

FRAKCIONÁCIA, ŠPECIAČNÁ ANALÝZA A STANOVENIE TÁLIA V ENVIRONMENTÁLNYCH VZORKÁCH

MILAN KALIŠ, PETER MATÚŠ, MAREK BUJDOŠ A JÁN MEDVEĎ

*Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovensko
medvedj@fns.uniba.sk*

Došlo 19.6.06, prepracované 9.2.07, prijaté 1.3.07.

Kľúčové slová: tálium, špeciačná analýza, frakcionácia, environmentálne vzorky

Obsah

1. Úvod
2. Rozklad vzoriek
3. Separácia a prekoncentrácia Tl spoluzrážaním
4. Frakcionácia Tl
 - 4.1. Jednoduchá (jednokroková) extrakcia
 - 4.2. Sekvenčná (viackroková) extrakcia
5. Špeciačná analýza Tl
 - 5.1. Selektívna extrakcia Tl(I)
 - 5.2. Selektívna extrakcia halogenidov Tl(III)
 - 5.3. Selektívna extrakcia ďalších zlúčenín Tl(III)
 - 5.4. Separácia na tuhých sorbentoch
 - 5.5. Iónová chromatografia
6. Metódy stanovenia
 - 6.1. Atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS)
 - 6.2. Atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP AES)
 - 6.3. Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP MS)
7. Záver

1. Úvod

Rastúce znečistenie jednotlivých zložiek životného prostredia, hlavne vôd, pôd, sedimentov a následne aj živých organizmov vplyvom antropogénnej činnosti si vyžaduje pravidelný monitoring anorganických i organických komponentov. Z anorganických prvkov sa pozornosť sústreďuje najmä na toxické prvky. Jedným z takýchto prvkov je tálium, ktoré je toxické vo všetkých svojich zlúčeninách. Toxicky pôsobí na enzýmy a inhibuje tvorbu keratínu (spôsobuje vypadávanie vlasov). Toxické účinky sa

ďalej prejavujú depresiami, poruchami nervového systému a halucináciami. Pomerne rýchlo je distribuované krvou do tkaniva. Vysoké koncentrácie tália boli zistené v obličkách ($>5,5\times$ viac ako v ostatných tkanivách), kde dochádza k jeho akumulácii². Z ľudských orgánov je okrem obličiek najčastejšie postihnutá aj pečeň. Do organizmu sa tálium vstrebáva i cez pokožku¹. Smrteľná dávka pre človeka je približne 15–20 mg kg⁻¹ (cit.²). Napriek tomu, že v prírode patrí medzi menej bežné prvky, vyskytuje sa častejšie ako zlato. Jeho priemerný obsah v zemskej kôre je v rozmedzí od 0,5 do 1 mg kg⁻¹ (cit.³), v pôdach od 0,10 do 0,80 mg kg⁻¹ (cit.⁴), vo vodách od 1,2 do 82 ng l⁻¹ a v poľnohospodárskych produktoch od 0,01 do 8,6 ng g⁻¹ (cit.⁵). Priemerné obsahy tália v ďalších prírodných materiáloch sú uvedené v tab. I.

Akumulácia tália v rastlinách je veľmi závislá od hodnoty pôdneho pH a od rastlinného druhu, napr. akumulácia tália v repke olejnej, vo fazuli a v pšenici je o 50 % väčšia pri pH 5,6 ako pri pH 6,2. Bioakumulácia tália v repke olejnej a v bielej kapuste je výrazne väčšia oproti obsahu tália vo fazuli, v mrkve a v zeleri⁵. V prírodnom prostredí je tálium akumulované aj mikroorganizmami, napr. baktériami s následným vznikom biometylačných procesov – tvorba dimetyltália^{14,15}. Tálium sa v prírode vyskytuje zriedka, väčšinou v stopových obsahoch ako sprievodný prvok hliníka v bauxitoch, alebo ako prímes v rôznych sulfidických rudách. Môže vytvárať viacero minerálov s obsahom Tl od 16 do 60 %, napr. crooksit – (Cu, Tl, Ag)₂Se, lorandit – TlAsS₂, hutchinsonit – (Tl, Pb)₂(Cu, Ag)As₅S₁₀, avicennit – Tl₂O₃, urbait – Hg₃Tl₄As₈Sb₂S₂₀, hatchit – PbTlAgAs₂S₅.

Relatívne vysoké koncentrácie tália obsahuje len niekoľko polymetalických ložísk vo svete (napr. Švajčiarsko, Srbsko a stredná Ázia). V pôdnych a vodných systémoch je dominantným oxidačným stupňom tália Tl(I), ktorý v pôdnych minerálnych zložkách (silikátoch) izomorfne zastupuje K(I), napr. v živcoch. Forma Tl(I) sa nepodieľa na spoluzrážaní s amorfnými hydroxidmi, karbonátmi a nie je ani pevne viazaná na organickú hmotu. V sedimentoch je Tl(I) nabohatené v sulfidickej zložke, hlavne v pyrite¹⁵. Ak je Tl(I) oxidované na trojmocnú formu, prakticky kvantitatívne sa spoluzráža s hydroxidmi Mn (cit.¹⁶), Fe (cit.¹⁷), Al (cit.¹⁸) a Zr (cit.¹⁹). Vyšší oxidačný stupeň Tl(III) môže prevažovať v niektorých vodných systémoch, napr. vo vode jazier Michigan, Huron a Erie je Tl(III) zastúpené 68 ± 8 % z celkovo rozpustného obsahu Tl (cit.²⁰). Tálium je často sprevádzané Pb/Zn/Ag-sulfidickými a zlatonosnými rudami, ale bolo zistené aj na ložiskách ďalších prvkov, napr. Cd, As, Sb a Hg. Najväčšia časť tália v zemskej kôre je viazaná na pyrity. Zdroje vody môžu byť kontaminované táliom z priemyselných a komunálnych odpadov. Z uvedeného dôvodu sú pre obsahy tália v pitných vodách, odpadoch a ich výluhoch

Tabuľka I
Priemerné obsahy tália v prírodných materiáloch

Typ materiálu	Obsah Tl [mg kg ⁻¹]	Lit.
<i>Vyvrelé horniny</i>		
Ultrabázické	0,05	6
Bázické	0,18	6
Intermediárne	0,55	6
Kyslé	1,70	6
Alkalické	1,20	6
<i>Sedimentárne horniny</i>		
Karbonáty	0,05	6
Vápence	0,50	7
Droby	0,30	6
Karbonáty hlbokomorské	0,16	6
Íly hlbokomorské	0,60	6
Mn-konkrécie	1,90–199,80	6, 7
Morské sedimenty	0,20–5,70	6, 8
Sladkovodné sedimenty	0,35	9
<i>Metamorfované horniny</i>		
Bridlice	0,70	10
Eklogity	0,30	11
Ruly	0,37	11
Ílovité bridlice a fylity	0,46	11
Kremence	0,02	11
<i>Rudy</i>		
Galenit (PbS)	1,40–20,0	12
Sfalerit (ZnS)	8,0–45,0	12
Pyrit (FeS ₂)	5,0–23,0	12
Uhlie	0,05–10,0	13
Pôdy	0,2–2,7	7, 11
Suchozemské rastliny	0,015	11
Suchozemský cicavci	0,005	11

stanovené normované limitné koncentrácie. Ďalej sa tálium vyskytuje v popolčkoch a prachu, ktorý vzniká pri pražení sulfidických rúd olova a zinku (až 5 g kg⁻¹), uvoľňuje sa tiež spaľovaním fosílnych palív.

Tálium sa používa ako prímes do supravodivých materiálov, optických skiel, Pb-Ag a Au zliatín (zvyšuje rezistenciu voči kyselinám), v elektronike, pri galvanickom pokovovaní a pri príprave depilačných prostriedkov^{21,22}.

Priame stanovenie tália a jeho foriem metódami atómovej spektrometrie v koncentráciách nižších ako 10 ng ml⁻¹ je obtiažne v dôsledku vyššej medze stanoviteľnosti týchto techník. Z uvedeného dôvodu je nutné zaradiť do analytického postupu separačno-prekoncentračný krok.

2. Rozklad vzoriek

Cieľom metód rozkladu vzoriek je deštrukcia organických a anorganických zložiek bez straty prchavých analytov. Pri žíhaní je potrebné brať do úvahy prchavosť Tl zlučenín. Veľa Tl(III) zlučenín sa rozkladá už pri 400–500 °C. Na celkový rozklad pevných vzoriek (horniny, pôdy, sedimenty) za účelom stanovenia tália sa používajú kyseliny, HNO₃, HCl, H₂SO₄, HClO₄, HF, resp. ich zmesi napr. HNO₃/HF (cit.²³) a HNO₃/HCl/HF (cit.²⁴). Vzorky s biologickou matricou sa rozkladajú lúčavkou kráľovskou a tiež zmesou HNO₃/H₂O₂ (cit.²⁵). Vzorky sulfidov sa pomerne ľahko rozkladajú s Br₂/HCl (cit.²⁶). V súčasnosti sa

uvedené rozklady najčastejšie vykonávajú za zvýšeného tlaku a teploty v PTFE (polytetrafluóretylén, teflon) autoklávoch alebo mikrovlnných peciach.

3. Separácia a prekoncentrácia Tl spoluzrážaním

Spoluzrážacie (koprecipitačné) metódy boli primárne vyvinuté pre prekoncentráciu kovových prvkov z environmentálnych vzoriek vôd, pre stanovenie nečistôt v kovoch a stanovenie ťažkých kovov v soliach a biologických maticiach. V oblasti analýzy vôd a biologických vzoriek sa spoluzrážacie postupy používajú na separáciu Tl a iných stopových prvkov od alkalických kovov, kovov alkalických zemín a halogenidov. Podrobne bolo skúmané použitie viacerých tuhých kolektorov, napr. $\text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ a $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ktoré sa ľahko rozpúšťajú v HNO_3 (cit.^{19,21}). Ak je na zrážanie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ použitý NH_4OH miesto NaOH , tak je spolu s Tl separované aj Ga a In, čo má význam pri ich nakoncentrovaní zo sulfidických rúd, keďže Cu, Zn, Ag, Hg a Cr(VI) v prevažnej miere ostávajú v roztoku²⁷. Obdobne je Tl kvantitatívne sorbované na ZnS pri pH 5,6 a na Bi_2S_3 v prostredí zriedenej H_2SO_4 (cit.²⁸). Pre zrážanie ťažkých kovov a Tl boli použité aj ditiokarbamáty pri pH 4–7 (cit.²⁹). Taktiež zrazeniny AgCl, AgI a Hg_2Cl_2 , predovšetkým v prítomnosti EDTA, môžu slúžiť pre selektívnu prekoncentráciu Tl zo vzoriek vôd³⁰.

4. Frakcionácia Tl

4.1. Jednoduchá (jednokroková) extrakcia

Mobilita tália v sedimentoch, v horninách a v pôdach sa dá odhadnúť po aplikácii vhodných extrakčných postupov. V kontaminovaných riečnych sedimentoch boli zistené veľmi stabilné, resp. nemobilné formy tália. Z celkového obsahu 2 mg kg^{-1} Tl len 15 % bolo rozpustných v 1 mol l^{-1} HNO_3 a menej než 1 % pri pH > 2 (cit.³¹). Forma Tl(I) bola extrahovaná deionizovanou vodou a výmenná frakcia tália bola extrahovaná s 1 mol l^{-1} NH_4NO_3 . Martin a spol.³² extrahovali jednotlivé formy tália z pôd kontaminovaných pyritovou hlušinou. Použili roztoky kyseliny octovej, EDTA a CaCl_2 .

4.2. Sekvenčná (viackroková) extrakcia

Po aplikácii sekvenčnej extrakcie podľa Tessiera/Förstnera na nekontaminované pôdy boli namerané najväčšie koncentrácie tália v organickej a v silikátovej frakcii^{33,34}. V kontaminovaných pôdach boli najvyššie obsahy tália zistené vo výmeniteľnej frakcii³⁵. Sekvenčná extrakcia podľa Tessiera/Förstnera modifikovaná

Sagerom³⁶ a Psennerom a spol.³⁷ bola použitá na frakcionáciu tália v riečnych sedimentoch²¹. Zistilo sa, že tálium je viazané v najväčšej miere na vymeniteľnú frakciu a v najmenšej miere na vapenaté íly. Lukaszewski a spol.³⁸ sledovali mobilné formy Tl v pôdach a v skládkach odpadov. Villar a spol.³⁹ aplikovali BCR (Community Bureau of Reference) sekvenčný extrakčný postup⁴⁰ na pôdne vzorky, aby vyhodnotili mobilitu tália v pôdnom systéme.

5. Špeciálna analýza Tl

5.1. Selektívna extrakcia Tl(I)

Komplexy Tl(I) sú obvykle slabé. Selektivita separácie môže byť zvýšená maskovaním nežiadúcich katiónov roztokom kyanidu, citrátu alebo EDTA. Pre izoláciu tália spoločne s ďalšími ťažkými kovmi zo slabo alkalického prostredia môžu byť použité rôzne činidlá, napr. ditiokarbamát, ditizón, tiooxín alebo diantipyryltiomočovina⁴¹. Kawaguchi⁴² extrahoval tálium zo vzoriek prírodných vôd vo forme ditizonátového komplexu do chloroformu a následnou spätnou extrakciou do roztoku HNO_3 . Špeciálne stanovenie Tl(I) bolo vykonané po maskovaní Tl(III) citrátom. Selektívna extrakcia Tl(I) do chloroformu sa dá dosiahnuť použitím 2-merkaptobenzotiazolu v prítomnosti kyanidov pri pH 6–9 (cit.⁴³).

5.2. Selektívna extrakcia halogenidov Tl(III)

Aniónové halogenidové alebo tiokyanátové komplexy Tl(III) reagujú s étermi (diizopropyl éter, dibutyl éter), esterami (amyl acetát), ketónmi (metyl isobutyl ketón, cyklohexanón) alebo amínmi (trioctylamín, difenylamín, benzylamín) za vzniku rozpustných extrahovateľných komplexov. Tetrachlórotaláty (III) sú kvantitatívne extrahovateľné z prostredia $0,8\text{--}10 \text{ mol l}^{-1}$ HCl do dietyl-, diizopropyl- a dibutyl éteru^{44,45}. Extrakcia tetrabromotalátov je selektívnejšia. Z prostredia $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ HBr je tálium extrahovateľné spolu s Au, Sb, Sn a Hg. Prostredie hydroxylamín/ $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ HBr umožňuje selektívnu extrakciu Tl (cit.⁴⁶). Spätnú extrakciu tália do vodnej fázy je možné vykonať s 5% kyselinou askorbovou⁴⁷.

Ternárne komplexy Tl(III) sú extrahovateľné spolu s halidmi z kyslých roztokov do relatívne inertných rozpúšťadiel, napr. extrakciou z prostredia $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku HBr s tri-*n*-octylamínom do benzénu⁴⁸, z $0,001 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku HCl s 1-(2-pyridylazo)-2-naftolom (PAN) do chloroformu⁴⁹ a z $3\text{--}8 \text{ mol l}^{-1}$ roztoku HCl s dioktyl sulfoxidom do benzénu⁵⁰. Dimetyltálium je extrahovateľné s PAN z amoniakálneho roztoku EDTA do CHCl_3 (cit.⁴⁷).

5.3. Selektívna extrakcia ďalších zlúčenín Tl(III)

Tiokyanátové komplexy Tl(III) sa v silno kyslom

prostredí rozkladajú. Tálum je extrahovateľné z 0,04 mol l⁻¹ roztoku KSCN do pyridínu spolu s Al, V, Fe, Cu, Mo, Ag, In a U (cit.⁵¹). Tl(III) je extrahovateľné z prostredia 1 mol l⁻¹ roztoku malonátu pri pH 4 kvapalným vymieňačom iónov (Amberlit LA-2) do xylénu, pričom je separované od Zn, Cd, Pb, Fe, Ga a In (cit.⁵²). Tálum je spolu s Fe, Cu a Zn extrahovateľné do butanolu z prostredia 0,1 mol l⁻¹ octanového pufru pri pH 5,5 s použitím kvapalného vymieňača kationov Versatic 10 (cit.⁵³).

5.4. Separácia na tuhých sorbentoch

Hydratovaný oxid zirkoničitý a fosforečnan zirkoničitý selektívne sorbujú Tl(III) zo zriedených roztokov HCl (cit.⁵⁴). Používajú sa ako vymieňače kationov v kyslých a ako vymieňače aniónov v alkalických roztokoch. Tl(I) sa reverzibilne sorbuje na molybdeničnanofosforečnan zirkoničitý⁵⁵. Na aktívnom uhlíku sa sorbuje asi 90 % Tl (III) z prostredia 3–5 mol l⁻¹ HCl spolu s Cu, Cd a Sb. Desorpcia Tl z aktívneho uhlíku sa dá dosiahnuť len dvojnásobným odkúrením s HNO₃ (cit.⁵⁶). Pre mnohoprvkovú prekoncentráciu Tl(I) s ďalšími ťažkými kovmi na aktív-

nom uhlíku sú vhodné komplexné formy tália (napr. dietylditiokarbamáty a etyl xantáty), ktoré sa tvoria v slabom alkalickom roztoku. Zvýšenie selektivity sorpcie Tl sa dosiahne maskovaním ďalších iónov s citrátmi, vínami alebo fluoridmi⁵⁷. Chloridové a bromidové komplexy Tl (III) sa sorbujú na silno bázičkových aniónových vymieňačoch, ktoré môžu byť využité na prekoncentráciu týchto komplexov z vodných vzoriek. Zriedenou HNO₃ sa desorbujú veľa rôznych kationov, ale komplexy tália sú desorbiteľné až po ich redukcii, napr. vodným roztokom SO₂ (cit.⁵⁸). Len Tl a Au sa sorbujú z prostredia 1–3 mol l⁻¹ HCl na polystyrén-divinylbenzénový ionex XAD-4. Polyakrylát Amberlit XAD-7 selektívne sorbuje Tl, Au a Sb z roztoku 1–2 mol l⁻¹ HCl (cit.⁵⁶). Na separáciu Tl(III) pri pH 1,5 bol použitý Chelex-100, ktorý zachytáva tálum vo forme kyano-komplexov Tl(III) (cit.^{14,20}).

Na inertnom nosiči (silikagél, C-18, hydroxyetylmetakrylát, sieťovaný polystyrén, sférická celulóza) môže byť fixované reaktívne kvapalné činidlo, ktoré reaguje s rôznymi formami tália⁵⁹. Otruba a spol.⁶⁰ skúmali sorpciu tália vo forme iónových asociátov chlórkomplexov Tl (III) s kvartérnymi iónovými soľami (kationaktívny tenzid

Tabuľka II

Dostupné certifikované referenčné materiály environmentalného charakteru s údajmi obsahov Tl

Materiál	Označenie	Obsah [mg kg ⁻¹]	Údaj
<i>Pôdy</i>			
San Joaquin Soil	NIST SRM 2709	0,74	C ^a
Montana Soil	NIST SRM 2710	(1,3)	I ^b
Montana Soil	NIST SRM 2711	2,47 ± 0,15	C
Podzolic Soil	CRM GBW 07401	1,0 ± 0,2	C
Chestnut Soil	CRM GBW 07402	0,62 ± 0,28	C
Limy-yellow Soil	CRM GBW 07404	0,94 ± 0,33	C
Yellow-red Soil	CRM GBW 07405	1,6 ± 0,4	C
Yellow-red Soil	CRM GBW 07406	2,4 ± 0,6	C
Sandy Soil B	HPS CRM SA-B	58,0 ± 2,0	C
<i>Sedimenty</i>			
Stream Sediment 2	CRM GBW 07302	1,9 ± 0,5	C
Stream sediment 4	CRM GBW 07304	1,2	C
Stream Sediment 11	CRM GBW 07311	2,9 ± 0,5	C
<i>Rastliny</i>			
Lucerne P-Alfalfa			
Bush Twigs and Leaves	CRM GBW 07603	(0,01)	I
Poplar Leaves	CRM GBW 07604	(0,01)	I
Tea	CRM GBW 07605	(0,024)	I
<i>Živočišný materiál</i>			
Human Hair	CRM GBW 07601	(0,014)	I
<i>Vody</i>			
Trace Elements in Water	NIST SRM 1643c	(0,0079 mg L ⁻¹)	I
<i>Popoly</i>			
Ash from City Waste disposal incinerator	CRM 176	2,85	C

^aC – certifikované údaje; ^bI – informatívne údaje

N(1-karbaetoxypentadecyl)-trimetylamónium bromid $C_{21}H_{44}ONBr$ na modifikovanom silikagéle C18. Na elúciu asociátu použili etanol.

5.5. Iónová chromatografia

Silno kyslý vymieňač kationov Nucleosil 10-SA bol použitý pre iónovo-chromatografickú separáciu Tl a ďalších kationov so zaradeným derivatizačným krokom (reakcia s 4-(2-pyridylazo)resorcinom (PAR) pri pH 11)³⁶. Coetzee a spol.⁶¹ oddelili Tl(III) od Tl(I) prevedením Tl(III) do komplexnej aniónovej formy Tl(III)-DTPA. Forma Tl(I) komplex s DTPA netvorí. Obe špecie Tl boli oddelené iónovou chromatografiou na katexovej kolóne Dionex. Ióny Tl(I) boli následne eluované s HNO_3 .

6. Metódy stanovenia

V posledných rokoch je problematike vývoja analytických postupov na stanovenie tália v environmentálnych vzorkách venované veľké úsilie. Na tento účel sa používajú viaceré inštrumentálne techniky: voltametria^{34,62}, neutrónová aktivačná analýza, spektrofotometria⁶³, hmotnostná spektrometria⁶¹, atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou ICP OES (cit.⁶¹) a metódy atómovej absorpčnej spektrometrie AAS (cit.^{20,64}), najmä s elektrotermickou atomizáciou ETAAS (cit.^{21,36,42,45,65}) a s generovaním hydridov HGAAS (cit.^{66–68}). Metódy separácie a detekcie sú stále zdokonaľované a navrhované sú aj ich nové kombinácie. Najviac využívané techniky v tejto oblasti sú založené na spojení chromatografických metód s metódami atómovej spektrometrie⁶⁹. Na kontrolu správnosti celkových obsahov tália existuje už pomerne veľký počet certifikovaných referenčných materiálov (tab. II).

6.1. Atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS)

Technika ETAAS sa pomerne často používa pre stanovenie veľmi nízkych obsahov tália. Medza stanovenia Tl v roztokoch pri použití vlnovej dĺžky 276,8 nm je dostatočne nízka ($0,027–0,5 \mu g l^{-1}$) (cit.⁶⁵), ale chloridy a fluoridy majú interferenčné vplyvy na analytický signál. Podobne aj niektoré kationy, hlavne Fe, prítomné vo väčšom množstve znižujú signál⁷⁰. Z toho dôvodu je potrebné oddeliť tálium od matrice vzorky (použitie metódy prídavku štandardu nie je dostačujúce)⁷¹. Pretože nie všetky spektrálne interferencie sú dostatočne známe, je potrebné použiť korekciu pozadia. V ETAAS sa teplota rozkladu analyzovaných roztokov pohybuje od 400 do 500 °C; atomizácia prebieha pri teplote 2200–2500 °C (cit.^{5,21,64,65}). V prítomnosti halogenidov sa teplota rozkladu redukuje, naproti tomu chemické modifikátory dovoľujú rozklad pri vyšších teplotách. Nízke obsahy halogenidov môžu byť odparené so zriedenou H_2SO_4 ešte pred rozkladom Tl

(cit.⁷¹). V $0,02 mol l^{-1}$ roztoku amónnej soli EDTA pri pH 10 je tolerancia voči chloridom 400× väčšia ako v $0,1 mol l^{-1} HNO_3$ (cit.⁷²). Počas stanovenia tálium nevytvára karbidy. Grafitové kyvetky s ochrannou vrstvou poskytujú v závislosti od matrice roztoku vyššie signály⁷³. Prídavok rôznych chemických modifikátorov, napr. $Ni(NO_3)_2$, $Pd(NO_3)_2$ alebo $Mg(NO_3)_2$ (cit.⁷⁴), sa osvedčil najmä z dôvodu eliminácie halogenidov. Chemický modifikátor Pd/Mg dovoľuje rozklad až pri 1000 °C a prídavok Pd zvyšuje teplotu rozkladu až na 1400 °C, ale $Ni(NO_3)_2$ má malý účinok (rozklad < 600 °C) (cit.⁷⁴). Za účelom stabilizácie teplotných podmienok v spojení s rovnomerným výhrevom atomizátora sa odporúča použitie kyvetiek s ochrannou vrstvou a platformou³⁶. Presnosť stanovenia Tl vyjadrená relatívnu štandardnou odchýlkou sa pohybuje od 4 do 12 % (cit.^{36,45,65}).

6.2. Atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP AES)

Najcitlivejšou emisnou čiarou Tl pri použití indukčne viazanej plazmy je čiara 190,86 nm, nutné je však prostredie vákua. Pri bežných pracovných podmienkach je možné použiť štyri emisné čiary 276,78; 351,92; 375,72 a 535,04 nm (cit.⁷⁵). Citlivosť uvedených analytických čiar Tl je však nevyhovujúca pre získanie prijateľných výsledkov zo vzoriek s variabilnou maticou. Preto ich priama aplikácia na roztoky rozložených vzoriek hornín, pôd a biologických vzoriek je omedzená⁵. Pri excitačnej frekvencii 50 MHz sa dosahuje lepšia medza dôkazu ako pri 100 MHz (cit.⁷⁵). Tálium sa ľahko excituje, optimálne signály v pomere k pozadiu sa dosahujú už pri nízkych výkonoch

6.3. Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP MS)

ICP MS je relatívne nová analytická metóda, pri ktorej indukčne viazaná plazma slúži ako zdroj iónov analyzovaných hmotnostným spektrometrom, najčastejšie kvadrupólovej konštrukcie. Hmotnostné spektrá sú jednoduchšie ako spektrá optické, čím sa znižuje vplyv spektrálnych interferencií, napriek tomu v plazme môže dochádzať k asociácii atómov a iónov, a preto je potrebné venovať pozornosť zloženiu matrice a chemickej úprave vzoriek tak, aby nedochádzalo k hmotnostným prekryviam. Metóda poskytuje lepšiu dôkazuschopnosť ako ICP AES a ETAAS, lineárnu kalibráciu v rozsahu až 5 poriadkov⁷⁶, možnosť stanovenia nuklidov od relatívne atómovej hmotnosti 3 do 256. Veľkou výhodou použitia metódy ICP MS v oblasti analýzy jednotlivých zložiek životného prostredia je možnosť rýchleho, spoľahlivého a súbežného stanovenia veľa prvkov a izotopových pomerov z pomerne malého objemu vzorky⁷⁷. Ďalšou výhodou je možnosť stanovenia v oblasti ppt obsahov prvkov ($ng l^{-1}$) bez potreby ich pre-

koncentrácie alebo použitia chemických modifikátorov na elimináciu interferenčných vplyvov⁸⁰.

Stetzenbach a spol.⁸¹ použili metódu ICP MS s ultrazvukovým zhmlovačom na stanovenie tália v podzemných vodách. Medza dôkazu pre Tl bola 2 ng L^{-1} , pričom koncentrácia Tl bola v rozmedzí od 280 do 400 ng L^{-1} . Ketterer a Fiorentino⁸² pri stanovení špecií Tl metódou ICP MS najskôr vykonali separáciu Tl(I) vo forme TlBr zrazeniny; Tl(III) zostáva v roztoku. Coetzee a spol.⁸³ kombináciou chromatografickej metódy s ICP MS detekciou získali medzu dôkazu 25 ng L^{-1} pre Tl(I) a 70 ng L^{-1} pre Tl(III). Karlsson a spol.⁸⁴ zistili ICP MS stanovením, že obsahy Tl v jazernej vode centrálnej časti Švédska boli v rozsahu od $15\text{--}150 \text{ ng L}^{-1}$. Ďalší autori analyzovali pôdne výluhy v lúčavke kráľovskej metódou ICP MS (cit.^{85,86}). Obsahy Tl sa pohybovali v rozsahu od $0,08$ do $3,67 \text{ mg kg}^{-1}$.

7. Záver

V poslednom období sa veľká pozornosť v oblasti environmentálneho výskumu sústreďuje na frakcionáciu a špeciálnu analýzu, najmä toxických látok, za účelom stanovenia koncentrácie príslušných frakcií a špecií, nakoľko údaje o ich celkovej koncentrácii poskytujú len málo informácií o ich mobilite v životnom prostredí a tendencii akumulovať sa v organických a anorganických systémoch.

Predkladaná práca podáva stručný prehľad o separačno-prekoncentračných postupoch a metódach stanovenia tália a jeho rôznych frakcií, resp. foriem v prírodných vzorkách. Výber významných článkov a knižných prác umožní doplniť poznatky, ktoré môžu byť využité pri riešení uvedenej problematiky.

Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied VEGA č. 1/3555/06, 1/3561/06, 1/4463/07, 1/4464/07 a 1/0272/08 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVT-20-042002, LPP-0038-06, LPP-0188-06, SK-CZ-0044-07 a APVV-0539-07.

LITERATÚRA

- Lee A. G.: *The Chemistry of Thallium*. Pergamon Press, London 1971.
- Boyarsky I., Crisan A. D.: *Toxicity, Thallium*. eMedicine, Department of Emergency Medicine, Magee-Women's Hospital of the University of Pittsburgh Medical Center, Pittsburgh 2006.
- Alloway B. J.: *Heavy Metals in Soils*. Blackie, Glasgow and London, J. Wiley and Sons, New York 1990.
- Bowen H. J. M.: *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, New York 1979.
- Sager M., v knihe: *Thallium in the Environment* (Nriagu J. O., ed.), chap. 5, J. Wiley and Sons, New York 1998.
- Sahl K., Albuquerque C. A. R., Shaw D. M.: *Handbook of Geochemistry* (Wedepohl K. H. ed.), Vol. II, Section 5. Springer-Verlag, Berlin 1978.
- Smith I. C., Carson B. L.: *Trace Metals in the Environment: Volume 1, Thallium*. Ann Arbor Science, Ann Arbor 1977.
- Shaw D. M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 2, 118 (1952).
- IPCS: *Thallium*. International Program on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 182, World Health Organization, Geneva, Switzerland 1996.
- Shaw D. M.: *Phys. Chem. Earth* 2, 164 (1957).
- Nriagu J. O. (ed.): *Thallium in the Environment*. J. Wiley and Sons, New York 1998.
- Zitko V.: *Chemistry, Application, Toxicity and Pollution Potential of Thallium*. Technical Report Number 518. Department of the Environment, Fisheries and Marine Service, Research and Development Directorate, Biological Station, St. Andrews, New Brunswick, Canada 1975.
- Bowen H. J. M.: *Trace Elements in Biochemistry*. Academic Press, New York 1966.
- Twining B. S., Twis M. R., Fisher N. S.: *Environ. Sci. Tech.* 37, 2720 (2003).
- Schedlbauer O. F., Heumann K. G.: *Appl. Organomet. Chem.* 14, 330 (2000).
- Voskresenskaya N. T., Cekhonya T. I.: *Geokhim.* 1396 (1980).
- Geilmann W., Neeb K. H.: *Fres. Z. Anal. Chem.* 165, 251 (1959).
- Pfreppe G.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 193, 179 (1963).
- Veselago L. S., Novikov A. I.: *Radiokhim.* 19, 192 (1977).
- Lin T. S., Nriagu J.: *Environ. Sci. Technol.* 33, 3394 (1999).
- Sager M.: *Microchim. Acta* 106, 241 (1992).
- Adriano D. C.: *Trace Elements in Terrestrial Environments – Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Springer-Verlag, New York 2001.
- Hubert A. E., Chao T. T.: *Talanta* 32, 568 (1985).
- Zdanowicz V. S., Finneran T. W., Kothe R., v knihe: *Sampling and Analytical Methods of the National Status and Trends Program National Benthic Surveillance and Mussel Watch Projekts 1984–1992*, Volume III, Comprehensive Descriptions of Elemental Analytical Methods (Lauenstein G. G., Cantillo A. Y., ed.) chap. 2. National Oceanic and Atmospheric Administration, Silver Spring, Maryland 1993.
- Chapman J. F., Leadbeater B. E.: *Anal. Lett.* 13, 439 (1980).
- Jones J. A., Lee A. F.: *Rep. Natl. Inst. Metall.* 1979, 2022.
- Yan D., Zhang J., Schwedt G.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 331, 601 (1988).
- Rudnev N. A., Malofeeva G. I., Rasskazova V. S.: *Zav. Lab.* 27, 20 (1961).
- Brüggerhoff H., Jackwerth E., Raith B., Stratmann A.,

- Gonsior B.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 311, 252 (1982).
30. Berndt H., Jackwerth E.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 283, 15 (1977).
 31. Günther K., Henze W., Umland F.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 327, 301 (1987).
 32. Martin F., Garcia I., Dorransoro C., Simon M., Aguilar J., Ortiz I., Fernandez E., Fernandez J.: *Soil & Sed. Cont.* 13, 25 (2004).
 33. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: *Anal. Chem.* 51, 844 (1979).
 34. Solomons W., Förstner U.: *Metals in the Hydrocycle*. Springer, Berlin 1984.
 35. Lehn H., Schoer J.: *Proc. Int. Conf. Heavy Met. Environm., Athens, 1985*, 286.
 36. Sager M., Pucsko R., Belocky R.: *Arch. Hydrobiol.* 84, 37 (1990).
 37. Psenner R., Pucsko R., Sager M.: *Arch. Hydrobiol.* 70, 111 (1984).
 38. Lukaszewski Z., Karbowska B., Zembruski W.: *Elektroanalysis* 15, 480 (2003).
 39. Villar M., Alava F., Lavilla I., Bendicho C.: *J. Anal. At. Spectr.* 16, 1424 (2001).
 40. Quevauviller Ph., Rauret G., López-Sánchez J. F., Rubio R., Ure A., Muntau H.: *The Certification of the EDTA-extractable Contents (Mass Fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in Sediment Following a Three-step Sequential Extraction Procedure*. European Commission BCR information reference materials. Brussels 1977.
 41. Degtev M. I., Toropov L. I., Makhnev Yu. A.: *Zh. Prikl. Spekr.* 48, 278 (1988).
 42. Kawaguchi H.: *Bunseki Kagaku* 49, 801 (2000).
 43. Itawi R. K., Turel Z. B.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.* 87, 151 (1984).
 44. Zolotov Yu. A., Alimarin I. A., Sukhanovskaya A. I.: *Zh. Anal. Khim.* 20, 165 (1965).
 45. Cvetković J., Arpadjan S., Karadjova I., Stafilov T.: *Spectrochim. Acta, Part B* 57, 1101 (2002).
 46. Sager M., Tölg G.: *Microchim. Acta* II, 231 (1982).
 47. Günther K., Umland F.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 333, 6 (1989).
 48. Tsukahara I., Sakakibara M., Yamamoto T.: *Anal. Chim. Acta* 83, 251 (1976).
 49. Rao K. A., Acharya B. V., Muralidhar N., Rangamannar B.: *Radioanal. Nucl. Chem.* 94, 351 (1985).
 50. Reddy A. S., Reddy M. L. P.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 94, 259 (1985).
 51. Ramakrishna R. S., Fernandopulle M. E.: *Anal. chim. Acta* 60, 87 (1972).
 52. Rao R. R., Khopkar S. M.: *Bunseki Kagaku* 33, E473 (1984).
 53. Kar S. B., Ray U. S. J.: *Indian Chem. Soc.* 62, 701 (1985).
 54. Singh N. J., Tandon S. N.: *Anal. Lett.* 10, 701 (1977).
 55. Jain A. K., Agrawal S., Singh R. P.: *J. Radioanal. Chem.* 60, 111 (1980).
 56. Yang X. G., Jackwerth E.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 331, 588 (1988).
 57. Kimura M.: *Talanta* 24, 194 (1977).
 58. Pfepper J.: *J. Chromatogr.* 110, 133 (1975).
 59. Sahoo S. K., Khopkar S. M.: *Analyst (London)* 113, 1781 (1988).
 60. Otruba V., Adamová D.: *Proceedings, XIIIth Seminar on Atomic Spectrochemistry, Podbanské, sept. 1996* (Krakovská E., ed.), p. 302 (1996).
 61. Coetzee P. P., Fischer J. L., Hu M.: *Water SA* 29, 17 (2003).
 62. Schedlbauer O. F., Heumann K. G.: *Anal. Chem.* 71, 5459 (1999).
 63. Deb M. K., Agnihotri P. K., Thakur M., Mishra R. K.: *Chem. Spec. Bioavail.* 10, 53 (1998).
 64. Ebarvia B., Macalalad E., Rogue N., Rubeška I.: *J. Anal. At. Spectr.* 3, 199 (1988).
 65. Čundeva K., Pavlovska G., Stafilov T.: *J. Serb. Chem. Soc.* 66, 709 (2001).
 66. Yan Du., Yan Z., Cheng Guang-shen, Li An-mo: *Talanta* 31, 133 (1984).
 67. Aznarez J., Vidal J. C., Marco L., Galban J.: *Euroanalysis VI, Paris, Sept. 7–11, 1987*. Abstracts, GAMS, Abstract Th 613, Paris 1987.
 68. Yhu D., Xu S. K.: *At. Spectr.* 21, 136 (2000).
 69. Harrison R. M., Rapsomanikis S.: *Environmental Analysis Using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy*. Ellis Howood Limited, J. Wiley and Sons, New York 1989.
 70. Machata G., Binder R.: *Z. Rechtsmed.* 73, 29 (1973).
 71. Slavin W., Carnrick G. R., Manning D. C.: *Anal. Chim. Acta* 138, 103 (1982).
 72. Matsusaki K., Yoshimo T.: *Bunseki Kagaku* 35, 931 (1986).
 73. Beaty M., Barnett W., Grobanski Z.: *At. Spectr.* 1, 72 (1980).
 74. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *Anal. Chem.* 60, 2567 (1988).
 75. Boumans P. W. J. M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 44 1285 (1989).
 76. Sansoni B., Brunner W., Wolff G., Ruppert H., Ditrlich R.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 331, 154 (1988).
 77. Bendl J., Koubek J., Sychra V.: *Sborník přednášek ze semináře „Anorganická analýza v životním prostředí“ 27.02. – 02. 03. 1995 v Komorní Lhotce* (Helán V., ed.), str. 63 (1995).
 78. Park Ch. J., Hall G. E. M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 355 (1988).
 79. Gregoire D.C.: *Spectrochim. Acta, Part B* 42, 895 (1987).
 80. Chou L. Ch., Moffatt J. D., v kniže: *Thallium in the Environment*. (Nriagu J. O., ed.), chap. 7, J. Wiley and Sons, New York 1998.
 81. Stetzenbach K. J., Amano M., Kremer D. K., Hodge V. F.: *Ground Water* 32, 976 (1994).
 82. Ketterer M. E., Fiorentino M. A.: *Anal. Chem.* 67, 4004 (1995).
 83. Coetzee P. P., Fischer J. L., Hu M.: *Water SA* 29, 17 (2003).

84. Karlsson S., Bäckström M., Lifvergren T.: ICP Information Newsletter 28, 556 (2003).
85. Zbiral J., Medek P., Kuban V., Cizmárov E., Nemeč P.: Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. 31, 2045 (2000).
86. Sanka M., Nemeč P.: ICP Information Newsletter 8, 558 (2003).

M. Kališ, P. Matúš, M. Bujdoš, and J. Medved'
(Geological Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic):
Fractionation, Speciation Analysis and Determination of Thallium in Environmental Samples

The natural sources of Tl are less bioavailable and hence of less concern in regulation than its anthropogenic

sources. Tl is more toxic to mammals than Hg, Cd, Pb, Ag, Cu or Zn and has been responsible for many poisonings. Tl occurs in two oxidation states, Tl(I) and Tl(III), the former being the predominant species in natural environment. In contrast to inorganic compounds, in which the Tl(I) ion is more stable in aqueous solutions than the Tl(III) ion, the latter is more stable in organic compounds. As the Tl concentrations in environmental samples are in the $\mu\text{g kg}^{-1}$ range or less, it is necessary to use separation and preconcentration techniques, such as coprecipitation. The frequently used methods of Tl fractionation and speciation analysis are extraction, ion exchange and ion chromatography. They are combined with Tl determination using voltammetry, neutron activation analysis, spectrophotometry, mass spectrometry, inductively coupled plasma optical emission spectrometry and electrothermal and hydride-generation AAS.

VŠCHT Praha přijme na Ústav biochemie a mikrobiologie odborného pracovníka

Požadavky:

- VŠ vzdělání přírodovědného zaměření,
- znalost technik molekulární biologie.

Nabízíme:

- místo ve výzkumném centru REMOROST: Regulace morfogeneze rostlinných buněk a orgánů,
- zajímavou práci na moderně vybaveném pracovišti,
- příležitost k osobnímu rozvoji,
- pracoviště v blízkosti metra,
- zaměstnanecké výhody (šest týdnů dovolené, pružnou pracovní dobu, příspěvek na stravování, rekreaci, penzijní připojištění, návštěvu kulturních zařízení).

Nástup: 1.11. 2007
na dobu určitou (3 roky)

Kontakt: Ústav biochemie a mikrobiologie, prof. RNDr. Olga Valentová, CSc.,
e-mail: olga.valentova@vscht.cz, tel. 220 445 102