17#-9	0.07	<0.02	/
10	20210820-1#-8	0.034	0.030	-12
11	20210820-1#-9	0.038	0.030	-21
12	20210820-2#-8	0.065	0.084	29
14	20210820-2#-9	0.068	0.076	12
15	20210820-3#-8	0.054	0.062	15
16	20210820-3#-9	0.055	0.058	5.5
17	20210820-4#-8	0.578	0.582	0.69
18	20210820-4#-9	0.562	0.535	-4.8
19	20210820-5#-8	2.05	2.22	8.3
20	20210820-5#-9	1.98	2.04	3.0

3 结 论

采用基于溶出伏安法改性的三电极方法原理自制的铊水质分析仪进行了水质中痕量铊的监测。结果表明,此方法具

有成本低、检出限低、准确度高,再加上仪器的可便携性和自动性,可用于铊突发污染事故现场应急监测、地表水和废水在线监测,为水污染事故的处置、污染源监管、地表水风险预警监测提供强有力的支撑。

References

- [1] CHEN Yong-heng, ZHANG Ping, WU Ying-juan, et al(陈永亨, 张平, 吴颖娟, 等). Journal of Guangzhou University • Natural Science Edition(广州大学学报·自然科学版), 2013, 12(4): 26.
- [2] ZHENG Ying-cong(郑颖聪). Science and Technology & Innovation(科技与创新), 2014, (20): 158.
- [3] ZHANG Hou-mei(张厚美). China Environment Supervision(中国环境监察), 2017, (6): 53.
- [4] YU Lei, LIU Li-bin, ZHU Rui-rui, et al(于磊, 刘荔彬, 朱瑞瑞, 等). Environmental and Development(环境与发展), 2020, (9): 138.
- [5] QI Jian-ying, LI Xiang-ping, LIU Juan, et al(齐剑英, 李祥平, 刘娟, 等). Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry(矿物岩石地球化学通报), 2008, 27(1): 81.
- [6] LIANG Yong-jin, DU Shao-xian, ZHANG Yin, et al(梁永津, 杜韶娴, 张荧, 等). Chemical Reagents(化学试剂), 2014, 36(8): 734.
- [7] The National Standard of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准). GB 3838—2002 Environmental Quality Standards for Surface Water(地表水环境质量标准).
- [8] MA Chao, KANG Xiao-feng, LÜ Tian-feng, et al(马超, 康晓风, 吕天峰, 等). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检测: 化学分测), 2020, 56(2): 232.
- [9] National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家环境保护标准). HJ 168—2020 Technical Guideline for the Development of Environmental Monitoring Analytical Method Standards(环境监测分析方法标准制修订技术导则). Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China(北京: 生态环境部), 2020.
- [10] National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家环境保护标准). HJ 700—2014 Water Quality-Determination of 65 Elements-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry(水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法). Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China(北京: 生态环境部), 2014.

Application of LEFC-2006 in Thallium Monitoring of Water Quality

LIN Hai-lan¹, HUANG Zhong-ting^{1*}, CHEN Yang², YU Tao¹, YANG Yun-bo², BI Jun-ping¹, LIU Pei¹

1. Hunan Province Environmental Monitoring Center, State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants, Changsha 410019, China
2. Lihe Technology (Hunan) Co., Ltd., Changsha 410205, China

Abstract Thallium, as a highly toxic heavy metal element, has strong accumulation, latency and mobility. The mining of thallium-containing deposits and the massive discharge of industrial three wastes can lead thallium to enter the surface environment, participate in the material cycle of the soil sphere, hydrosphere, atmosphere and biosphere, gradually enrich soil and water, and destroy the ecological environment. It will eventually endanger human health through the food chain. In recent years, thallium pollution emergencies in water quality have occurred from time to time. The analysis technology of thallium in the water environment has also become the research hotspot of thallium analysis technology. However, most of them focus on improving laboratory analysis methods, and there is little research on on-site monitoring of thallium in water quality. However, the laboratory analysis methods inevitably have pollution and loss in the process of transportation and preservation; It also leads to a certain lag in data timeliness, which is difficult to be applied to the emergency monitoring of thallium in water, which affects the analysis and disposal of pollution accidents and becomes the biggest bottleneck in the disposal of pollution accidents. In order to quickly and accurately respond to the on-site monitoring of thallium in water quality, the research on on-line monitoring technology in water quality has important application significance for thallium monitoring, which can realize the monitoring and early warning of thallium pollution in water and effectively reduce the risk of thallium poisoning caused by thallium pollution. A new monitoring technique of thallium in water quality based on the principle of the three electrode method is established in this paper. The instrument used in this method is small, portable and low-cost. It can be used not only for on-site monitoring of

thallium pollution accidents but also for monitoring pollution sources and surface water risk. In this paper, the detection limit, accuracy, precision, method comparison and field application of the instrument are verified. The experimental results show that the detection limit of the method for the determination of thallium in water is $0.02 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, which is consistent with the detection limit of the ICP-MS instrument; The relative error range of thallium standard solution is $-5.5\% \sim 2.9\%$, and the range of relative standard deviation is $0.60\% \sim 6.2\%$, and the recovery of standard addition is $101\% \sim 127\%$. When the water sample content is above $0.08 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, the method is comparable with laboratory ICP-MS in the field emergency monitoring and comparison, which shows that the technique is very applicable.

Keywords Water quality; Thallium monitoring; New technology; Three electrodes; Automatic

(Received Sep. 15, 2021; accepted Mar. 23, 2022)

* Corresponding author