

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ THALLIA VE VYBRANÝCH VZORCÍCH ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

JAROMÍRA CHÝLKOVÁ^a,
GABRIELA SVOBODOVÁ^b, JAN KRISTA^a
a JANA MICHÁLKOVÁ^a

^aÚstav ochrany životního prostředí, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice, ^bVýzkumný ústav organických syntéz, a.s., 532 18 Pardubice

e-mail: Jaromira.Chylkova@upce.cz

Došlo dne 6.XII.2001

Klíčová slova: thallium, voltametrie, visící rtuťová kapková elektroda

Úvod

Thallium patří mezi toxické prvky, kterým je třeba věnovat značnou pozornost. Do životního prostředí se dostává při zpracování rud a dále při spalování fosilních paliv. Vlivem prostorového rozptylu pak kontaminuje všechny sféry životního prostředí s následky, které nejsou dosud vyčerpávajícím způsobem prozkoumané. Díky složitým vzájemným vazbám mezi složkami ekosystému a potravním řetězcem se lidstvo již dočkalo nejednoho překvapení. V roce 1980 bylo proto thallium zařazeno organizací EPA do seznamu předních znečišťenin¹.

Stanovením stopových koncentrací thallia se zabývala celá řada autorů. Thallium již bylo analyzováno v nejrůznějších matricích či produktech. Například Wang a spol. stanovovali thallium v konzervovaných potravinách a v přírodní vodě metodou anodické rozpouštěcí voltametrie s použitím rtuťové filmové elektrody². Dosáhli vysoké citlivosti stanovení s dobrou reprodukovatelností. Allus a Brereton analyzovali cement a sedimenty. Vzorky rozpouštěli směsí HNO₃ s HF. Po přidání směsi HBr a Br₂ bylo trojmocné thallium extrahováno diethyletherem. Po jeho odpaření bylo thallium zredukováno hydrazinem na jednomocné a následovalo voltametrické stanovení metodou DPASV (diferenční pulzní anodická rozpouštěcí voltametrie)³.

Při analýze praktických vzorků je třeba věnovat velkou pozornost přítomnosti olova, jehož půlvalnový potenciál leží v těsné blízkosti redukce thallných iontů. K jeho maskování se obvykle užívá EDTA. Stanovení probíhá při definovaném pH, v pufrovaném nebo nepufrovaném roztoku. Vliv pH není podrobně diskutován^{4,5}.

Cílem této práce bylo ověření experimentálních podmínek, eliminujících vliv olova na přík thallia a dále aplikace metody na vybrané praktické vzorky z životního prostředí.

Experimentální část

Chemikálie

Standardní roztok thallné soli (0,01 mol.l⁻¹) byl připraven navážením 0,26637 g TlNO₃ (p.a., Lachema Brno) a rozpuštěním ve 100 ml vysoce čisté vody upravené zařízením MILLI Q+ (Millipore, USA); takto upravená voda byla používána i v dalších pokusech. Pracovní roztok thallia o koncentraci 1.10⁻⁴ mol.l⁻¹ byl připraven ředěním standardního roztoku.

Standardní roztok olovnaté soli (0,01 mol.l⁻¹) byl připraven navážením 0,3312 g Pb(NO₃)₂ a rozpuštěním ve vodě. Po přidavku 1 ml konc. HNO₃ byl objem doplněn na 100 ml. Pracovní roztok (0,001 mol.l⁻¹) používaný ke kvantitativnímu vyhodnocení obsahu olova v praktických vzorcích byl připraven ředěním standardního roztoku.

Hodnoty pH byly nastavovány pomocí citrátového, boritanového a 4-(2-hydroxyethyl)piperazin-1-sulfonátového (HEPES) tlumivého roztoku o koncentraci 0,01 mol.l⁻¹.

K vyluhům thallných iontů z tuhých vzorků byla použita 1 M-HNO₃ (p.a.), k mineralizaci biologických vzorků byly použity koncentrovaná kyselina sírová a koncentrovaná kyselina dusičná (suprapur).

Apparatura

Analýzy byly prováděny na elektrochemickém analyzátoru EP 100 (HSC servis, Bratislava, Slovenská republika) s využitím tříelektrodeového systému – tužkové rtuťové elektrody, nasycené argentschloridové elektrody a pomocné platinové elektrody. Stanovení probíhalo technikou DPASV za těchto experimentálních podmínek: potenciál akumulace: –800 mV; doba nahromadění: 120–1800 s; počáteční potenciál: –800 mV; koncový potenciál: 0 mV; amplituda pulzu: 50 mV; rychlost nárstu potenciálu: 30 mV.s⁻¹. K měření pH sloužil pH-metr MV 870 (Präcitronic, NDR).

Pracovní postupy

Thallium bylo izolováno z reálných vzorků sazí a půdy loužením HNO₃ (1 mol.l⁻¹) za spolupůsobení ultrazvuku po dobu 10 minut. Po odfiltrování tuhého podílu bylo v alikvótní části vyluhu nejdříve stanovováno olovo metodou DPASV. Kvantitativní analýza probíhala metodou standardního přídávku. Poté byl přidán chelaton 3 na výslednou koncentraci 8.10⁻³ mol.l⁻¹, citrátový tlumivý roztok o výsledné koncentraci 8.10⁻² mol.l⁻¹ a pH bylo upraveno hydroxidem sodným na hodnotu 5,2. Následovalo voltametrické stanovení thallia metodou DPV s využitím standardního přídávku.

Vzorky sazí o navážce 0,1 g byly louženy ve 20 ml kyseliny dusičné (1 mol.l⁻¹). Půda byla předem vysušena na vzduchu, zbavena kamínků, zbytků rostlin a kořenů, mírně rozdrčena a prosáta přes síto o velikosti ok 2 mm. Tím byla získána jemnozerná I, z níž bylo navažováno k analýze po 1 g vzorku. Vyluh a jeho následné zpracování byly provedeny stejně jako u sazí.

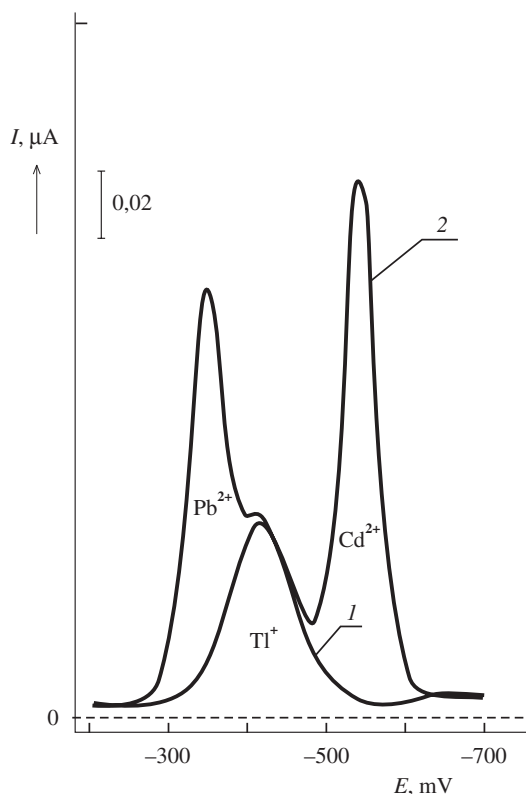
Vysušené a rozdrčené vzorky jehličí o hmotnosti 1 g byly mineralizovány podle Kjeldahla směsí koncentrované H₂SO₄ a HNO₃ v poměru 1:8 za tepla na pískové lázni. Dále bylo postupováno výše popsáním způsobem.

Výsledky a diskuse

V reálných vzorcích životního prostředí je thallium vždy doprovázeno dalšími kovy, které ovlivňují jeho voltametrické stanovení. Zvláště rušivě působí olovo, jehož půlvalnový potenciál je velmi blízký půlvalnovému potenciálu thallia, a dále vyšší koncentrace kadmia. Tyto interference dokumentuje obr. 1. Je zde znázorněno ovlivnění píku thallia o koncentraci $1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ obdobnou koncentrací olova a kadmia.

K maskování uvedených kovů se nejčastěji užívá chelaton 3, který je váže za vhodných podmínek do stabilních komplexů. Volbě těchto experimentálních podmínek je třeba věnovat velkou pozornost.

Voltametrické stanovení thallia v přítomnosti chelatonu 3 je výrazně ovlivňováno hodnotou pH. Za určitých podmínek se mění jak poloha píků, tak jejich výška. Podrobný vliv pH znázorňují obr. 2 a 3. Z obr. 2 je vidět, že až do hodnoty pH 5,5 se výška píků nemění. Při další alkalizaci analyzovaného roztoku se výška píků snižuje až do hodnoty pH 8,8. Dále již zůstává konstantní. Výška píků klesne na 35–40 % původní hodnoty. Na obr. 3 je znázorněn posun polohy píků. Je vidět, že se zvyšující se hodnotou pH se v rozsahu pH 5,6 až 8,8 píky posouvají směrem k negativnějším potenciálům. Toto chování

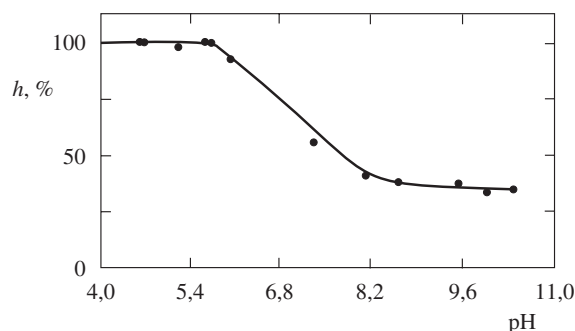


Obr. 1. Porovnání poloh píku thallia s píky olova a kadmia při voltametrickém stanovení metodou FS DPV; základní elektrolyt: $0,01 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $c_{\text{Tl}} 1,0.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $c_{\text{Pb}} 1,07.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $c_{\text{Cd}} 1,11.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$; podmínky analýzy: počáteční potenciál -200 mV , konečný potenciál -700 mV , amplituda pulzu 50 mV , rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s^{-1} ; 1 – pík thallia, 2 – pík thallia spolu s píkem olova a kadmia

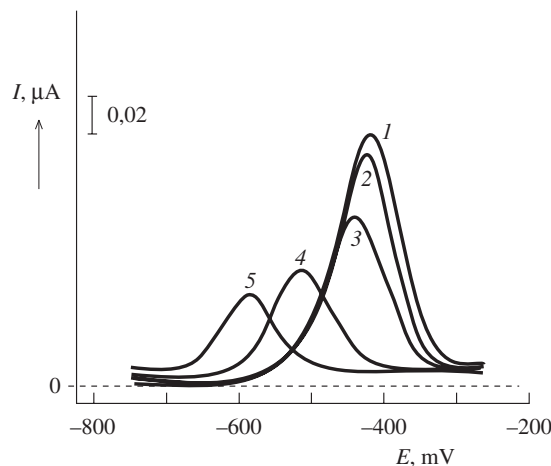
je pravděpodobně způsobeno tvorbou komplexu jednomocného thallia s EDTA, jehož existence je známa⁶.

Z uvedených skutečností vyplývá, že stanovení thallia za přítomnosti chelatonu 3 by nemělo probíhat při vyšším pH než 5,5. V opačném případě dochází k poklesu citlivosti metody a pokud by nebyla zajištěna konstantní hodnota pH během analýzy, mohla by přítomnost thallia uniknout pozornosti. Po přidavku standardu by došlo k posunu polohy jeho píku.

Respektují-li se výše uvedené skutečnosti, lze voltametricky spolehlivě stanovit velmi nízké koncentrace thallia, a to i v přítomnosti nadbytku olova. V tabulce I jsou shrnuty výsledky opakované analýzy roztoku, obsahujícího $5,22.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ thallia. Statistické vyhodnocení programem ADSTAT potvrdilo, že výsledky jsou dostatečně přesné i správné. Tabulka II uvádí výsledky opakovaného stanovení $2,13 \mu\text{g}$ thallia



Obr. 2. Závislost relativní výšky píku thallia na pH při voltametrickém stanovení metodou DPASV v přítomnosti chelatonu 3; základní elektrolyt: $0,005 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HEPES}$, $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ citrátový tlumivý roztok, $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ boritanový tlumivý roztok, $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ chelaton 3, $c_{\text{Tl}} 5,22.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$; podmínky analýzy: potenciál akumulace -800 mV , doba akumulace 120 s , amplituda pulzu 50 mV , rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s^{-1}



Obr. 3. Vliv pH na výšku (h) a polohu píku thallia při voltametrickém stanovení metodou DPASV v přítomnosti chelatonu 3; základní elektrolyt: $0,005 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HEPES}$, $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ citrátový tlumivý roztok, $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ boritanový tlumivý roztok, $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ chelaton 3, $c_{\text{Tl}} 5,22.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$; podmínky analýzy: potenciál akumulace -800 mV , doba akumulace 120 s , amplituda pulzu 50 mV , rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s^{-1} ; 1 – pH 4,6; 2 – pH 5,7; 3 – pH 6,5; 4 – pH 8,1 a 5 – pH 9,95

ve 20 ml roztoku, obsahujícího 100× větší koncentraci olova, které bylo maskováno 0,1 mol.l⁻¹ chelatonem 3 při pH 5,5. Chyba stanovení se pohybovala od hodnoty -2,4 % do 18,8 %, což je v oboru stanovované koncentrace přijatelné. Obdobných výsledků bylo dosaženo i v případě, kdy přítomné olovo převyšovalo thallium o tři řády.

Metoda byla aplikována především na vzorky, u nichž se dá výskyt thallia předpokládat. Jedná se o saze, popílek a úlet ze sklářské pece. Nalezené hodnoty jsou uvedeny v tabulce III. Z nich je zřejmé, že tyto odpadní látky jsou kontaminovány významným obsahem thallia, a proto by mělo být s nimi patřičně nakládáno.

Dále bylo thallium hledáno v půdách a ve vzorcích jehličí. Vzorky byly získány jednak ze zemědělské oblasti s malým

Tabulka I

Výsledky voltametrického stanovení thallia v modelových roztocích metodou DPASV (základní elektrolyt: 0,1 mol.l⁻¹ citrátový tlumivý roztok o pH 5,5; 0,01 mol.l⁻¹ chelaton 3; stanovováno 213,36 ng Tl⁺ ve 20 ml analyzovaného roztoku ($c_{Tl} 5,22 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹); podmínky analýzy: potenciál akumulace -800 mV, doba akumulace 10 minut, amplituda pulzu 50 mV, rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s⁻¹)

Číslo měření	Stanoveno ^a [ng.(20 ml) ⁻¹]	Výtěžnost [%]
1	229,71	107,66
2	213,36	100,00
3	221,94	104,02
4	228,89	107,28
5	213,36	100,00

^a Statistické vyhodnocení programem ADSTAT: průměr: 221,45; směrodatná odchylka: 7,98; 95% interval spolehlivosti: dolní mez 211,54, horní mez 231,36

Tabulka II

Výsledky voltametrického stanovení modelových roztoků thallia v přítomnosti nadbytku olova metodou DPASV (základní elektrolyt: 0,01 mol.l⁻¹ citrátový tlumivý roztok o pH 5,5; 0,1 mol.l⁻¹ chelaton 3; stanovováno 2,13 μg Tl⁺ ve 20 ml analyzovaného roztoku v přítomnosti 5.10⁻⁵ mol.l⁻¹ Pb²⁺; podmínky analýzy: potenciál akumulace -800 mV, doba akumulace 10 minut, amplituda pulzu 50 mV, rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s⁻¹)

Číslo měření	Stanoveno ^a [μg.(20 ml) ⁻¹]	Výtěžnost [%]
1	2,27	106,57
2	2,20	103,29
3	2,08	97,65
4	2,53	118,78
5	2,51	117,84

^a Statistické vyhodnocení programem ADSTAT: průměr: 2,32; směrodatná odchylka: 0,2; 95% interval spolehlivosti: dolní mez 2,07, horní mez 2,57

Tabulka III

Výsledky voltametrického stanovení thallia metodou DPASV ve vybraných pevných vzorcích (základní elektrolyt: 0,01 mol.l⁻¹ citrátový tlumivý roztok, 0,01 mol.l⁻¹ chelaton 3; podmínky analýzy: potenciál akumulace -800 mV, doba akumulace 6 minut, amplituda pulzu 50 mV, rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s⁻¹)

Vzorek	Číslo měření	Stanoveno [mg.kg ⁻¹]		Průměrný obsah Tl ⁺ [mg.kg ⁻¹]
		Pb ²⁺	Tl ⁺	
Saze I	1	122	2,89	2,61
	2		2,81	
	3		2,42	
	4		2,31	
Saze II	1	137,4	5,03	5,41
	2		5,5	
	3		5,7	
Popílek	1	132,4	7,88	7,39
	2		6,47	
	3		7,83	
Úlet z tavicí pece	1	112,6.10 ³	7,59	7,59

průmyslovým zatížením a také z okolí sklárny. Thallium bylo nalezeno pouze v půdě, která pocházela ze sousedství sklářského závodu. Nalezené hodnoty závisely na vzdálenosti místa odběru od závodu, jak ukazuje tabulka IV.

Vzorky jehličí, pocházející z okolí sklářského podniku, byly po mineralizaci podrobeny analýze s třicetiminutovou akumulací. Na získaném voltametrickém záznamu byl postřehnutelný slabý náznak píku thallia, kvantitativně jej však nebylo možné vyhodnotit.

Závěr

Z výsledků práce vyplývá, že při maskování olova, případně dalších kovových iontů ve vzorcích, v nichž je voltamet-

Tabulka IV

Výsledky voltametrického stanovení thallia metodou DPASV v půdních vzorcích (základní elektrolyt: 1 mol.l⁻¹ HNO₃, 8.10⁻² mol.l⁻¹ citrátový tlumivý roztok, 8.10⁻³ mol.l⁻¹ chelaton 3; podmínky analýzy: potenciál akumulace -800 mV, doba akumulace 30 minut, amplituda pulzu 50 mV, rychlost nárůstu potenciálu 30 mV.s⁻¹)

Vzorky půd	Místo odběru	Nalezený obsah Tl ⁺ [μg.kg ⁻¹]
I	zemědělská oblast	0
II	200 m na sever od sklárny	105
III	50 m na západ od sklárny	45
IV	50 m na východ od sklárny	32
V	3000 m na sever od sklárny	32

ricky stanovováno thallium, je třeba věnovat velkou pozornost volbě pH. To by nemělo být větší než 5,5. V opačném případě se snižuje citlivost metody a dochází k posunu píku thallia.

Ve většině zvolených praktických vzorků bylo thallium nalezeno, z čehož je zřejmé, že spalovací procesy patří mezi významné zdroje thallia v životním prostředí. Na základě zjištěných výsledků také nelze vyloučit, že zdrojem thallia může být sklářský průmysl zabývající se výrobou olovnatého skla.

LITERATURA

1. Bonelli J. E., Taylor H. E., Skogerboe R. K.: *Anal. Chim. Acta* 118, 243 (1980).
2. Wang S., Du W., Zhan Q.: *ShipinYu Fajiao Gongye* (1987); *Chem. Abstr.* 108, 166 204 (1987).
3. Allus M. A., Brereton R. G.: *Analyst* 117, 1075 (1992).
4. You N., Neeb R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 314, 394 (1983).
5. Opydo J.: *Mikrochim. Acta* 2, 15 (1989).
6. Přibil R.: *Komplexometrie*. SNTL, Praha 1977.

J. Chýlková^a, G. Svobodová^b, J. Krista^a, and J. Michálková^a (^a*Department of Chemistry of Environment Protection, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice,* ^b*Research Institute of Organic Syntheses Co., Pardubice*): **Voltammetric Determination of Thallium in Selected Samples from the Environment**

The influence of pH on voltammetric determination of thallium in the presence of EDTA was studied. It was found that pH of analyzed solutions containing lead masked with EDTA should be lower than 5.5, otherwise the Tl peak decreases and changes its position. The method was used for the determination of Tl in soot, ash, dust, and glass particles.