

Bestimmung von Thallium in Bodenaufschlüssen mit der flammenlosen Atomabsorption in Zirkonium-beschichteten Graphitrohren

Wolfgang Schmidt und Folker Dietl

Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München

Institut für Strahlenschutz, Ingolstädter Landstraße 1, D-8042 Neuherberg, Bundesrepublik Deutschland

Determination of Thallium in Digested Soils by Means of Flameless Atomic Absorption with Zirconium Coated Graphite Tubes

Summary. After removing the major part of iron from digested soil solutions by an extraction with acetylacetone/chloroformium, thallium is enriched by an extraction with APDC/MIBK (ammoniumpyrrolidine/methylisobutylketone) and subsequent reextraction with nitric acid. The preliminary separation of iron is necessary in order to avoid interferences. After the above mentioned treatment of the solutions no interferences of thallium by accompanying ions can be observed, if the analyses are carried out in zirconium coated graphite tubes.

Investigations of recoveries confirmed that extraction and reextraction of thallium were quantitative. Detection limits were found to be 0.007 mg Tl/l reextract. Thallium is enriched by a factor of five. Besides thallium (in mono- or trivalent state), Cd, Pb, Co and Ni can be determined with the same procedure.

Zusammenfassung. Nach Abtrennen des größten Teiles des in den Bodenaufschlüssen vorhandenen Eisens mit Acetylaceton/Chloroform wird Thallium durch eine Extraktion mit APDC/MIBK (Ammoniumpyrrolidin/Methylisobutylketon) mit anschließender Reextraktion mit Salpetersäure angereichert. Das Abtrennen des Eisens ist notwendig, um Störungen zu vermeiden. Nach der oben erwähnten Behandlung der Aufschlußlösungen können keine Störungen durch Begleitonen auf die Absorption des Thalliums beobachtet werden, jedoch nur dann, wenn Zirkonium-beschichtete Graphitrohre als Absorptionsvolumina verwendet werden.

Wiederfindungsversuche bestätigten den quantitativen Verlauf von Extraktion und Reextraktion des Thalliums. Als Nachweisgrenze für Thallium wurde eine Konzentration von 0,007 mg/l ermittelt. Thallium wird um den Faktor fünf angereichert. Mit dem angegebenen Verfahren können neben Thallium, gleichgültig, ob es in ein- oder dreiwertiger Form vorliegt, auch noch Cd, Pb, Co und Ni bestimmt werden.

Einleitung

Wegen der geringen Thalliumkonzentrationen in den meisten Böden kann dieses Element nicht mit der Flammenatomabsorption bestimmt werden. Es ist daher notwendig, die Analyse mit der wesentlich nachweisstärkeren flammenlosen Atomabsorption durchzuführen [3, 9, 17].

In früheren Arbeiten [14–16] wurde von uns die Bestimmung von Cadmium, Blei, Cobalt und Nickel mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorption unter Verwendung Zirkonium-beschichteter Graphitrohre als Absorptionsvolumina beschrieben. Dazu wurden die oben erwähnten vier Elemente zur Anreicherung mit Ammoniumpyrrolidin/Methylisobutylketon (APDC/MIBK) extrahiert und nach anschließender Reextraktion [14–16] mit Salpetersäure vermessen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, jene Bedingungen zu ermitteln, die es gestatten, auch das Thallium nach einem gegebenenfalls zu modifizierenden Anreicherungsverfahren in den salpetersauren Reextrakten neben Cadmium, Blei, Cobalt und Nickel mit der flammenlosen Atomabsorption störungsfrei in den oben erwähnten, beschichteten Graphitrohren bestimmen zu können.

Experimentelles

Geräte. Atomabsorptions-Spektralphotometer, Modell 410 G; Graphitküvette mit Halterung und Programmierereinheit, Modell HGA 500; Probenautomat, Modell AS-1; Universaldrucker, Modell UP 1. Alle Geräte von Perkin-Elmer & Co. GmbH, Bodenseewerk, Überlingen. Kompensationsschreiber, Modell „servo/riter“, von Texas Instruments Inc. Houston, Texas.

Reagentien. Alle verwendeten Reagentien waren p.a.-Qualität (Merck).

Für die Bestimmung mit der flammenlosen Atomabsorption wurden Lösungen hergestellt, die in 100 ml 0,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0 und 50,0 µg Tl, sowie 20 ml 65%ige Salpetersäure enthielten.

4%ige APDC-Lösung wurde jeden Tag, gesättigte $ZrOCl_2$ -Lösung alle zwei Wochen frisch hergestellt.

Verfahren

Abtrennung von Eisen. 25 ml der salpetersauren Bodenaufschlußlösung (entspr. 1 g Bodenprobe) [4] werden in

einem Becherglas mit 5 ml Tartratpuffer (1 M Weinsäure und 0,1 M Natriumtartrat) versetzt und mit verdünntem Ammoniak zunächst auf ungefähr pH 4 und nach Abklingen der Neutralisationswärme auf pH 7 gebracht. Die Lösung wird quantitativ in einen 100-ml-Scheidetrichter übergeführt und anschließend mit 50 ml eines Gemisches von Acetylaceton/Chloroform (1:1) versetzt und 10 min geschüttelt. Wenn die organische, durch Eisenacetylacetonat rot gefärbte Phase sich von der wässrigen getrennt hat, wird die schwere organische Phase abgelassen und verworfen. Das Ausschütteln wird mit 25 ml reinem Chloroform wiederholt.

Anreicherung von Thallium. Die wässrige Phase wird im Scheidetrichter belassen, mit 1 ml 4%iger APDC-Lösung versetzt und kurz geschüttelt. Nach einer Einwirkungszeit des APDC von 5 min werden 25 ml MIBK zugegeben und 5 min kräftig geschüttelt. Dabei lösen sich die Metallchelate im MIBK. Wenn sich die organische Phase von der wässrigen getrennt hat, wird die wässrige Phase abgelassen und verworfen. Die organische Lösung wird anschließend zweimal mit ca. 25 ml dest. Wasser gewaschen, wobei nach dem zweiten Waschvorgang die Phasen besonders sorgfältig getrennt werden müssen.

Zur Zerstörung der im MIBK gelösten Chelate und zur Reextraktion von Thallium werden 2 ml halbkonz. MIBK-gesättigte Salpetersäure zugegeben und 1 h geschüttelt. (Diese Schüttelzeit genügt, wenn außer Thallium nur noch Cadmium und Blei zu bestimmen sind. Sollen auch noch Cobalt und Nickel analysiert werden, muß ca. 16 h geschüttelt werden.) Nach Zugabe von 3 ml MIBK-gesättigtem dest. Wasser und abermaligem kurzen Schütteln wird nach Trennung der beiden Phasen der wässrige Reextrakt aufgefangen. Da mit Zugabe von 2 ml Säure und 3 ml Wasser, beides MIBK-gesättigt, das Endvolumen der wässrigen Phase von 5 ml vorhanden ist, kann ohne weitere Volumeneinstellung der Reextrakt direkt mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorption vermessen werden.

Beschichtung der Graphitrohre. Ein handelsübliches, unbeschichtetes Graphitrohr wird in mit Triton X100 entspanntes Wasser, anschließend in gesättigte $ZrOCl_2$ -Lösung gelegt, nach 12 h herausgenommen und getrocknet. Nach Reinigung der Kontaktkonen an beiden Enden des Rohres (auskristallisiertes $ZrOCl_2$ wird abgewischt) wird es in die Halterung des Gerätes eingespannt und erst langsam, dann zweimal schnell auf 2700°C aufgeheizt. Genaue Details der Vorschrift können einer früheren Arbeit [14] entnommen werden.

Bestimmung von Thallium mit der flammenlosen Atomabsorption. Die Vermessung der Eichlösungen und der Reextrakte erfolgt bei eingeschalteter Deuteriumkompensation. Die entstehenden Signale werden digital in Betriebsart „Peakhöhenfesthaltung“ erfaßt und zur Kontrolle analog mit einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Probezuführung und Einspritzen der definierten Volumina erfolgt mit Hilfe eines Probenautomaten. Die Messung wird bei folgender Geräteeinstellung durchgeführt:

Einstellung des Atomabsorptions-Spektralphotometers

Wellenlänge (nm), 276,8; Lampenstromstärke (mA), 8; spektrale Spaltbreite (nm), 0,7; Spreizungsfaktor, 1.

Einstellung des Probenautomaten

Einspritzvolumen (μ l), 20; Wiederholung des Einspritzens einer Probe zwei- bzw. viermal.

Einstellung des Steuergerätes für das Graphitrohr

Stufe 1 Temperatur °C, 100; Einstellzeit bis zum Erreichen der Temperatur (s), 5; Zeit bei 100°C (s), 5.

Stufe 2 Temperatur °C, 350; Einstellzeit bis zum Erreichen der Temperatur (s), 55; Zeit bei 350°C (s), 5.

Stufe 3 Temperatur °C, 2400; Einstellzeit bis zum Erreichen der Temperatur (s), 1; Zeit bei 2400°C (s), 5.

Ein zusätzliches Ausheizen des Graphitrohres war nicht notwendig, da es sich schon bei der Temperatur der Stufe 3 selbst reinigt.

Während der Atomisierung (Stufe 3) wurde zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit der Argon-Schutzgasstrom im Inneren der Küvette von 300 ml auf 50 ml/min reduziert.

Bei Inbetriebnahme eines neuen, beschichteten Rohres wird eine Eichlösung mittlerer Konzentration wiederholt vermessen. Wenn die Signale schließlich immer wieder die gleiche Höhe aufweisen, wird mit der eigentlichen Analyse begonnen. Für diese Stabilisierung sind 10 bis 20 Heizcyclen notwendig.

Ergebnisse

Modifizierung des Anreicherungsverfahrens für Thallium

Die Extraktion des Thalliums mit APDC/MIBK [2, 5, 6, 8, 11, 14] aus den Bodenaufschlußlösungen, sowie die im Anschluß daran durchgeführte Reextraktion dieses Elementes mit Salpetersäure war aus mehreren Gründen notwendig:

Thallium kann je nach dem Verhältnis der Ausgangs- zu den Endvolumina angereichert werden (hier Anreicherungs-faktor fünf).

Viele Matrixionen werden nicht mitextrahiert und können somit die Bestimmung nicht stören.

Durch das Verwenden der salpetersauerer Reextrakte für die eigentliche Analyse werden Schwierigkeiten vermieden, die durch Kriecheffekte [15, 18] beim Injizieren des organischen Extraktes in das Graphitrohr auftreten.

Das erwähnte Anreicherungsverfahren [16], das sich bei der Analyse von Cadmium, Blei, Cobalt und Nickel sehr gut bewährt hatte, konnte in dieser Form für Thallium nicht übernommen werden.

Vorversuche hatten nämlich gezeigt, daß beim Vorhandensein von Eisenmengen in den Bodenaufschlüssen, die größer waren als das zugesetzte APDC binden kann, die Thalliumextraktion nicht mehr quantitativ verläuft. Darüber hinaus wurde bei der später beschriebenen Untersuchung von Störungen festgestellt, daß nur dann eine störungsfreie Thalliumanalyse im Zirkonium-beschichteten Graphitrohr möglich war, wenn der Gehalt an Eisen im Reextrakt den Wert von 250 mg/l nicht überschritt.

Es mußte daher der größte Teil des in den Bodenaufschlußlösungen vorhandenen Eisens vor der Extraktion des Thalliums entfernt werden.

Schließlich wurde eine Methode gewählt, bei der der größte Teil des Eisens vor der Thalliumanreicherung durch eine Extraktion mit Acetylaceton/Chloroform [7, 10] entfernt wurde.

Der bei den bereits vorher erwähnten früheren Arbeiten verwendete Citratpuffer wurde durch Tartratpuffer ersetzt und der pH-Wert von vier auf sieben erhöht. Unter diesen Bedingungen erfolgte dann eine optimale Abtrennung des Eisens. Bei einer Vorgabe von 5000 mg Fe/l Aufschlußlösung wurden nach Extraktion des Eisens und anschließender Durchführung des Anreicherungsverfahrens für Thallium noch durchschnittlich 10 mg Fe/l Reextrakt gefunden.

Trotz der oben erwähnten Änderungen des Anreicherungsverfahrens können in den Reextrakten neben Thallium auch noch Cadmium, Blei, Cobalt und Nickel quantitativ bestimmt werden.

Untersuchungen von Störungen

Bei der Anreicherung von Thallium durch Extraktion mit APDC/MIBK und Reextraktion mit Salpetersäure werden verschiedene Begleitelemente wie Cd, Co, Cu, Fe, Ni und Zn vollständig, Cr, Mn und V zu einem geringen Teil mitextrahiert und gelangen dabei in die zur Vermessung dienenden Reextrakte. Diese enthalten darüber hinaus Salpetersäure in gleichbleibender Konzentration (20 ml 65%ige HNO₃/100 ml).

Die mit APDC/MIBK nicht extrahierbaren Ionen werden durch zweimaliges Auswaschen mit dest. Wasser entfernt (vergl. Abschnitt „Verfahren“) und brauchten daher bei diesen Untersuchungen nicht berücksichtigt zu werden.

Für die Untersuchung etwaiger Störungen bei der Analyse des Thalliums durch die erwähnten Begleitelemente wurden Lösungen hergestellt, die im Liter 0,5 mg Tl, 200 ml 65%ige HNO₃ und jeweils folgende Mengen an Begleitelementen enthielten: Fe 1000; 500; 250; Zn 200; Cu und Pb je 100; Co und Ni je 20; Cd, Cr, Mn und V je 10. Ferner wurde eine Vergleichslösung hergestellt, die nur Thallium und Salpetersäure in den angegebenen Konzentrationen enthielt.

Die Konzentration des Eisens mit 1000 mg/l war etwa so hoch, wie sie entsteht, wenn das gesamte, bei der Extraktion zugesetzte APDC mit Eisen umgesetzt und anschließend reextrahiert wird. Die Konzentration der anderen Begleitelemente war unter Berücksichtigung von Bodeneinwaage und Endvolumen der Reextrakte höher, als die in verschiedenen Arbeiten angegebenen [1, 12] oberen Grenzen der Durchschnittswerte.

Die oben erwähnten, für die Untersuchung etwaiger Störungen bei der Analyse des Thalliums hergestellten Lösungen wurden mit der flammenlosen Atomabsorption unter Verwendung Zirkonium-beschichteter Graphitrohre der Reihe nach vermessen und die erhaltenen Thallium-Signale mit denen verglichen, die bei der Vermessung der oben erwähnten Vergleichslösung gefunden wurden.

Dabei stellte sich heraus, daß die Analyse des Thalliums nur durch Eisen gestört wurde. Alle anderen zugesetzten Begleitelemente störten bei den hier verwendeten Konzentrationen nicht.

Die Störung durch Eisen war jedoch gravierend. In Gegenwart von 1000 mg Fe/l wurde das erhaltene Thallium-Signal um 35%, in Gegenwart von 500 mg Fe/l um 10% erniedrigt. Erst bei einer Eisenkonzentration von 250 mg/l konnte keine Störung auf die Absorption des Thalliums mehr beobachtet werden.

Auch eine zusätzliche Behandlung der Zirkonium-beschichteten Graphitrohre mit einer Fe³⁺-Lösung, die bei der Analyse von Cadmium und Blei [14, 15] zur Ausschaltung

Tabelle 1. Mittelwerte $\bar{x}$, Standardabweichungen s und Variationskoeffizienten V der mit der flammenlosen Atomabsorption wiedergefundenen Thalliumwerte. Berechnet aus je vier Einzelbestimmungen. Gegeben 0,2 mg Tl/l Reextrakt

Art der Proben	$\bar{x}$ mg Tl/l	s mg Tl/l	$V \pm \%$
Reextrakte Gruppe 1	0,202	0,013	6,4
Reextrakte Gruppe 2	0,191	0,011	5,8
Reextrakte Gruppe 3	0,197	0,013	6,6
Reextrakte Gruppe 4	0,204	0,012	6,0
Reextrakte Gruppe 5	0,197	0,011	5,6

der Eisenstörungen geführt hatte, brachte bei der Analyse des Thalliums keinen Erfolg.

Bei diesem Sachverhalt war es daher notwendig vor der Extraktion des Thalliums mit APDC/MIBK den größten Teil des in den Aufschlußlösungen vorhandenen Eisens soweit zu entfernen, daß nach der anschließenden Reextraktion mit Salpetersäure die Eisenkonzentration in den Meßlösungen 250 mg/l nicht überstieg. Das wurde mit einer, dem Anreicherungsverfahren vorgeschalteten Extraktion mit Acetylaceton/Chloroform erreicht (vgl. Abschnitt „Verfahren“).

Die Störung durch Eisen wurde zum Vergleich auch in Pyrographit-beschichteten Rohren durchgeführt. Dabei wurden folgende Erniedrigungen der Thalliumsignale in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration gefunden: Bei 1000 mg Fe/l 95%, bei 500 mg/l 90%, bei 250 mg/l 75%. Selbst bei 10 mg Fe/l wurden die Signale noch um 20% erniedrigt. Dabei konnte beobachtet werden, daß der Grad der Störung von Rohr zu Rohr selbst innerhalb einer Charge unterschiedlich war. Auf Grund dieser negativen Ergebnisse wurden keine weiteren Versuche mit Pyrographit-beschichteten Rohren mehr durchgeführt.

Kontrolle des Verfahrens

Der quantitative Verlauf des hier verwendeten Anreicherungsverfahrens sowie der störungsfreie Ablauf der Analyse wurden mit der Wiederfindungsmethode unter Verwendung von Aufschlußlösungen verschiedener Bodenproben überprüft.

Zu diesem Zweck wurden Aufschlußlösungen verschiedener Bodenproben geteilt und der einen Hälfte soviel Thallium zugegeben, daß die Konzentration dieses Elementes nach Durchführung des im Abschnitt „Verfahren“ angegebenen modifizierten Anreicherungsverfahrens um 0,2 mg Tl/l im Reextrakt erhöht war. Die andere Hälfte der Aufschlußlösung wurde ohne Zugabe von Thallium derselben Anreicherungsprozedur unterworfen. Die Wiederfindungsversuche wurden sowohl mit ein-, als auch mit dreiwertigem Thallium durchgeführt.

Diese Reextrakte wurden unter den in Abschnitt „Bestimmung von Thallium mit der flammenlosen Atomabsorption“ angegebenen Bedingungen analysiert. Die wiedergefundenen Werte wurden in Tabelle 1 zusammengestellt.

Auswertung und Bestimmung der Nachweisgrenzen

Beim Vermessen der Thalliumlösungen von 0 bis 0,5 mg Tl/l mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorption ergibt sich kein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und den gemessenen Extinktionen. Zur Auswertung wird

ein Polynom vierten Grades durch die Eichpunkte gelegt, wobei mindestens acht Eichpunkte vorhanden sein sollen. Die auf diese Weise berechneten Eichkurven werden zur Kontrolle mit einem Plotter aufgezeichnet.

Die Berechnung der Nachweisempfindlichkeit für Thallium erfolgte aus dem annähernd geradlinigen Teil der Eichkurve im Bereich zwischen 0 und 0,1 mg Tl/l nach einer in einer früheren Arbeit [13] angegebenen Methode.

Als Nachweisgrenze bei Verwenden der flammenlosen Atomabsorption ohne Signalspreizung wurde bei vier Bestimmungen im Mittel eine Konzentration von 0,007 mg Tl/l Reextrakt gefunden und zwar bei einer statistischen Sicherheit von 95%.

Dank. Wir danken Herrn Dr. K. Bunzl für wertvolle Diskussionen, sowie für die Erstellung der Rechenprogramme für die Auswertung und statistische Behandlung der Ergebnisse.

Literatur

1. Aubert H, Pinta M (1977) Trace elements in soils. Elsevier Publ Co, Amsterdam New York
2. Bächmann K (1981) Critic Rev Anal Chem 1
3. Brumsack HJ (1980) Chem Geol 31:1
4. Bunzl K, Chatterjee B, Hötzel H, Lapointe C, Rosner G, Winkler R (1983) Die Verteilung natürlicher Radionuklide im Boden um ein Kohlekraftwerk. GSF-Bericht (im Druck)
5. Cantle JE (1982) Atomic absorption spectrometry. Elsevier Publ Co, Amsterdam Oxford New York
6. Cresser MS (1978) Solvent extraction in flame spectroscopic analysis. Butterworths, London Boston Sydney Wellington Durban Toronto
7. Flaschka HA, Barnard AJ Jr (1972) Chelates in analytical chemistry. Marcel Dekker, New York
8. Hulanicki A (1967) Talanta 14:1371
9. Keil R (1981) Fresenius Z Anal Chem 309:181
10. Morrison GH, Freiser H (1966) Solvent extraction in analytical chemistry. John Wiley & Sons, Inc, New York
11. Parker CR (1972) Water analysis by atomic absorption spectroscopy. Varian Techtron Pty Ltd, Springvale
12. Scheffer F, Schachtschabel P (1976) Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke, Stuttgart
13. Schmidt W, Dietl F (1978) Fresenius Z Anal Chem 291:213
14. Schmidt W, Dietl F (1979) Fresenius Z Anal Chem 295:110
15. Schmidt W, Dietl F (1980) Fresenius Z Anal Chem 303:385
16. Schmidt W, Dietl F (1981) Fresenius Z Anal Chem 308:129
17. Seeger R, Groß M (1981) Z Lebensm Unters Forsch 173:9
18. Sturgeon RE, Bermann SS, Desaulniers A, Russell DS (1980) Talanta 27:85

Eingegangen am 11. April 1983