

# 地表水中 Tl(I) 的光致化学氧化

李德先<sup>1,2</sup>, 高振敏<sup>1</sup>, 朱咏焯<sup>1</sup>, 郁云妹<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室, 贵阳, 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京, 100039; E-mail: dexianli@sina.com)

**摘要:** 铊的价态影响铊的毒性以及铊的迁移特性, 本工作研究了光照对 Tl(I) 的氧化作用. 结果表明, pH 值低, 光照强度大以及 UVB 和 UVC 区有利于 Tl(I) 的氧化. pH=2 时, 汞弧灯照射 10 min 后, 原溶液中所剩的 Tl(I) 不到 1%; 而 pH=9 时, 光照 1 h 后溶液中的 Tl(I) 还剩 83%; 汞弧灯照射 5 min 后, 灯-液距离为 20cm 的实验, 溶液中 Tl(I) 仅剩 4%, 而灯-液距离为 36cm 时, 溶液中的 Tl(I) 还剩 50% 左右; 经滤光后的汞弧灯照射后, 溶液中所剩的 Tl(I) 还剩 90% 左右, 而未经滤光的汞弧灯照射后, 溶液中所剩的 Tl(I) 不足 1%; 微生物作用在本实验条件下, 相对于光氧化作用并不明显, 除去微生物和未除去微生物的水样, 经日光照射后, 所剩的 Tl(I) 均为 70% 左右.

**关键词:** 光氧化; Tl(I); pH 值; 光照强度; 光波长

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)06-0044-05

## Photoxidation Reaction of Tl(I) in Surface Water

LI De-xian<sup>1,2</sup>, GAO Zhen-min<sup>1</sup>, ZHU Yong-xuan<sup>1</sup>, YU Yun-mei<sup>1</sup>

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract:** The valence state of thallium affecting its toxicity, distribution and mobility, photoxidation reaction of Tl(I) was studied under the radiation from high-pressure arc mercury light or solar light. The results show that the low pH, the strong light intensity and UVB and UVC region are in favor of the photoxidation of Tl(I). In the case of pH=2, only less than 1% Tl(I) remained in the solution after 10 min of irradiation, while pH=9, with about 83% Tl(I) in the solution after 1 h of irradiation. After 5 min of irradiation, if the distance between the light source and the surface of solution is 20cm, just 4% Tl(I) remained in the solution, while the distance is 36 cm, still remained about 50%. 90% Tl(I) remained in filtered light, while less than 1% Tl(I) still remained in non-filtered light. The microorganic effect is not obvious comparing with photoxidation effect in this experiment, the remained Tl(I) in excluding microorganic and microorganic experiment are all about 70%.

**Key words:** photoxidation; Tl(I); pH; light intensity; light wavelength

铊是一种剧毒元素, 其毒性大于 Hg、Cd、Pb、Zn 和 Cu, 仅次于甲基汞<sup>[1]</sup>. 在天然水体中铊的浓度非常低, 如地下水中为 1~550 ng/L, 湖水中为 1~410 ng/L, 河水中为 13~1350 ng/L, 海水中为 10~20 ng/L<sup>[2]</sup>. 但人为活动却可以大大增加天然水体中铊的浓度, 如我国贵州省兴仁县滥木厂汞铊矿区, 水体中铊含量平均为 340 μg/L, 高出背景值 4 个数量级, 在采矿的坑道水中铊含量竟达到 13~1100 μg/L<sup>[3]</sup>. 由于多年矿产资源的开发, 60~70 年代, 该地区曾发生过大约 1000 人的地方性铊中毒事件<sup>[4]</sup>. 铊主要通过含铊矿物的矿石加工(如铅、锌矿石冶炼)、煤的燃烧以及硫酸厂的硫铁矿灰渣等途径对环境造成不同程度的污染, 这方面的工作也成为目前国内的一个研究热点<sup>[5,6]</sup>. 但对于地表水体中铊的价态变化还缺乏深入细致的研究.

铊的价态(主要为 Tl<sup>+</sup> 和 Tl<sup>3+</sup>) 直接影响铊在地表水中的迁移转化. Tl<sup>+</sup> 的活动性较强, 而 Tl<sup>3+</sup> 在

水溶液中则主要以 Tl(OH)<sub>3</sub> 的形式存在, 其溶度积为  $1 \times 10^{-45.2}$ , 是金属氢氧化物中最低的<sup>[7]</sup>, 容易形成沉淀或被吸附. Tl<sup>3+</sup>/Tl<sup>+</sup> 电对的标准氧化还原电位为 1.28 V, Tl<sup>+</sup> 只有在较强的氧化剂(如溴水或 MnO<sub>2</sub> 等)作用下才能被氧化成 Tl<sup>3+</sup>, 所以对于无强氧化剂存在的天然水来说, 一般认为只有一价铊存在. 但研究表明, 海水中约有 80% 的铊是以 Tl(III) 的形式存在的<sup>[8]</sup>. Lin 和 Nriagu<sup>[2,9]</sup> 对美国五大湖水及其入流河水的研究也发现, Tl(III) 大约占整个溶液相的 43%~73%, 并认为大部分 Tl(III) 以胶体形式存在. 天然水中存在的 Tl(III), 除极少数可能直接由外界带入外, Tl(I) 的氧化有可能是 Tl(III) 的重要来源. 研究表明<sup>[10]</sup> 光辐照能使水体中的物种氧

收稿日期: 2003-12-28; 修订日期: 2004-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(40373041)

作者简介: 李德先(1969~), 女, 博士生, 工程师, 主要从事污染化学环境过程的研究.

化或生成强氧化性的物种如 OH 自由基、 $H_2O_2$  等,因此认为  $Ti( I )$  的光化学氧化作用很可能是生成  $Ti( III )$  的一个重要途径之一.本研究的目的是通过实验对水溶液中  $Ti( I )$  的光化学氧化作用进行探讨,为铈的环境治理提供重要的理论依据.

实验结果表明,无论是汞弧灯辐照还是日光辐照都能够使水溶液中的  $Ti( I )$  转化为  $Ti( III )$  .

## 1 实验方法

### 1.1 仪器与试剂

岛津 RF-540 型荧光分光光度计; Orion 868 型 pH 计; 设有圆筒形通风外罩的 125 W 直管形高压汞弧灯(上海亚明灯泡厂生产); 78-1 型磁力搅拌器.

贮备溶液:用分析纯  $TiNO_3$  和  $TiCl$  作为实验试剂,配制浓度为  $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  的  $TiNO_3$  和  $TiCl$  溶液作为贮备溶液,用铝箔包裹保存.实验用溶液由贮备溶液稀释而得.除 NaCl 介质光照实验使用  $TiCl$  溶液外,其余实验均使用  $TiNO_3$  溶液.

### 1.2 实验过程

实验采用高压汞弧灯和日光 2 种照射方式,实验溶液中加入  $TiNO_3$  或  $TiCl$  使铈的浓度为  $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ .溶液置于敞口烧杯中,汞弧灯下照射,利用自然通风来防止汞弧灯热量对试样的影响,同时用磁搅拌器搅拌溶液,定时取样,避光保存至测定.除测试光照强度对  $Ti( I )$  光氧化作用的实验外,其余实验中汞弧灯与溶液液面的距离保持 40cm (实验装置图如图 1).实验在  $25 \sim 27 \text{ }^\circ\text{C}$  的室温下进行,实验溶液未经除氧处理,汞弧灯照射前后溶液温度变化小于  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ .日光照射的实验过程与汞弧灯照射实验类似,主要在 11:00 ~ 16:00 阳光较强时段进行.对贵阳市郊红枫湖水进行了同样的实验.

### 1.3 检测方法

目前铈的价态测试方法较多,如 Chelex-100 树脂分离方法<sup>[9]</sup>,电化学方法<sup>[11,12]</sup>等.  $Ti^+$  是少数几种在紫外光激发下能发射荧光的无机离子之一,而  $Ti^{3+}$  不能产生荧光,因此本实验采用荧光分光光度法直接检测  $Ti^+$ <sup>[13,14]</sup>,激发波长为 227nm,发射波长为 419nm.荧光强度与  $Ti( I )$  浓度之间呈良好的正比关系(其中 2 组数据如图 2).但  $Ti^+$  的荧光强度受 pH 值、 $Cl^-$  浓度等条件的影响,不同溶液介质中的荧光值有所差异,因此每个实验均采用荧光强度相对变化,即光照前后(或光照过程中)荧光值的变化率来表示,根据实验溶液光照前后荧光强度的变

化率来估算  $Ti( I )$  被氧化的程度.未加入铈的溶液荧光值很低,作为空白扣除.为了证实  $Ti( I )$  减少的同时生成了  $Ti( III )$ ,对  $Ti( III )$  的存在也进行了验证.

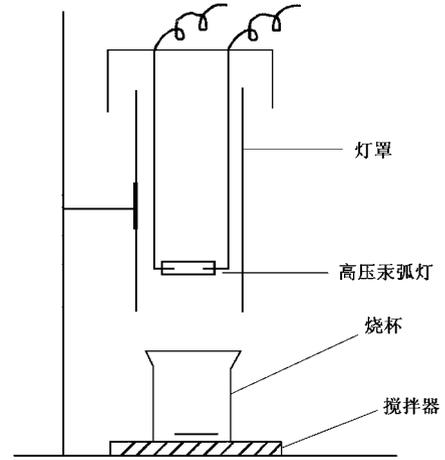


图 1 光氧化实验装置

Fig. 1 The installation diagram of the photooxidation experiment

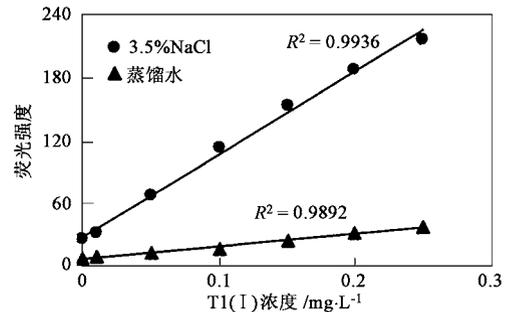


图 2 荧光强度与  $Ti( I )$  浓度关系

Fig. 2 The relation between fluorescence intensity and  $Ti( I )$  concentration

## 2 实验结果

### 2.1 光氧化产物的验证

使用高浓度 ( $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) 的  $TiNO_3$  溶液,汞弧灯下照射 1h 后,无色溶液中出现褐黄色混浊,且随着照射时间的增加而增多,静置后有褐黄色沉淀析出.将沉淀滤出并溶解于盐酸,用罗丹明 B 显色,苯萃取<sup>[15]</sup>,苯层显紫红色;乙基紫显色,乙酸异戊酯萃取<sup>[16]</sup>,有机层呈蓝色,证明有  $Ti( III )$  生成.用上述方法检验汞灯照射后相同浓度的  $TiCl$  水溶液,可以检验出同样的结果,但是  $TiCl$  溶液照射后不产生混浊和沉淀,可能是  $Ti( III )$  的氯络合物比较稳定,不易水解的缘故.而用未经照射的溶液进行同样的检验,未检出  $Ti( III )$ ,因此可以确定光照产

物确实为  $Tl(III)$ 。

### 2.2 pH 值对 $Tl(I)$ 的光氧化反应的影响

模拟海水的盐度配制 3.5% NaCl 溶液,加入  $TlCl$  使铊的浓度为  $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。在不同的 pH 值条件下(用 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 值),汞弧灯照射的实验结果表明(图 3), $Tl(I)$  的氧化速率随溶液的 pH 值增加而减小。pH=2 时,10 min 内几乎所有的  $Tl(I)$  都被氧化;pH=5 时,反应 1 h 后还有 21.2% 的  $Tl(I)$ ;而 pH=9 的溶液中,反应则更慢,1h 后还剩大约 83% 的  $Tl(I)$ 。日光照射实验也得出了类似的结果,实验溶液连续暴晒 5 h[室外温度为 28~30℃,晴天多云天气,实验地点为贵阳市区( $N26^{\circ}34'25''$ , $E106^{\circ}43'26''$ )],不同介质(水介质和 3.5% NaCl 介质)的酸性(pH=2)、中性溶液的日光照射实验结果表明(图 4),酸性溶液经日光照射后溶液中的  $Tl(I)$  迅速下降,5 h 后仅剩 2.8%;中性溶液照射同样时间后只略有下降,所剩的  $Tl(I)$  为 72.3%;在含 3.5% NaCl 的酸性溶液中, $Tl(I)$  则下降得更快,5 h 后只剩下不到 1%。由此可见,溶液的 pH 值可以影响  $Tl^{+}$  的光氧化速率,酸性条件更有利于  $Tl(I)$  的氧化。

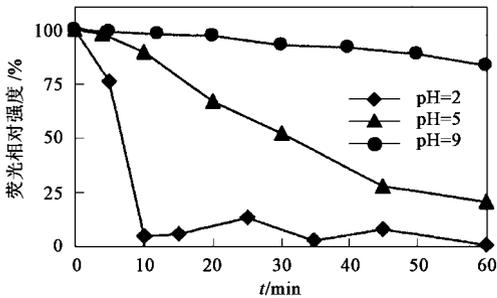


图 3 不同 pH 值条件下  $Tl(I)$  的光氧化特征

Fig.3 The photoxidation character in different pH solution

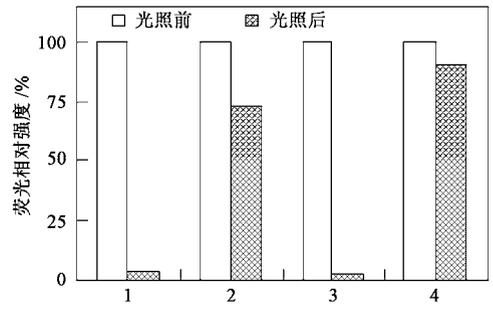
### 2.3 光照强度对 $Tl(I)$ 氧化反应的影响

调整汞弧灯与液面的垂直距离来控制光照强度,距离越大,光强度越弱,反之,光强度越强。3.5% NaCl 介质中,光照强度对  $Tl(I)$  光氧化反应的实验结果表明(图 5),光照强度强的(灯-液距离 20cm)的光照实验中,光照 5 min 之后  $Tl(I)$  仅剩 4% 左右,而在光照强度相对较弱(灯-液距离 36cm)的光照实验中, $Tl(I)$  降到 5% 左右需要照射 15 min。说明光照强度越大越有利于  $Tl(I)$  的氧化。

### 2.4 光源波长对 $Tl(I)$ 光氧化反应的影响

用 3 mm 厚平板窗玻璃片作为滤光片,同一条件下对含  $Tl(I)$  的 3.5% NaCl 溶液做滤光与不滤光的汞弧灯照射对比实验。结果表明(图 6),滤光后的

溶液光照 5 min 之后,溶液中的  $Tl(I)$  仍保留 90% 左右,而没有滤光的溶液则只剩下不到 1%。本实验所用的高压汞弧灯在紫外 A 区(UVA 区)以 366 nm 为中心的紫外波段辐射能量最强,在紫外 B 区(UVB 区)以 313 nm 为中心的波段也有较强辐射,而玻璃片经测试对 UVA 段仍有较高透过率而对 UVB 段和 UVC 段几乎不能透过(图 7),说明本实验中 UVB 段和 UVC 段紫外光对  $Tl(I)$  的光氧化起着主要作用。而太阳光中紫外光只占 7% 左右,因此,在相同介质条件下,日光照射对  $Tl(I)$  的光氧化作用比汞弧灯照射作用要弱得多。



1,2. 分别为水介质酸、中性条件;3,4. 分别为 NaCl 介质酸、中性条件

1,2. acid and neutral water medium, respectively

3,4. acid and neutral NaCl medium, respectively

图 4 日光暴晒 5h  $Tl(I)$  光氧化特征

Fig.4 The photoxidation character in direct sunlight for 5 hours

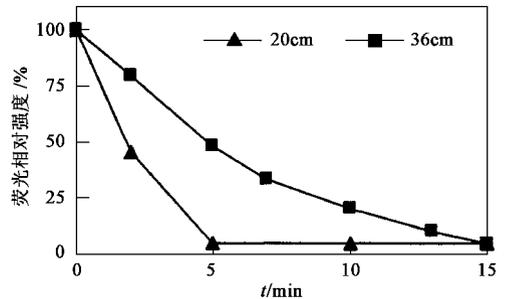


图 5 光照强度对  $Tl(I)$  的光氧化作用的影响

Fig.5 Effect on  $Tl(I)$  photoxidation by light intensity

### 2.5 生物对 $Tl(I)$ 的光氧化反应的影响

为认识生物对  $Tl(I)$  的光氧化作用的影响,对贵阳市郊红枫湖水(水质为  $Ca^{2+}$ - $Mg^{2+}$ - $HCO_3^-$ - $SO_4^{2-}$  型, TDS 245 mg/L, DOC 2.6 mg/L)进行如下处理:分别用 0.7μm 滤膜、0.22μm 滤膜过滤,高温消毒并用 0.22μm 滤膜过滤,以消除不同程度的微生物影响。3 组试样分别加入  $TlNO_3$ ,使  $Tl(I)$  的浓度为  $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ,之后分别用汞弧灯和日光进行照射,实验结果表明(图 8),经过不同处理过的试样在日光照射下,溶液中所剩  $Tl(I)$  均为 70% 左右,

而汞弧灯对处理过的试样照射则可以加速  $Tl(I)$  的氧化.说明经过不同处理过的试样,在不同的光源照射下,均可使  $Tl(I)$  氧化,微生物作用相对于光氧化作用并不明显.

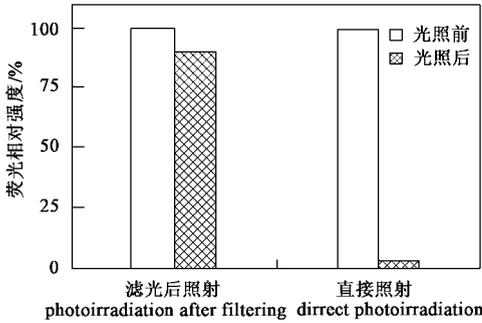


图 6 波长对  $Tl(I)$  光氧化作用的影响

Fig. 6 Effect on  $Tl(I)$  photooxidation by wavelength of the light source

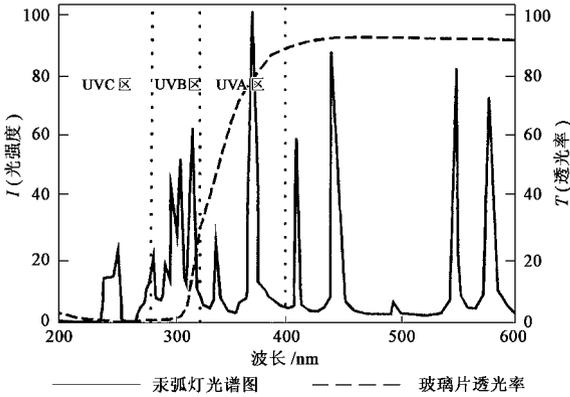


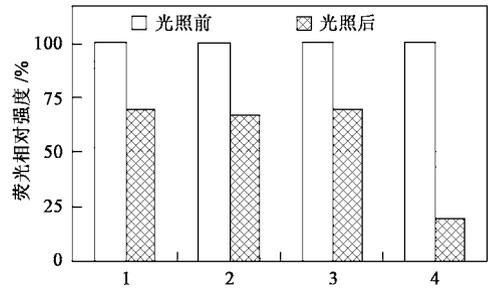
图 7 汞弧灯光谱图与玻璃片透光率比较

Fig. 7 The comparison diagram between the mercury arc light spectrogram and the light transmission rate of glass

### 3 讨论

(1)关于  $Tl^+$  的光致氧化机制,目前还没有更多的研究,Oldenburg 和 Horvath 等<sup>[17,18]</sup>研究了强碱性溶液中铊的光化学反应机制,用紫外光辐照含有  $1 \times 10^{-3}$  mol/L  $TlClO_4$  的 1 mol/L NaOH 溶液,有氧存在时可以发生总反应:  $2TlOH + 2O_2 + H_2O \rightarrow Tl_2O_3 + 2H_2O_2$ .辐照后的溶液出现褐黄色沉淀,跟本实验在中性溶液实验中所观察的现象一致,说明在中性溶液中也存在着相同的反应机制,但还需要进一步地研究.

(2)光照条件下  $Tl^+$  可以被氧化成  $Tl^{3+}$  具有重要的现实意义.铊在天然水中的浓度非常低,而在污染区铊的浓度可高于  $10^{-6}$  mol/L,由于铊的剧毒性,一般作为优先清除的污染物之一,通过铊的不溶



1. 0.7 μm 滤膜过滤,日光照射 2. 0.22 μm 滤膜过滤,日光照射  
3. 高温消毒,0.22 μm 滤膜过滤,日光照射  
4. 高温消毒,0.22 μm 滤膜过滤,汞弧灯照射

1. filtered by 0.7 μm filter membrane, photooxidation by sunlight  
2. filtered by 0.22 μm filter membrane, photooxidation by sunlight  
3. sterile-filtered by 0.22 μm filter membrane, photooxidation by sunlight  
4. sterile-filtered by 0.22 μm filter membrane, photooxidation by mercury arc light

图 8 生物对水样中  $Tl(I)$  的光氧化作用的影响

Fig. 8 Effect on  $Tl(I)$  photooxidation in sample by microorganism

或微溶的铊化合物沉淀而清除是一种可行的方法.从铊的 Eh-pH 图来看,  $Tl^+$  几乎占据了所有的 Eh-pH 区域<sup>[19]</sup>,只有在强碱性和氧化条件下才形成铊的氧化物,而在强碱性和还原的条件下,则形成简单的不溶性硫化物  $Tl_2S$ ,因此铊是一个非常活泼的金属,在几乎所有的地表或次地表条件下,铊的活动性都非常强.根据铊的 Eh-pH 特点,有人想通过添加某种化学试剂来创造一种强的碱性环境,再通过加入某种强的氧化剂(如  $Br_2$  或  $MnO_2$ ),使  $Tl^+$  氧化成  $Tl_2O_3$  或  $Tl_2O_4$ ,最终以  $Tl(OH)_3$  的形式而沉淀.此外也有人利用  $TlCl$  溶解度不高 ( $K_s = 10^{-7.26}$ ) 的特点,通过加入高浓度的  $Cl^-$ ,使  $Tl^+$  作为  $TlCl$  沉淀下来,热力学计算表明,欲使浓度为  $1 \times 10^{-5}$  mol/L  $Tl^+$  作为  $TlCl$  沉淀下来,所需的  $Cl^-$  浓度为 6.166 mol/L,  $Cl^-$  可通过加入 HCl 或 NaCl 获得,但这样就会导致水环境中的酸度或盐度的增加,所需  $Cl^-$  浓度之大在实际环境治理中也是不现实的.不管人为加入何种化学试剂,都有可能转移到环境中,产生其他的污染问题.因此在实际的环境污染治理中,要避免消除一种污染的同时,又产生了另一种污染的现象.而铊的光化学氧化无需加入任何化学试剂就可以使  $Tl^+$  氧化成  $Tl^{3+}$ ,在水环境中最终以  $Tl(OH)_3$  的形式沉淀下来,这样就可以大大减少铊的活动性,进而可以减少铊对水环境的影响.本工作也只是初步的探索,还有许多工作需要细致研究和量化.

(3)  $Tl^+$  光氧化反应中的生物作用.从本实验结

果来看,  $Tl^{+}$  的光氧化与生物活性无关. Twining 等<sup>[20]</sup>对美国五大湖(Lake Erie, Lake Ontario)水样进行了光照培养实验,在轮船甲板上阳光直射培养 60h 后,水样中 74% 的  $Tl(I)$  转化为  $Tl(III)$ , 而经  $0.2\mu m$  滤膜过滤去除微生物后的湖水样中,铊仍然保持一价状态.因此 Twining 等认为仅靠阳光辐照不能使  $Tl(I)$  氧化成  $Tl(III)$ , 微生物作用在  $Tl(I)$  的氧化过程中是必不可少的.这可能是由于 Twining 等利用放射性同位素<sup>204</sup>Tl 示踪的方法,加入到实验溶液中的  $Tl(I)$  浓度仅为  $(1.3 \sim 2.2) \times 10^{-9}$  mol/L, 比本实验所用的溶液浓度低了大约 500 倍.铊浓度的高低对微生物的生长具有不同的抑制作用.蓝藻细菌对铊吸收的研究表明<sup>[21]</sup>,  $1 \times 10^{-6}$  mol/L 的铊浓度对蓝藻细菌的抑制作用是非常明显的,在  $10 \times 10^{-6}$  mol/L 的铊溶液中,则可以完全限制蓝藻细菌的生长.由此可见,在不同的铊浓度环境下,生物的活动性是不同的.低浓度溶液,日光照射下,微生物的活性较强,有可能表现出对  $Tl(I)$  氧化作用的影响,而对高浓度铊环境来说,微生物的生长就会受到抑制,再加之高压汞弧灯照射,微生物的活动性也会大大降低,因此在本实验条件下,微生物作用相对于光氧化作用并不明显.进一步的研究还需要大量的实验工作.

#### 4 小结

(1) 实验结果表明,无论日光还是汞弧灯照射,水溶液中的  $Tl(I)$  均可氧化成  $Tl(III)$ . pH 值越低,光照强度越大,铊的光氧化反应速率越快,紫外光(UVB 区和 UVC 区)对铊的光氧化起着主要作用,而微生物作用相对于光氧化作用并不明显.

(2)  $Tl(I)$  在光照条件下能够被氧化成  $Tl(III)$  具有重要的实际意义.  $Tl^{3+}$  在水溶液中主要以  $Tl(OH)_3$  形式存在,而  $Tl(OH)_3$  的溶解度极低,容易被吸附或沉淀,将天然水中的  $Tl(I)$  转化为  $Tl(III)$ , 可以大大减少铊的活动性,进而可以减少铊对水环境的影响,这就为铊污染的环境治理提供了重要的理论依据.

#### 参考文献:

- [1] <http://www.clarkson.edu/reu/project%20summaries-03.html>
- [2] Tser Sheng Lin, Jerome Nriagu. Thallium speciation in the Great lakes[J]. Environ. Sci. Technol., 1999, **33**:3394~3397.
- [3] Tangfu Xiao, Dan Boyle, Jayanta Guha, et al. Groundwater related thallium transfer processes and their impacts on the ecosystem: Southwest Guizhou Province, China[J]. Applied Geochemistry, 2003, **18**:675~691.
- [4] Zhou D X, Lin D N. Chronic thallium poisoning in a rural area of Guizhou Province, China[J]. J. Environ. Health, 1985, **48**:14~18.
- [5] 谢文彪, 陈穗玲, 陈永亨. 云浮黄铁矿利用过程中微量毒害元素的环境化学活性[J]. 地球化学, 2001, **30**(5):465~469.
- [6] 谢文彪, 陈永亨, 陈穗玲, 等. 硫铁矿焙烧灰渣中铊分布规律及环境效应的研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, **19**(3):204~206.
- [7] Tser Sheng Lin, Jerome Nriagu. Revised hydrolysis constants for thallium(I) and thallium(III) and the environmental implication[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1998, **48**:151~156.
- [8] Batley G E, Florence T M. Determination of thallium in natural water by anodic stripping voltametry[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1975, **61**(2):205~211.
- [9] Tser Sheng Lin, Jerome O Nriagu. Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, **395**:301~307.
- [10] Paul R Bloom, Patrick L Brezonik, Abdul R Khwaja. Photochemical reactions and organic matter binding of mercuric ion and methylmercury in surface water[J]. WRC Research, 2001, **7**:1~13.
- [11] Pizeta I, Omanovic D, Branica M. Application of thallium(I) as an internal standard redox process in voltammetric measurements[J]. Analytica Chimica Acta, 1996, **331**:125~130.
- [12] Hassanien M M, Abour El-Sherbini K S, Mostafac G A E. A novel tetrachlorothallate(III)-PVC membrane sensor for the potentiometric determination of thallium(III)[J]. Talanta, 2003, **59**:383~392.
- [13] Ali A Ensafi, Rezaei B. Speciation of thallium by flow injection analysis with spectrofluorimetric detection[J]. Microchemical Journal, 1998, **60**:75~83.
- [14] Tomás Pérez Ruiz, Carmen Martínez-Lozano, Virginia Tomás, et al. Simple flow injection spectrofluorimetric method for speciation of thallium[J]. Analyst, 1996, **121**:813~816.
- [15] 马万山, 刘德汞, 许春萱, 等. 罗丹明 B 试法鉴定  $Tl^{3+}$  用 NaNTU 消除  $Au^{3+}$  和  $Hg^{2+}$  的干扰[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2001, **14**(2):180~181.
- [16] 林雨萍, 王正珍. 乙基紫光度法测定地质样品中痕量铊[J]. 地质实验室, 1999, **15**(3):159~161.
- [17] Karin Oldenburg, Arnd Vogler, Ottó Horváth. Diversity in photoredox chemistry of oxo or hydroxo complexes of  $S^{2-}$  metal ions[J]. Inorganica Chimica Acta, 1997, **257**:149~151.
- [18] Ottó Horváth, Kenneth L Stevenson, Arnd Vogler. Photoinduced electron ejection from hydroxo complexes of thallium and tin in alkaline aqueous solution[J]. Radiation Physics and Chemistry, 1999, **55**:497~501.
- [19] Nriagu J. Thallium in the Environment[A]. in Nriagu J. [C]. New York, John Wiley & Sons, 1998, **3**:~14.
- [20] Benjamin S Twining, Michael R Twiss, Nicholas S Fisher. Oxidation of thallium by freshwater plankton communities[J]. Environ. Sci. Technol., 2003, **37**:2720~2726.
- [21] Raymond J Ritchle, Larkum A W D. Uptake of thallium, a toxic heavy-metal, in the cyanobacterium synechococcus R2(anacystis nidulans, S. Leopoliensis) PCC 7942[J]. Plant Cell Physiol, 1998, **39**(11):1156~1168.