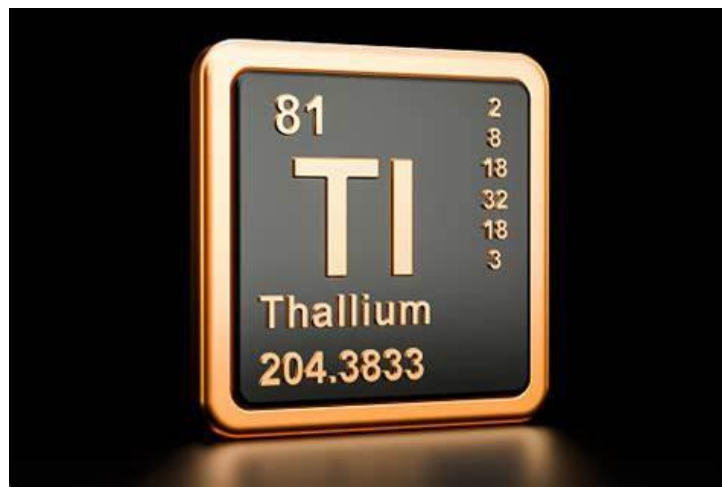


如何检测“完美毒药”？火焰原子荧光让“铊”无处遁形

原子序数为 81 的铊 (Thallium, Tl), 在自然环境中含量很低, 最近却频繁出现在环境标准和国家标准中, 检出限要求均非常苛刻, 前处理相当复杂, 为不少检测人员带来了难题。近日, 某企业推出测铊新方法, 不仅可以轻松达到标准所需灵敏度和检出限要求, 而且测试速度快, 前处理简单, 使用成本超便宜。日前, 分析测试百科网来到北京金索坤, 让我们一起来看看这个神奇的方法吧.....



铊：缔造天下奇案的“完美毒药”

如果说, 古人用砒霜 (砷中毒) 杀人于无形; 那么, 无色无味的铊, 就是现代人最厉害的“完美毒药”, 所涉案件均为高科技犯罪。

1994 年, 扑朔迷离的朱令案, 最终被鉴定是铊中毒。朱令至今五官扭曲, 几近失明, 智力下降, 自己的生活根本无法自理。

接下来还有 1997 年北大投毒案, 2007 年中国矿业大学投毒案; 2011 年女化学家李天乐投毒杀夫案; 2018 年留学生杨宇楷投毒案。

除了故意投毒, 还有铊造成的环境污染事件, 2002 年山东章丘、2008 年武汉、2010 年河南商丘和四川成都相继发生“铊”中毒事件; 前段时间还出现了 1 岁女孩意外“铊中毒”, 急需普鲁士蓝救治的事件。

和沉积在人体内里的镉或汞不一样, “铊”在人体内伪装成钾离子, 取代位于身体各个部位的钾元素, 进入各种组织、器官进行肆意破坏。铊对人体的毒性超过了铅和汞, 近似于砷, 是人体非必需微量元素, 可通过饮水、食物、呼

吸而进入人体并富集起来，铊的化合物具有诱变性、致癌性和致畸性，导致食道癌、肝癌、大肠癌等多种疾病的发生，使人类健康受到极大的威胁。

铊的测定难题

“铊”虽是稀有化学物质，却存在于我们生活中的众多角落，普通的技术难以检测。在水质和土壤专业检测报告中，就可发现“铊”元素等有害物质，尤其在污染严重的地域，严重损害了当地居民的身体健康。

2021年11月中共中央、国务院开展涉铊企业排查整治行动，计划于2025年，全国重金属污染物排放量同比2020年下降5%。

2022年3月，生态环境部发布的《关于进一步加强重金属污染防控的意见》中明确指出：要强化重金属污染监控预警，重点防控的重金属污染物包括铅、汞、镉、铬、砷、铊和锑，特别增加了铊和锑。文件中还提出了四项管控的措施。

近年来国家和各部委员颁布了一系列检测铊的标准，测定的限量要求越来越低，比如新版GB 5749-2022生活饮用水卫生标准，铊的限量低至0.1 μg/L。而目前的测量方法标准有如下几项：

我国现在使用的铊测定方法标准

标准	测定下限，检出限测定 下限 (μg/L)	使用仪器方法
GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法 金属指标	0.01 (富集 50 倍进样)	石墨炉原子吸收
	4040	ICP-MS
HJ 748-2015 水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法	0.14 0.030.14 (沉淀富集法)	石墨炉原子吸收
	3.30 0.833.30 (直接测定法)	
HJ 700-2014 水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法	0.020.08	ICP-MS
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	0.4 0.10.4 mg/kg	石墨炉原子吸收

当前的标准测定方法主要用石墨炉原子吸收和 ICP-MS，但存在的问题是：

由于铊在水里的含量太低，用氢氧化铁富集沉淀的方法费时费力，重复性和富集效果也不理想，干扰元素也比较多。如果火焰原子吸收，灵敏度不够；如果用 ICP-MS，一是仪器采购成本高，二是使用氩气的成本也很高。

解决铊的测定难题

“以前地质系统开发过火焰原子荧光（FAFS）测试金（Au）的方法，我们就尝试，是否可应用于铊的检测。”金索坤的高树林总经理说，“我们查阅了大量的元素性质的资料，觉得理论可行。因此我们委托相关单位设计了高强度的光源，结合原有的泡沫富集法，用火焰原子荧光测定铊，取得了很好的效果。”

目前，该方法的仪器检出限可达 0.4 ppb，如果对水样进行 20 倍富集，即可达到 0.05 ppb 的**检出限 测定下限测定下限**，超出标准 0.1 $\mu\text{g/L}$ （0.1 ppb）的要求。而对土壤样品，可以轻松达到 0.1 ppm，超出标准 0.4 mg/kg（0.4 ppb）的要求。

“如果将光源强度进一步提高，FAFS 可以达到 0.1 ppb 检出限。”高树林表示。

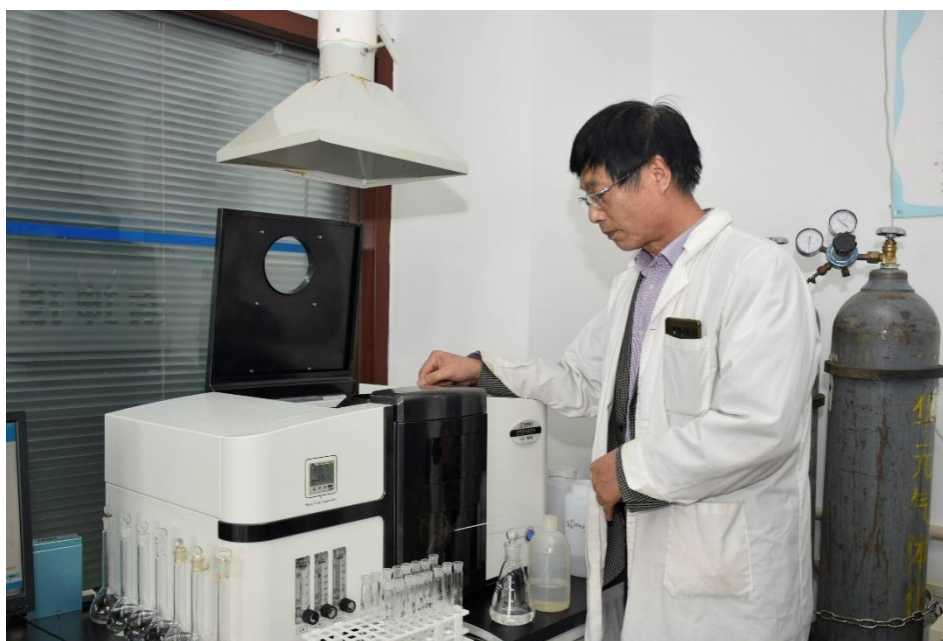
在富集时，采用类似于 Au 检测的泡沫富集法，采用特殊材质的泡沫投入待测液吸附富集，再转移后洗脱浓缩定容，即可轻松达到富集效果。



左图：装有样本水样的锥形瓶，右图：用于吸附的泡沫

总结来看，该方法 FAAS 与其它方法（石墨炉原子吸收 GAAS、ICP-MS）的对比如下表。

方法	前处理	仪器成本	使用成本	重现性	检测速度
FAAS	简单	低	使用丙烷气，耗材少	好	3-4 秒/样
GAAS	繁琐	中	石墨管消耗	不佳	1 分钟/样
ICP-MS	繁琐	高	氩气使用成本高	好	3-4 秒/样



SK—典越火焰原子荧光光谱仪检测样品

标样编号	标样值 $\mu\text{g/g}$	测试结果 $\mu\text{g/g}$
GSD-20	0.31 \pm 0.07	0.31
		0.30
GSS-20	0.37 \pm 0.04	0.36
		0.37
GSD-7a	0.45 \pm 0.07	0.44
		0.43
GSS-26	0.57 \pm 0.03	0.58
		0.56
GSS-25	0.59 \pm 0.06	0.58
		0.57
GSD-19	0.77 \pm 0.07	0.79
		0.78
GSD-16	0.83 \pm 0.08	0.83

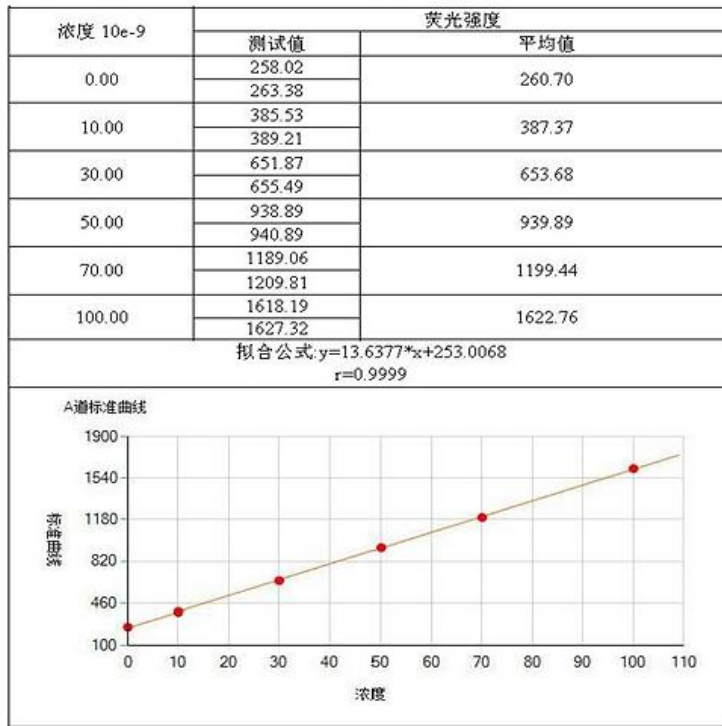
		0.84
GSS-1	1.0±0.2	1.00
		0.98
GSD-8a	1.60±0.16	1.60 <u>1.60</u>
		1.60 <u>1.60</u>
GSD-11	2.9±0.4	2.80

水中铊元素测试：优秀的检出限和重现性

测试报告

文件名:
测试元素: 铊(Tl)
灯电流: 80 mA

检测日期: 2022/4/12 14:03:57
积分时间: 5 s
负高压: 380 V

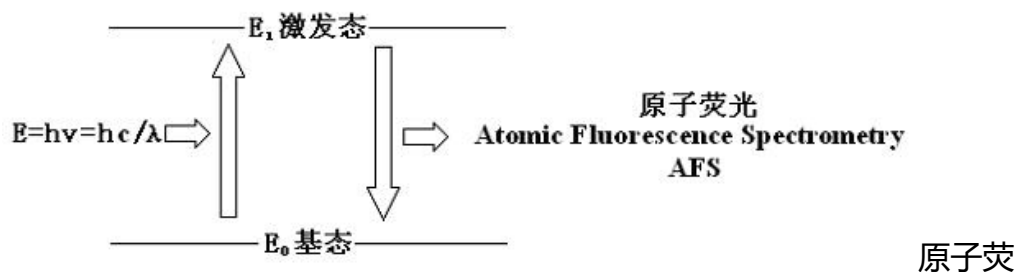


水中铊元素测试：定量标准曲线和重现性

低耗高效，火焰原子荧光具有独特魅力

火焰原子荧光光谱仪（FAFS）是定量分析多种元素的光谱分析仪器，它利用原子荧光的原理进行元素的定量分析。基态原子（一般为蒸气态）吸收特定频率的辐射被激发至高能态，激发态的原子不稳定，在返回基态的过程中以光辐射的形式发射出特征波长的荧光，荧光强度与溶液浓度成正比（即与样品中所测元素的含量成正比），通过测定荧光强度，即可得到相应的元素含量。由

于所使用的特制光源（空心阴极灯）只将特定元素激发到高能级，而其它元素无荧光信号产生，对测定无干扰，从而保证了测定结果的准确度。



光光谱原理图

火焰原子荧光光谱仪突破了氢化物发生法-原子荧光光谱仪原理上的限制，实现了 Au、Cu、Ag、Zn、Cr、Co、Ni、Pb、Cd、Fe、In、Mn、Hg、Te、Tl 等 15 种元素分析，特别是在测试痕量金、镉两种元素，其检出能力已经超过 ICP-MS 等质谱类仪器。

助力标准建设，让人民吃上放心粮食

为进一步推广火焰原子荧光的应用，金索坤与多加单位协同制订相关了多项检测标准。例如：金索坤携手国家地质实验测试中心、河北省地质实验测试中心等单位共同拟定了《区域地球化学勘查样品分析方法第 35 部分：金量测定 泡沫塑料富集-火焰原子荧光光谱法》行业标准。2018 年，在中国分析测试协会领导下，金索坤联合国家粮食局科学院等单位共同起草了《谷物中镉的测定 稀酸提取 火焰原子荧光光谱法》CAIA 团体标准。2021 年与河北省地质实验中心等单位在中国分析测试协会领导下，共同制订了《土壤 镉的测定 火焰原子荧光光谱法》CAIA 团体标准。

火焰原子荧光受到非洲用户青睐

原子荧光迄今涉及的国内各项标准近 200 项，在我国的地矿、食品、环保等行业广泛应用。除了在国内使用，中国在非洲苏丹、埃塞俄比亚、刚果金、利比亚等国家援助建设的贵金属元素检测实验室也配备了国产 AFS。在 2021 年援建非洲的地勘实验室验收时，摩洛哥地质实验团队使用某知名品牌 ICP-MS 与金索坤火焰-原子荧光光谱（FAFS）进行比对，金索坤的仪器无论在检测精度还

是重复性、检测速度方面，均超过对手，获得了该团队的一致好评。

金索坤：对中国原子荧光的杰出贡献

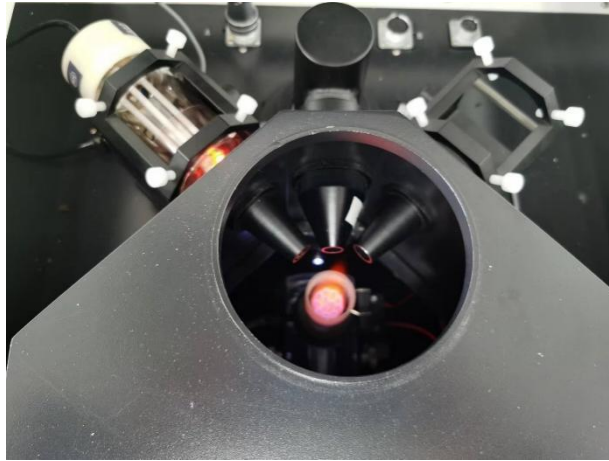
众所周知，原子荧光光度计是为数不多的、中国掌握自主知识产权的科学仪器，被国家重点支持和推广。金索坤对中国原子荧光事业的发展做出了杰出的贡献。



金索坤对原子荧光的贡献和特色技术

西北有色地质研究所的郭小伟是“中国原子荧光之父”，1978年前后，研发了氢化物发生的原子荧光技术，后研制了溴化物无极放电灯，800系列氢化物发生原子荧光仪器，并开发专用测Cd测Zn试剂将AFS测定元素增至11个。

在最早的氢化物原子荧光基础上，为了解决地质行业快速测定贵金属的难题，金索坤又开发了小火焰原子荧光（FAFS），不用氢化物发生，而应用高能量的单色元素灯，直接激发Au、Ag等元素，该技术应用专利的蜂窝状小火焰技术，仅需使用价格极其低廉的丙烷气体，即可实现Au、Ag等元素的检测，在开发FAFS的同时，研发出特色的泡沫吸附富集方法。



火焰原子荧光中的小火焰

应用 FAFS，金索坤还开发了测 Au 仪，FAFS 直接测 Cd 法。**SK-880 火焰原子荧光光谱仪**获得 2017 年的 BCEIA 金奖，以及中国仪器仪表学会分析仪器分会的首创性成果鉴定。“火焰法与氢化法联用原子荧光光谱仪”研制项目先后被北京企业评价协会评为“科技创新成果一等奖”，被中国有色金属协会专家鉴定为国际先进水平从而获得“科技发明二等奖”；该项目是国家地质调查局科研经费支持的重点示范应用项目。

早期为解决 FIA 与 AFS 联用中的采样管路记忆效应，金索坤研制出断续流动的设计；此后又研制出连续流动的原子荧光(专利 ZL 2006 1 0113008.4)。近年来，液相色谱-原子荧光联用仪成功地用于 As、Hg 等元素形态分析，金索坤的原子荧光的主机无需改造，即可与各品牌液相色谱联用，实现砷汞元素形态分析，适应各新推出的 LC-AFS 联用、形态分析标准。这意味着，原来有液相色谱的实验室，只需添置一台金索坤的原子荧光，即可进行 LC-AFS 联用的形态分析。

如果说原子荧光具有三种类型：氢化物发生原子荧光，火焰原子荧光，液相色谱-原子荧光联用系统。那么，金索坤是唯一一家同时拥有三项技术的公司。

如果说，原子荧光曾有断续流动、连续流动的设计，那么金索坤在历史上均做出了杰出的贡献。

期待未来，将原子荧光推广世界

谈到未来对原子荧光光谱仪的发展与期望，高树林认为，原子荧光是为数不多得到国际认可、具有中国自主知识产权的仪器，历经 30 多年的发展，在我国已经得到很好普及和推广，已经成为实验室常见的分析仪器。期望不远的将

来，金索坤能将中国原创的原子荧光仪向全世界推广，最终能与质谱互掰手腕，成为发达国家实验室常规分析仪器。