

## Stanovení thalia metodou ETA AAS - použití tzv. „Fast Temperature Programs“.

Ing. Tomáš Černohorský, CSc

Laboratoř atomové spektroskopie, Ústav ochrany životního prostředí, Univerzita Pardubice

### Problematika stanovení TI

Stanovení TI se v posledních letech stává aktuální otázkou, zejména ve spojitosti s novými požadavky legislativy v oblasti monitorování životního prostředí, hygieny a ochrany zdraví a také v oblasti analýzy speciálních materiálů. Zásadním problémem je to, že thalium se v prostředí vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích, takže jsou kladeny extrémní nároky na citlivost použité analytické techniky. Běžné obsahy thalia v různých složkách životního prostředí jsou shrnuty v tabulce 1.

**Tabulka 1:** Publikované obsahy thalia v některých složkách životního prostředí

|                                          |                                    |   |
|------------------------------------------|------------------------------------|---|
| Mořská voda                              | 0.01 - 0.016 $\mu\text{g.l}^{-1}$  | 1 |
| nekontaminované jezerní vody             | 0.01 - 1.0 $\mu\text{g.l}^{-1}$    | 2 |
| zelenina                                 | 0.021- 0.125 $\mu\text{g.g}^{-1}$  | 3 |
| traviny                                  | 0.008 - 0.025 $\mu\text{g.g}^{-1}$ | 3 |
| jehličí borovice z kontaminované oblasti | 2 - 15 $\mu\text{g.g}^{-1}$        | 4 |

Velmi perspektivní analytickou technikou pro stanovení velmi nízkých koncentrací je metoda ICP-MS, bohužel je ale zároveň díky své ceně a experimentální náročnosti nedostupnou pro většinu rutinních laboratoří. Nejrozšířenější technikou pro stanovení nízkých koncentrací thalia proto v současné době stále zůstává atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETA AAS).

### Hlavní problémy při stanovení thalia metodou ETA AAS

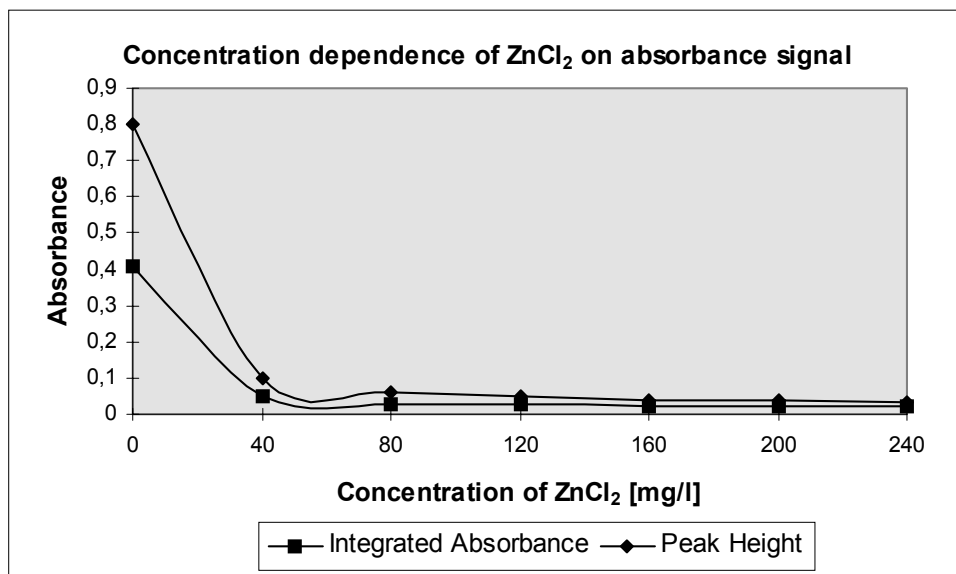
Hlavním problémem spočívá v tom, že se na jedné straně vyžaduje analýza velmi nízkých koncentrací<sup>5,6</sup> a na straně druhé se projevují značné interference matrice, takže interferent je vždy ve velmi vysokém přebytku. Jako hlavní interferenty jsou nejčastěji uváděny chloridy (NaCl, KCl, ZnCl<sub>2</sub>), sírany, kyselina chloristá a jodid draselný, zcela dominantní jsou přitom interference způsobené chloridy (NaCl, ZnCl<sub>2</sub>)<sup>7</sup>. V literatuře je jako dominantní studován vliv NaCl, jsou přitom popsány ztráty thalia během pyrolýzy i pro Pd-Mg modifikátor<sup>8</sup>. Zásadní je práce 9, která uvádí, že při použití příčně ohřívaného atomizátoru se v případě NaCl projevují pouze interference v kondenzované fázi, z čehož vyplývá, že dosažením izotermické atomizace je možné eliminovat interference v plynné fázi. Značným problémem je i vysoká těkavost sloučenin thalia, například TI<sub>2</sub>O sublimace již při teplotách mezi 200 - 300 °C. Z rozkladných křivek vyplývá, že v přítomnosti chloridů není možné použít teplotu vyšší jak 300 °C, a to ani při použití různých typů modifikátorů, případně při modifikování povrchu atomizátoru<sup>7</sup>. Thalium je sice stabilizováno při použití W nebo Ir jakožto permanentního modifikátoru až do teplot 800 °C, ale pouze do koncentrací 100 mg.l<sup>-1</sup> NaCl.

### Možnosti potlačení vlivu matrice vzorku

1. Použití Pd-Mg modifikátoru za současného redukčního působení vodíku v atomizační atmosféře. Zde se jako jediné účinné řešení ukazuje přidavek 10% v/v vodíku do argonové ochranné atmosféry. Použití jiných modifikátorů, které působí podobným efektem je neúčinné (například přidavek kyseliny askorbové). Přidavek vodíku do argonu je ale málo populární vzhledem k bezpečnostním rizikům vyplývajícím z práce s vodíkem. 2. Dosažení lepší izotermičnosti atomizačního děje. Toho je možné dosáhnout použitím masivní

platformy, vyvoláním pseudoplatformového efektu, případně použitím příčně ohřívaného atomizátoru. Zlepšením izotermičnosti atomizačního procesu dochází k potlačení interferencí v plynné fázi, které je možné také eliminovat použitím modifikátoru Li jako modifikátoru. Lithium v plynné fázi přednostně reaguje s chloridy a dochází tak k dalšímu potlačení interferencí. Markantním interferentem působícím v plynné fázi je chlorid zinečnatý, který velmi snadno sublimuje do plynné fáze, zde disociuje a způsobuje konkurenční reakce. Vliv koncentrace  $\text{ZnCl}_2$  na signál thalia při atomizaci ze stěny demonstruje obrázek 1.

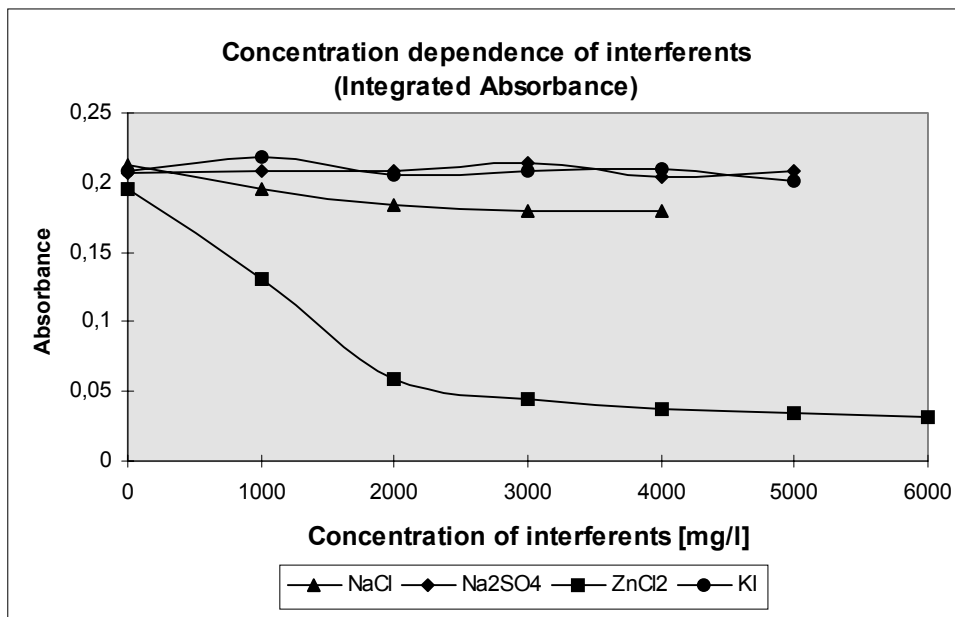
**Obr. 1.** Vliv koncentrace  $\text{ZnCl}_2$  na signál absorbance 1.0 ng TI při atomizaci ze stěny atomizátoru.



Provedeme-li tedy shrnutí výše uvedených poznatků, je jasné, že stabilizace thalia do vyšších teplot a odstranění rušící matrice v kroku termické úpravy je prakticky nerealizovatelné (s výjimkou přidavku vodíkudo ochranné atmosféry) a jedinou rutinně použitelnou cestou je použití nízké teploty termické úpravy a následná atomizace za izotermicky nejpříznivějších podmínek. V limitním případě dochází prakticky k odbourání kroku termické úpravy a tyto programy jsou pak velmi často nazývány „Fast Temperature Programs“ neboli „zrychlené programy“. Tyto programy ovšem kladou vyšší nároky na kvalitu použitého spektrometru, protože zároveň se projevují velmi rychle rostoucí a vysoké signály nespecifické absorpce (absorpce pozadí). Spektrometr by tak měl být schopen eliminovat pozadí do hodnot absorbance minimálně 2.5 (lépe 3.0) a zároveň dosahovat vysoké rychlosti čtení signálu s minimální prodlevou. Nedostatečná rychlost čtení signálu se velmi často projevuje překorigováním signálu a snížením hodnoty specifické absorbance při rychlém náběhu píku absorbance pozadí.

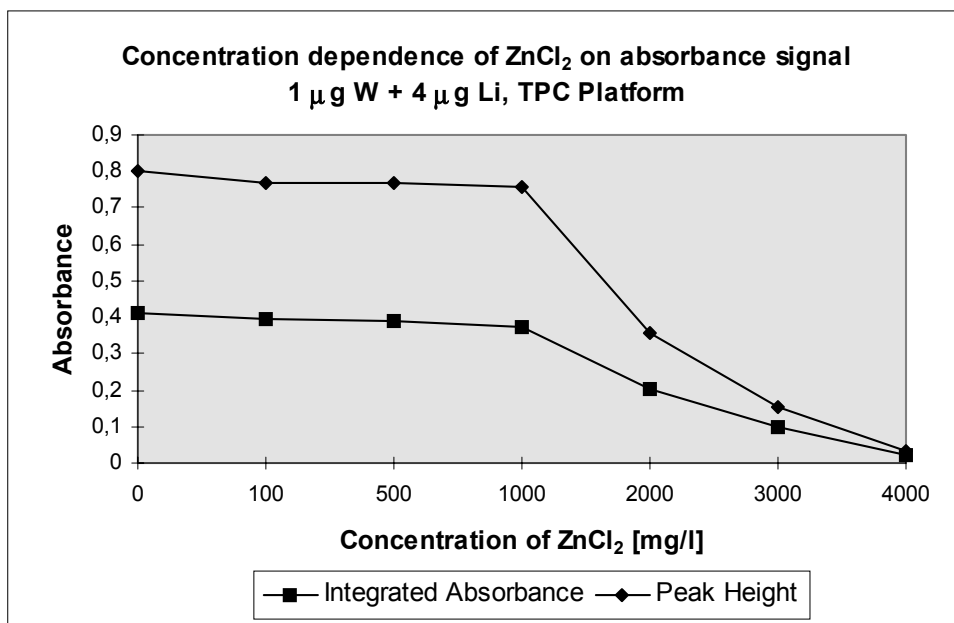
Při použití masivní totálně pyrolytické platformy (TPC platforma) dochází k výraznému zlepšení časové izotermičnosti atomizačního děje, což má za následek značné potlačení interferencí s výjimkou vzorků, kde koncentrace  $\text{ZnCl}_2$  přesahuje 200  $\text{mg.l}^{-1}$ . Obrázek 2 demonstruje potlačení vlivu nejčastěji uváděných interferentů při použití TPC platformy a zrychleného teplotního programu.

**Obr. 2.** Závislost signálu absorbance 0.3 ng TI na koncentraci interferentů



Pro potlačení interference  $\text{ZnCl}_2$  v plynné fázi se jako nejlepší ukázala kombinace W a Li jako modifikátorů matrice (Obr. 3), kdy je možná analýza až do obsahů  $1 \text{ g.l}^{-1}$ , což je zcela postačující i pro všechny typy běžných odpadních vod a výluhů z odpadů.

**Obr. 3.** Závislost signálu absorbance  $1.0 \text{ ng TI}$  na koncentraci interferentu  $\text{ZnCl}_2$



Z uvedených výsledků vyplývá, že relativně jednoduchým řešením je použití „zrychlených programů“ při dodržení následujících zásad:

- Používání masívní TPC platformy
- Používání korektorů s vysokou rychlostí čtení signálu a minimální prodlevou
- Při riziku přítomnosti  $\text{ZnCl}_2$  používat W + Li jako modifikátor matrice

Za těchto podmínek bylo dosaženo charakteristické hmotnosti  $m_H = 9.8 \text{ pg}$  pro spektrometr GBC 906 Elite a při použití kyvety s prodlouženou životností a předinstalovanou TPC platformou (Schunk Germany)

*Literatura:*

1. Flegal A.R., Patterson C.C.: Thallium Concentration in Seawater, Mar.Chem. 15, 327-331 (1985).
2. Schoer J. :The Handbook of Environmental Chemistry, Vol.3, Part C, 143-213 Springer Verlag 1984
3. Geilman W., et.al.:Biochem.Z. 333, 62-70 (1960)
4. Gough L.P., et.al.: Animals and Man. US Geol. Surv.Bull. 1466, 49-51(1979)
- 5.Sager M., Tolg G.: Analytiker Taschenbuch Bd.4, 443, Heidelberg (1984)
6. Leloux M.S., Lich P.N., Claude J.R. : At.Spectrosc., 8, 71 (1987)
7. Černohorský T.:Stanovení Tl metodou ETA AAS – vliv modifikátoru , platformy a atomizační atmosféry“, Anorganická analýza ŽP, Komorní lhotka 1999
8. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J.R. - Anal. Chem. 60, 2567 (1988)
9. Zhang L., Carnrick G.R., Slavin W. Spectrochim Acta B48, 1435(1993)