

Afdeling ACON

1985-11-20

RAPPORT 85.114

Pr.nr. 505.0500

Onderwerp: Literatuuronderzoek naar analysemethodieken voor de bepaling van thallium

Verzendlijst: directeur, sektorhoofden, direktie VKA, Bibliotheek  
(2x), afdeling Anorganische Contaminanten (4x), Projekt-  
beheer, Projektleider (Van Delft), LAC-werkgroep Zware  
Metalen, circulatie.



## Inhoud

- I Inleiding
- II Detectiemethoden
  - II.1 Grafietoven atomaire absorptie spectrometrie
  - II.2 Vlam atomaire absorptie spectrometrie
  - II.3 Hydride-generatie atomaire absorptie spectrometrie
  - II.4 Atomaire emissie spectrometrie
  - II.5 Voltammetrie
  - II.6 Röntgenfluorescentie
  - II.7 Massaspectrometrie
  - II.8 Neutronenactiveringsanalyse
  - II.9 Spectrofotometrie
- III Monsterontsluitingsmethoden
  - III.1 Biologische materialen
  - III.2 Geologische materialen
  - III.3 Diverse soorten monsters
- IV Preconcentratie/scheidingsmethoden
- V Speciatie
- VI Ringonderzoeken
- VII Slotopmerkingen
- VIII Literatuur

Verantwoordelijk: dr G. Vos  
Samensteller : dr G. Vos  
Projectleider : W. van Delft

## I Inleiding

Hoewel in Nederland in ruime mate onderzoek wordt verricht naar vóór-  
komen, biologische relevantie, metabolisme en toxiciteit van zware  
metalen, is tot nu toe zeer weinig aandacht besteed aan het zeer  
toxische element thallium (Tl). Gepubliceerd onderzoek heeft voornamelijk  
betrekking op de toxicologie van acute vergiftigingen. Mogelijk  
is Tl echter een sterk onderschatte milieucontaminant. Contaminatie  
van het milieu met thallium kan onder andere optreden via de verbranding  
van fossiele brandstoffen (vooral kolen) en via de cementindustrie. Eind 70'er jaren bleek in W-Duitsland een gebied nabij een  
cementfabriek ernstig verontreinigd met Tl. In dit gebied werden zowel  
in bodem als planten sterk verhoogde Tl-gehalten aangetroffen. Dit  
incident heeft in W-Duitsland geleid tot een toenemende aandacht voor  
dit element. In de Verenigde Staten is Tl door de Environmental Protection  
Agency opgenomen in de lijst van "priority pollutants".  
Gezien de zeer hoge toxiciteit van Tl (Tl is bv. aanzienlijk toxischer  
dan Cd), lijkt de uitvoering van, in eerste instantie, een literatuur-  
onderzoek naar vóórkomen en chronische toxiciteit van dit element van  
belang. Een dergelijk literatuuronderzoek zou uitsluitend moeten geven  
omtrent de wenselijkheid van nader onderzoek naar de aanwezigheid van  
Tl in het Nederlandse milieu.

Als eerste aanzet wordt hier een literatuuronderzoek naar analyse-  
methodieken voor de bepaling van Tl gepresenteerd. In de periode  
1980-1985 zijn ca. 90 publicaties over dit onderwerp verschenen,  
hetgeen gering is indien men dit bijvoorbeeld vergelijkt met het aantal  
artikelen, dat is verschenen over de bepaling van Cd (ca. 500) en  
Pb (ca. 600) met behulp van AAS- en AES-technieken. Gezien de lage  
concentraties, waarin Tl gewoonlijk voorkomt, is hoofdzakelijk aandacht  
besteed aan gevoelige detectiemethoden. Tevens wordt ingegaan op  
monsterontsluitingsmethoden voor de bepaling van Tl.

## II Detectiemethoden

### II.1 Grafietoven atomaire absorptie spectrometrie

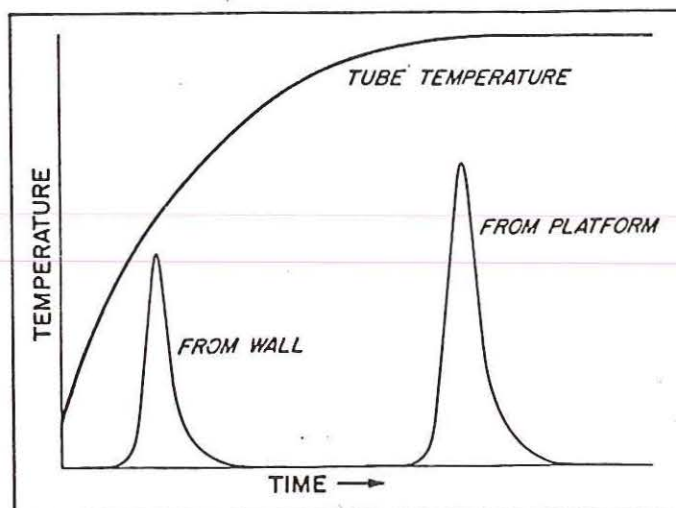
De in dit rapport verwerkte publicaties met betrekking tot de bepaling  
van Tl met behulp van grafietoven atomaire absorptie spectrometrie  
(GFAAS) zijn kort weergegeven in tabel 1 (blz. 45).



Grafietoven atomaire absorptie spectrometrie is verreweg de meest toegepaste techniek voor de bepaling van lage Tl-niveaus. Deze techniek heeft z'n populariteit te danken aan z'n specifieke en gevoelige detectie. De absorptie wordt gemeten bij 276,8 nm, waarbij in het algemeen een spleetbreedte van 0,7 nm en Argon als purgegas worden toegepast. Heinrichs en Keltsch (53) gebruikten echter een mengsel van waterstof en stikstof. Bij het merendeel der beschreven analysemethoden wordt maximum power heating in combinatie met gasstop gedurende de atomisatiestap toegepast. Voor het overige variëren de door de diverse onderzoekers toegepaste meetcondities sterk. Deze variatie in meetcondities wordt in belangrijke mate veroorzaakt door de sterke matrixgevoeligheid van de Tl-bepaling met behulp van GFAAS. Bij hoge zoutconcentraties, vooral chlorides, kunnen, evenals bij de bepaling van o.a. Cd, verliezen optreden vóór de atomisatiestap of kunnen interferenties optreden in de dampfase, terwijl ook zuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) en andere metalen (Fe, Co, Ni, Zn, Cu) de bepaling kunnen storen. Vele onderzoekers hebben getracht om door middel van diverse methoden deze interferenties te reduceren, waarbij de meeste aandacht is besteed aan de sterkst storende component: chloride. Voor het reduceren cq. elimineren van interferenties komen een aantal technieken in aanmerking nl. 1) matrixmodificatie, 2) standaardadditie, 3) toepassing L'vov platform, 4) Zeeman achtergrondcorrectie, 5) meting van piekoppervlak, 6) coaten grafietbuisje, 7) aerosol depositie, 8) microboat techniek, 9) methode van het middelen van interferenties en 10) toepassen van scheidingstechnieken. Veelal worden combinaties van verschillende methoden toegepast. Vooral Slavin en medewerkers hebben veel onderzoek verricht naar het optreden van storingen bij toepassing van de GFAAS-techniek. Hoewel commerciële belangen (o.a. introductie van Perkin Elmer Zeeman AAS systeem) bij hun onderzoekingen en publicaties ongetwijfeld een belangrijke rol hebben gespeeld, moet toch erkend worden, dat Slavin et al. een belangrijke bijdrage hebben geleverd aan het breder toepasbaar maken van de GFAAS techniek. Ten aanzien van Tl verrichtten Slavin et al. onderzoek naar het optreden van storingen door  $\text{HClO}_4$  (26) en door chlorides (32,37,51). Van storingen door  $\text{HClO}_4$  werd voor het eerst melding gemaakt door Fuller (43). Fuller onderzocht de invloed van diverse zuren op de bepaling van Tl. Bij toepassing van een verastemperatuur van  $750^\circ\text{C}$  en een atomisatietemperatuur

van 2200°C werd geen effect gevonden van  $H_2SO_4$  en  $HNO_3$ , terwijl de aanwezigheid van  $HCl$  en  $HClO_4$  reeds in zeer lage hoeveelheden resulteerde in een signaalonderdrukking. Met betrekking tot  $HCl$  werd het effect toegeschreven aan vervluchtiging van  $TlCl$  vóór de atomisatie. Verlaging van de verastemperatuur resulteerde niet in een verbetering. De interferenties werden sterk gereduceerd in aanwezigheid van 1%  $H_2SO_4$ . Ook  $HNO_3$  gaf een verbetering, maar minder sterk.  $HCl$  en  $HClO_4$  zijn uit de monsteroplossing te verwijderen door afroken met  $H_2SO_4$ . Op basis van deze resultaten pasten Slavin et al. (26) matrixmodificatie met  $H_2SO_4$  toe. In aanwezigheid van 1%  $H_2SO_4$  was het mogelijk de verastemperatuur te verhogen tot 600°C. Zonder  $H_2SO_4$  traden verliezen op > 350°C. De platformtechniek werd toegepast met een atomisatietemperatuur van 1400°C. In verband met de snelle aantasting van het gepyroliseerde platform in een  $H_2SO_4/HClO_4$  milieu werd overgestapt op een glassy carbon platform.

De platformtechniek is door Slavin et al. vooral uitgetest en toegepast voor het elimineren cq. reduceren van chlorideinterferenties. Het L'vov platform wordt toegepast om atomisatie onder min of meer isotherme condities te bewerkstelligen. Bij de momenteel nog veelvuldig toegepaste off wall atomisatie wordt het element vanaf de wand van het hete grafietbuisje geatomiseerd, waarna het in de relatief koele gasstroom terecht komt. Door dit temperatuurverschil kunnen o.a. re-combinatieeffecten optreden, welke aanzienlijke storingen en/of een



Figuur 1. Temperatuurverloop van de grafietoven en het verschijnen van een absorptiesignaal bij atomisatie vanaf de wand van een grafietbuisje en vanaf een platform (32).



afname in gevoeligheid tot gevolg kunnen hebben. Bij de platform-techniek wordt het platform opgewarmd door het Ar-gas in de oven. Het tijdstip waarop het absorptiesignaal verschijnt verschuift naar het moment, waarop het grafietbuisje en het gas een constante temperatuur hebben bereikt (zie figuur 1). Het is hierbij van belang de atomisatietemperatuur zo snel mogelijk te bereiken (maximum power heating), waarbij de atomisatietemperatuur niet te hoog moet worden gekozen. In eerste instantie werd gesteld, dat het verschil tussen de veras- en de atomisatietemperatuur zo klein mogelijk moest zijn om min of meer isotherme condities gedurende de atomisatiestap te bereiken. Recentelijk werd door Slavin op een KNCV-congres echter gemeld, dat een positief effect werd verkregen bij het toepassen van een "cool-down" stap na de verassing. Hierbij wordt het grafietbuisje na de verasstep afgekoeld tot kamertemperatuur, waarna, door middel van maximum power heating, snel wordt verhit tot de atomisatietemperatuur. Het onderzoek van Slavin et al. heeft geleid tot de introductie van het Stabilized Temperature Platform Furnace (STPF) concept. In dit concept wordt het L'vov platform toegepast in combinatie met maximum power heating, piekoppervlakmeting, matrixmodificatie en Zeeman achtergrondcorrectie. Slavin et al. (32,37,51) pasten de platformtechniek ook toe voor het reduceren van chlorideinterferenties bij de bepaling van Tl. De chlorideinterferentie wordt vermoedelijk veroorzaakt door een vroegtijdige verdamping van TlCl en door interferenties in de dampfase. Gezien het feit, dat met deuterium en Zeeman achtergrondcorrectie dezelfde resultaten werden verkregen, kan de storing niet toegeschreven worden aan een verhoogde background. Bij toepassing van een gepyroliseerd buisje en platform, een verastemperatuur van 600°C (45 sec.), een atomisatietemperatuur van 1400°C, een matrix van 1-2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en piekoppervlaktemeting vond Slavin een duidelijke reductie in de chloride interferentie. Het injectievolume bedroeg 20 µl. Bij atomisatie vanaf de wand traden verliezen op bij > 0,002% MgCl<sub>2</sub>, terwijl bij toepassing van de platformtechniek geen verliezen optraden tot 0,01% MgCl<sub>2</sub>. De voor Cd en Pb veelal toegepaste matrixmodifier NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bleek voor de bepaling van Tl slecht te voldoen.

Fazakas en Marinescu (17) pasten de platformtechniek met succes toe voor de bepaling van Tl in Cd- en Pb-legeringen. Zij maakten gebruik van een gepyrolyiseerd buisje en platform. Bij een verastemperatuur van 400°C en een atomisatietemperatuur van 2200°C voor de Cd-matrix en 2400°C voor de Pb-matrix konden betrouwbare resultaten worden bereikt met behulp van een ijklijnprocedure, waarbij overigens de selectie van de atomisatietemperatuur een kritische factor bleek. Bij toepassing van het L'vov platform werd wel een sterke toename in de background waargenomen, waarvoor overigens nog wel te compenseren was met behulp van deuterium-achtergrondcorrectie. Naast een reductie in het optreden van storingen werd met het platform tevens een aanzienlijke toename (factor 2) in gevoeligheid verkregen.

Diverse onderzoekers hebben getracht om met behulp van andere methodes optredende interferenties te reduceren. L'vov et al. (34) pasten matrixmodificatie met Li toe. Deze methode is gebaseerd op het omzetten van het chloride in een verbinding die stabiel is dan die met het te bepalen element. LiCl heeft in de dampfase een hoge dissociatie-energie ( $473 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), waardoor na toevoeging van Li de hoeveelheid vrij chloride in de dampfase gering is. In 0,1% NaCl werd bij off wall atomisatie in afwezigheid van Li geen Tl-signaal verkregen. Theoretisch zou volledig herstel van het Tl-signaal bereikt worden als  $C_{\text{LiNO}_3}/C_{\text{NaCl}}=1$ . In de praktijk ligt de optimale verhouding echter op ca. 50, hetgeen vermoedelijk veroorzaakt wordt door de geringere vluchtigheid van Li ten opzichte van Tl.

Fuller (43) paste voor het reduceren van de chlorideinterferentie matrixmodificatie met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toe. In 0,01%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werd een goede Tl-recovery verkregen tot  $100 \mu\text{g NaCl/ml}$ , terwijl in 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nog goede resultaten werden verkregen tot  $1000 \mu\text{g NaCl/ml}$ . Bij nog hogere NaCl-concentraties treedt een sterk verhoogde background op, welke niet meer te corrigeren is met D<sub>2</sub>-achtergrondcorrectie.

Xiao-Quan et al. (15) bepaalden Tl in afvalwater met toepassing van matrixmodificatie met palladium. Na injectie van 20  $\mu\text{l}$  monster werd 20  $\mu\text{l}$  van een 150  $\mu\text{g/ml}$  palladiumoplossing (palladiumchloride) in de grafietoven geïnjecteerd. Bij toepassing van deze matrixmodificatie kon de verastemperatuur verhoogd worden tot 1000°C. Er traden geen interferenties op in aanwezigheid van 4  $\text{mg/ml NaCl}$ , 1  $\text{mg/ml MgCl}_2$  of KI, 2  $\text{mg/ml CaCl}_2$ , 0,4  $\text{mg/ml Na}_2\text{SO}_4$ , 0,05% (v/v) HCl, 0,01% (v/v)  $\text{HClO}_4$  en 8% (v/v)  $\text{HNO}_3$ . Tevens werd in aanwezigheid van palladium een



toename in de gevoeligheid geconstateerd. Zonder toevoeging van palladium werd voor de afvalwatermonsters geen Tl-piek verkregen. Ook platina heeft een positieve invloed op de Tl-meting, alleen in mindere mate dan palladium. Door Xiao-Quan et al. werd een atomisatietemperatuur van 1800°C toegepast.

Kujirai et al. (23) slaagden er in de verastemperatuur te verhogen zonder dat verliezen optraden door toevoeging van wijnsteenzuur, hetgeen leidde tot een reductie in de interferentie in de bepaling van Tl in Ni- en Co-legeringen. Wijnsteenzuur zou de dissociatie van o.a. Tl-verbindingen vergemakkelijken, waardoor het atomisatieproces efficiënter kan verlopen. De analyse werd uitgevoerd met behulp van een verastemperatuur van 600°C (60 sec.) en een atomisatietemperatuur van 2400°C. Kujirai et al. bevestigden, evenals overigens een aantal andere auteurs, de positieve invloed van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> op de NaCl-storing. Er werd geen invloed gevonden van de valentie van Tl op het absorptiesignaal.

Welcher et al. (30) verwijderden het bij de ontsluiting van legeringen gebruikte HF door afroken met zwavelzuur. Verassing werd uitgevoerd bij 500°C (60 sec.) met een atomisatietemperatuur van 2000°C. Welcher et al. vonden een duidelijke toename in de gevoeligheid door het toepassen van gasstop aan het begin van de verasstep. Een dergelijk effect werd eveneens waargenomen door Dulski en Bixter (36) bij de bepaling van Tl in legeringen in een HNO<sub>3</sub> of HNO<sub>3</sub>/HF milieu. Ook het verlengen van de atomisatietijd resulteerde in een verbetering van de gevoeligheid.

Hoenig et al. (1,33) pasten voor de bepaling van Tl in gedestruëerd plantenmateriaal matrixmodificatie met ascorbinezuur toe, hetgeen leidde tot een afname van de optredende interferentie. Off wall atomisatie in een 2% ascorbinezuurmilieu met toepassing van de aerosol depositie techniek werd vergeleken met atomisatie vanaf een gepyrolyseerd platform, waarbij verschillende typen apparatuur (IL, PE, Pye-Unicam, Varian) werden gebruikt. Volgens Hoenig et al. (33) waren de resultaten van meting in een zwavelzuurmilieu (1%) met ascorbinezuur als matrixmodifier (2% w/v) vergelijkbaar met atomisatie vanaf een platform. De karakteristieke massa bedroeg bij de door Hoenig et al. toegepaste methode 15 pg. Het effect van ascorbinezuur zou te

verklaren zijn door de verhoogde beschikbaarheid van actieve koolstof gedurende het atomisatieproces, hetgeen optreedt als reducerend agens voor metaaloxides. Ook andere effecten zouden echter een rol kunnen spelen. Volgens Hoenig et al. (33) was de mate van signaalonderdrukking hoofdzakelijk gerelateerd aan de hoeveelheid aanwezig Na en K. De storingen zouden afnemen in de volgorde  $\text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Mg}$ . Het effect was duidelijker bij toepassing van gasstop, terwijl piekoppervlakmetingen minder door storingen werden beïnvloed dan piekhoogtemetingen. Ook bij toepassing van ascorbinezuur als matrixmodifier bleef toepassing van de standaardadditiemethode noodzakelijk, hetgeen overigens geldt voor bijna alle in dit rapport besproken GFAAS-methoden. De door Hoenig et al. (33) gemelde storing door (alkali)metalen werd ook gerapporteerd door Liem et al. (18). In 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bleek de signaalonderdrukking af te nemen in de volgorde  $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Na} > \text{Co}$ , terwijl Zn geen effect had op het meetsignaal. Volgens Schmidt en Dietl (16) zijn storingen door andere metalen (Fe, Zn, Cu, Pb, etc.) goed te reduceren door het coaten van het grafiëtbuisje met Zr. Hiertoe werd het grafiëtbuisje in een verzadigde  $\text{ZrOCl}_2$ -oplossing gelegd. Schmidt en Dietl (16) bepaalden Tl in bodemdestruaten en stelden, dat vooral de Fe-storing nog problemen op kan leveren. De onderzoekers gaan daarbij in hun bespreking van de resultaten echter vreemd genoeg voorbij aan het feit, dat ze na de ontsluiting van het bodemmateriaal Fe hebben verwijderd met behulp van een acetylaceton/chloroform extractie. Verschillende onderzoekers hebben getracht op alternatieve manieren de werking van het platform te imiteren of te verbeteren. Langmyhr et al. (42) brachten een tantaalschuitje in het midden van de oven voor de directe bepaling van Tl in gesteenten. In het schuitje werd 1-20 mg vast materiaal ingewogen. De detectiegrens voor deze vaste stof analyse bedroeg  $10^{-9}$  g. Er werd gebruik gemaakt van  $\text{D}_2$ -BC en piekoppervlakmeting. Door het ontbreken van vergelijkingsmateriaal is moeilijk een uitspraak te doen omtrent de betrouwbaarheid van deze analyse. Kurfürst (47) paste een "graphite boat" techniek toe. Hierbij wordt een schuitje van grafiët in de oven geschoven. Deze methode leidt tot een sterke afname in het optreden van storingen en heeft een vergelijkbaar effect als het L'vov platform. De methode zou ook goed geschikt zijn voor vaste stof analyse. Kurfürst geeft echter weinig specifieke resultaten voor de bepaling van Tl.



Sotera et al. (52) vergeleken verschillende manieren van monsterintroductie en atomisatie voor de bepaling van Tl in Ni-legeringen. Toegepaste methoden waren: off wall atomisatie, microboat techniek, aerosoldepositie en een combinatie van de laatste twee technieken. Bij atomisatie vanaf de wand werden sterke interferenties waargenomen (meetmilieu 0,5%  $\text{HNO}_3$ ), hetgeen overeenkomt met de resultaten van andere onderzoekers. Ook toepassing van de microboat methode, oorspronkelijk ontwikkeld voor de vaste stof analyse, resulteerde nog in storingen, welke niet te corrigeren waren met behulp van een standaardadditie procedure. De beste resultaten werden verkregen door een combinatie van de microboattechniek en aerosoldepositie (IL FASTAC). Bij aerosol depositie droogt de aerosol bij contact met het grafietbuisje, waardoor interferenties in de vaste fase, via de vorming van grote kristallen gedurende de verdamping van het oplosmiddel, worden voorkomen. Verstuiving vindt plaats via een pneumatische nebulizer en een verstuifkamer. Het monster wordt verstoven in een grafietbuisje, dat zich reeds op een temperatuur van  $150^\circ\text{C}$  bevindt. Hierdoor droogt de aerosol onmiddellijk. Om een snelle aantasting van de gepyrolyseerde buisjes door sterke zuren te voorkomen, werden de grafietbuisjes gecoat met B-carbide, door ze 30 minuten in een 2,5%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -oplossing te leggen en ze daarna op een hete plaat te drogen.

Botha en Fazakas (65) bestudeerden de toepassing van niet-resonantielijnen voor de bepaling van vluchtige elementen als Pb, In en Tl. Het gebruik van niet-resonantielijnen resulteert veelal in een groter lineair bereik, hetgeen belangrijke voordelen op kan leveren bij het toepassen van een standaardadditieprocedure. Voor Tl werd een dergelijk effect waargenomen voor de lijn bij 377,6 nm. De lineariteit van de meting bij 351,9 nm was echter zeer slecht. Voor niet-resonantielijnen nemen piekoppervlak en -hoogte in het algemeen toe bij een stijgende atomisatietemperatuur, waarbij een plateau wordt bereikt bij ca.  $2200^\circ\text{C}$ . Voor resonantielijnen neemt het signaal veelal af bij stijgende atomisatietemperatuur. Er werd een zeer duidelijke toename in de gevoeligheid geconstateerd bij atomisatie vanaf een platform. De gevoeligheid van de niet-resonantielijn bij 377,6 nm blijft echter geringer dan die bij de in het algemeen toegepaste resonantielijn bij 276,8 nm.



Fazakas (91) bestudeerde tevens de invloed van atomisatie onder druk voor de bepaling van o.a. Tl. Bij verhoging van de druk werd een afname van zowel piekhoogte als piekoppervlak geconstateerd voor de meest gevoelige lijnen (276,79 nm en 377,57 nm). Meest opvallend was de verlenging van de verblijftijd en de vertraging van de absorptiepiek. Als gevolg hiervan zouden interferenties in de dampfase worden gereduceerd.

De meest drastische methode voor het elimineren van interferenties is het scheiden van het te bepalen element van de matrix. Voor de bepaling van Tl komen hiervoor technieken als selectieve verdamping, solvent extractie en ionenwisseling in aanmerking. Deze verschillende methoden zullen meer gedetailleerd worden besproken in hoofdstuk IV. Naast het scheiden van het element van de matrix kan tevens een concentratie van het desbetreffende element worden bewerkstelligd, hetgeen een verlaging van de detectiegrens tot gevolg heeft. Nadeel van genoemde methoden is dat ze vaak zeer tijdrovend en soms contaminatiegevoelig zijn.

Liem et al. (8) stelden, dat een directe bepaling van Tl in biologisch materiaal in zwavelzuurmilieu niet mogelijk was. Zij pasten een extractie van het bromidecomplex met diisopropylether toe. Van een dergelijke extractie werd reeds in 1973 door Sighinolfi (68) gebruik gemaakt voor de bepaling van Tl in geologische materialen met behulp van GFAAS. Na afdampen van de organische laag werd het residu opgenomen in verdund  $H_2SO_4$ .

Van een analoge procedure met diethylether werd gebruik gemaakt door Sauer en Eckhard (21) voor de bepaling van Tl in o.a. stof en ijzererts. Na opnemen in verdund zwavelzuur werden een verastemperatuur van 500°C (60 sec.) en een atomisatietemperatuur van 2300°C toegepast. De extractie met ether dient zorgvuldig uitgevoerd te worden om het meeëxtraheren van Fe te voorkomen.

Chandler en Scott (10) gebruikten voor de bepaling van Tl in urine een extractie met NaDDC/tolueen, waarbij Tl werd gemeten in het tolueenextract. De injector van de monsterwisselaar werd gespoeld met 2% propaan-2ol. Er werden 2 droogstappen (100°C en 130°C) toegepast. De verassing werd uitgevoerd bij 550°C met een atomisatietemperatuur van 1300°C. Er werd een zeer slechte gevoeligheid verkregen bij toepassing

van gepyroliseerde grafietbuisjes. De beste resultaten werden verkregen met behulp van een tantaalfolie in een niet-gecoat buisje. De folie zou eventueel te vervangen zijn door een tantaalcoating. Piekoppervlakmetingen werden toegepast.

Voskresenskaya et al. (22) bepaalden Tl in gesteenten na een zure ontsluiting en een extractie met tolueen na toevoeging van  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  en "brillant green".  $\text{FeCl}_3$  wordt hierbij toegevoegd als katalysator voor de oxidatie van Tl (I). In de oven werden 50  $\mu\text{l}$  van het tolueen-extract en 20  $\mu\text{l}$  2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geïnjecteerd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werd toegevoegd als matrixmodifier om vervluchtiging van Tl vóór de atomisatie te voorkomen. Na 2 droogstappen (100°C, 1 min. en 110°C, 2 min.) werd de temperatuur langzaam (10°C/sec.) opgevoerd tot de verastemperatuur (450°C), waarna geatomiseerd werd bij 2200°C. Gedurende de atomisatiestap werd miniflow (Ar, 50 ml/min) toegepast. De karakteristieke massa voor de analyseprocedure bedroeg 0,1 ng.

Ikramuddin (57) bepaalde Tl in gesteenten na een extractie met MIBK. Tl werd gemeten in het MIBK extract met het temperatuurprogramma: drogen 105°C, 20 sec.; verassen 400°C, 30 sec.; atomiseren 2700°C, 7 sec. (gasstop). De detectiegrens van de hele analyseprocedure bedroeg 1 ng Tl/g. Elson en Albuquerque (45) gebruikten voor de Tl-bepaling in MIBK extracten van gesteenten een droog-, veras- en atomisatietemperatuur van respectievelijk 150°C (25 sec.), 600°C (30 sec.) en 2200°C. Ook voor de bepaling van Tl in oppervlaktewater met behulp van GFAAS wordt veelvuldig een extractie met MIBK toegepast, veelal met APDC als complexerende reagens (67).

Suzuki et al. (48) bepaalden Tl in menselijke organen na extractie met trioctylmethylammoniumchloride.

Voor de bepaling van Tl in kolen en andere mineralen pasten Berndt et al. (25) na een zure destructie een complexering met ammoniumdiethyldithiofosforzuur-0,0-diethylester toe, gevolgd door absorptie aan actieve kool. Tl werd van de actieve kool verwijderd met behulp van  $\text{HNO}_3$ . Gemeten werd met behulp van de standaardadditiemethode. De resultaten waren vergelijkbaar met vlam-AAS in combinatie met de "Pt-loop" methode. In eerste instantie werd door Berndt et al. (25) getracht om een suspensie van kolen direct met GFAAS te analyseren of kolen te behandelen met koningswater en dit in de grafietoven te



injecteren. In het eerste geval werd de meting onmogelijk gemaakt door een zeer hoge niet-atomaire absorptie. Ook bij de koningswatersuspensie werd een hoge background verkregen, maar deze trad pas op na het verschijnen van het absorptiesignaal. De koningswaterontsluiting bleek echter onvolledig. Er werd slechts ca. 10% van het Tl teruggevonden. Heinrichs en Keltsch (53) bepaalden Tl in o.a. mineralen en planten na selectieve verdamping uit het vaste materiaal. Het condensaat werd opgenomen in 2%  $\text{HNO}_3$ . Bij de grafietovenmeting werd als purgegas een mengsel van waterstof (20%) en stikstof (80%) gebruikt.

Resumerend kan ten aanzien van de GFAAS-techniek gesteld worden, dat, soms "drastische", maatregelen noodzakelijk zijn om de Tl-bepaling in diverse matrices mogelijk te maken. Dit wordt o.a. geïllustreerd door het onderzoek van Caravajal et al. (28), die er niet in slaagden Tl accuraat te bepalen in  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  extracten van riviersedimenten. Kempton et al. (56) suggereerden een "slurry" (slib:  $\text{HNO}_3$  (1% v/v) 1:10) van rioolslib direct te kunnen analyseren met behulp van GFAAS. Hoewel de resultaten vergelijkbaar waren met de gehalten, welke gevonden werden na een zure ontsluiting, werd de betrouwbaarheid van de analyse-methode onvoldoende aangetoond.

Welke methode wordt toegepast voor het reduceren cq. elimineren van interferenties zal in belangrijke mate afhangen van de matrix en van het gewenste detectieniveau. Indien mogelijk, lijken, op basis van benodigde analysetijd, methoden als matrixmodificatie en toepassing van de platformtechniek de meeste voorkeur te genieten. Methodieken als aerosoldepositie en de microboatmethode zijn niet direkt toepasbaar op de bij het RIKILT ter beschikking staande Perkin Elmer analyseapparatuur. De meest interessante matrixmodifiers lijken zwavelzuur, ascorbinezuur, lithium en palladium te zijn.

## II.2 Vlam-atomaire absorptie spectrometrie

FAAS is in het algemeen minder gevoelig voor storingen dan de GFAAS techniek. Belangrijk nadeel is echter de geringere gevoeligheid, waardoor directe meting van Tl in destruat en van bv. plantaardige en dierlijke producten veelal niet mogelijk zal zijn. Volgens de opgaven van Perkin Elmer bedraagt de detectiegrens voor de bepaling van Tl met FAAS 9  $\mu\text{g}/\text{l}$  bij toepassing van een impact bead in de verstuifkamer.



Een beperkt aantal artikelen maakt melding van de direkte bepaling van Tl in destruat met de conventionele FAAS. Logan et al. (9) bepaalden Tl direct in gedestruerd plantenmateriaal bij een studie naar de opname van Tl door hogere planten. Het betrof hier zeer hoge Tl-gehalten. Berndt et al. (25) bepaalden Tl-gehalten  $> 50 \mu\text{g/g}$  met gewone vlam AAS. Carpenter (29) bepaalde Tl in enzymatische destruat van menselijke levers en nieren. De detectiegrens van de analysemethode bedroeg  $2 \mu\text{g Tl/g}$  vers gewicht.

Er zijn een aantal methoden om de detectiegrens van op FAAS gebaseerde analysemethoden te verlagen. Het meest toegepast worden complexerings/extractieprocedures, zoals deze ook reeds vermeld zijn bij de GFAAS-techniek en welke uitgebreider worden behandeld in hoofdstuk IV. Voor de bepaling van Tl in oppervlaktewater met FAAS werd gebruik gemaakt van NaDDC/MIBK en HMDC/diisopropylketon-xylool extractieprocedures. Vóór de extractie werden de monsters ingedampt (67). De resultaten waren vergelijkbaar met die van de GFAAS-techniek.

Evans et al. (4) bepaalden Tl in levensmiddelen na een destructie met  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  en een extractie met APDC/MIBK. Tl werd gemeten in het MIBK-extract, waarbij de meting dezelfde dag als de extractie uitgevoerd diende te worden in verband met de instabiliteit van het Tl-APDC complex in de MIBK-matrix. De detectiegrens in de MIBK-oplossing bedroeg  $5 \mu\text{g/l}$ , terwijl voor de hele analyse de detectiegrens op  $0,048 \text{ mg Tl/kg}$  produkt lag.

Wachter en Weisweiler (20) extraheerden bodemdestruat met APDC-DDDC/MIBK. Bij meting met een lucht-acetyleenvlam bedroeg de detectiegrens in het organische extract  $70 \mu\text{g/l}$ . De MIBK-oplossing zou minstens 48 uur stabiel zijn.

Keil (24) paste voor de bepaling van Tl in gesteenten een extractie met NaDDC/MIBK toe. Om te kunnen volstaan met een kleiner eindvolume werd de injectiemethode toegepast, hoewel dit enigszins ten koste van de nauwkeurigheid zou gaan. Evenals Wachter en Weisweiler (20) paste Keil  $\text{D}_2\text{-BC}$  toe.

Clark en Viets (54) baseerden de door hen toegepaste methode op de extractie van halogeencplexen naar een organische fase. Na toevoeging van o.a. KBr, KCl en KI werd geëxtraheerd met een mengsel van Alamine 336, Aliquat 336, hexaan en MIBK (MAGIC= Methylisobutylketon Amine syner Gystic Iodide Complex). De methode zou moeten werken

voor monsters van geologische oorsprong, maar werd alleen uitgetest voor kunstmatige monsterdestruaten.

Korkisch en Steffan (66) bepaalden Tl in water na scheiding/preconcentratie van het bromidecomplex met een anionenwisselaar (Dowex 1-X8).

Tl werd van de kolom geëluëerd met  $H_2SO_4$ , terwijl de FAAS-meting uiteindelijk werd uitgevoerd in een 6 M HCl milieu.

Verschillende onderzoekers hebben getracht om de gevoeligheid van de FAAS-techniek zelf te verhogen. Vooral Berndt en medewerkers

(25,39,41,60) hebben op dit gebied veel onderzoek verricht. Eén van de door Berndt et al. toegepaste technieken is de injectiemethode. Deze methode leidt niet tot een verbetering van de gevoeligheid van de FAAS-analyse op zich, maar doordat een zeer klein monstervolume toereikend is voor de analyse, wordt de verlaging van de detectiegrens bereikt, door te werken met een zeer geconcentreerd monsterextract. De door Berndt et al. (25,39,41) toegepaste "Pt-loop"-methode resulteert wel in een sterke verlaging van de detectiegrens van de FAAS-meting. < 40 µl monster wordt in een elektrisch verhitte platina "loop" (lus) in de vlam gebracht. Door het elektrisch verwarmen wordt het monster reproduceerbaar gedroogd. In plaats van platina zijn ook tantaal en nikkel toe te passen, maar deze materialen zijn minder bestendig tegen de aantasting door sterke zuren. De verhoging van de gevoeligheid bij toepassing van de Pt-loop methode wordt door een aantal factoren veroorzaakt. De efficiëntie van een verstuiver ligt zeer laag (ca. 5%). Tevens treedt bij conventionele verstuiving een verdunning van de atoomdamp door het oplosmiddel op. Bij gebruik van de Pt-loop methode wordt de inefficiënte verstuiver omzeild en wordt de verdampingstijd van het element bekort. In combinatie met het gebruik van een ander type brander levert dit in totaal een toename in de gevoeligheid op met minimaal een factor 20. De methode is vooral geschikt voor vluchtige elementen zoals Tl. Ter verkrijging van een optimale gevoeligheid wordt een korte sterke verhittingspuls toegediend aan de Pt-loop, precies op het moment, dat hij in de vlam wordt gebracht. De gevoeligheid is in een  $HNO_3$ -matrix ca. 30% beter dan in HCl.  $H_2SO_4$  zit daar tussen in. De detectiegrens is evenredig met het monstervolume. Bij gebruik van het maximale volume van 40 µl bedraagt de detectiegrens 1 µg/l, terwijl dit bij de injectiemethode (40 µl) 300 µg/l bedraagt. In verge-



lijking met de door Perkin Elmer opgegeven detectiegrens ( $9 \mu\text{g/l}$ ) bij toepassing van een impact bead verstuiver is de winst in gevoeligheid bij de Pt-loop methode dus slechts een factor 9. Berndt et al. (25) pasten verschillende vlamtechnieken toe voor de bepaling van Tl in o.a. cement en kolen. Gehalten  $> 50 \mu\text{g Tl/g}$  werden na een zure destructie direct bepaald met de conventionele FAAS of met de platina-loop FAAS-methode. Door de hoge zoutconcentraties moest voor de gewone FAAS-methode een standaardadditie procedure worden toegepast, terwijl voor de Pt-loop methode de monsters verdund dienden te worden. Ook hier bleef echter standaardadditie noodzakelijk. Voor lage Tl-gehalten werd na de destructie een complexering met een dithiofosforzuur uitgevoerd, waarna filtratie over een filter met actieve kool plaatsvond. Tl werd uiteindelijk opgenomen in  $\text{HNO}_3$ . Gebruik van deze monstervoorbewerking in combinatie met de Pt-loop resulteerde in een zeer lage detectiegrens ( $0,01 \mu\text{g/g}$ ), hetgeen vergelijkbaar bleek met de gevoeligheid van een analyseprocedure met GFAAS-detectie. Combinatie van de scheidings/preconcentratieprocedure met de injectiemethode gaf een detectiegrens van  $0,4 \mu\text{g Tl/g}$  produkt (injectie:  $50 \mu\text{l}$ ). Berndt (41) beschreef tevens een methode voor de vaste stof analyse met behulp van FAAS. Hiertoe werd het monster verbrand in een luchtstroom met behulp van infraroodlampen, waarbij vluchtige elementen zoals Tl in de gasfase worden gebracht. Tezamen met de luchtstroom worden de te bepalen elementen in de vlam gebracht. De methode werd succesvol toegepast voor de bepaling van Pb in "orchard leaves" (referentiemonster). Er werden geen gedetailleerde resultaten voor de bepaling van Tl gegeven, maar vermoedelijk zal de detectiegrens te hoog liggen voor een adequate bepaling van Tl in de meeste plantaardige en dierlijke produkten.

Alt, Berndt en Messerschmidt (60) hebben als alternatief voor de Pt-loop methode een procedure beschreven, waarbij een Ir-schuitje in de vlam wordt gebracht. Ook deze methode resulteerde in een sterke toename (factor 10-20) in de gevoeligheid ten opzichte van de conventionele vlam-AAS. Alt et al. pasten de methode toe voor de bepaling van Tl in bloed en lever, waarbij de monsters gedestruëerd werden met een  $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  mengsel. Zonder toepassing van een preconcentratieprocedure bedroeg de detectiegrens  $0,1 \mu\text{g Tl/g}$ . Door toepassing van een



preconcentratiestap (complexering met een dithiofosforzuur en absorptie aan actieve kool) kon de detectiegrens verlaagd worden tot 0,015 µg/g. Toepassing van de injectiemethode gaf detectiegrenzen van respectievelijk 2,0 µg/g en 0,15 µg/g.

Omenetto et al. (18) maakten melding van de bepaling van zeer lage Tl-niveaus met een lucht-acetyleen vlam, waarbij gebruik gemaakt werd van "Laser Enhanced Ionization". Met deze methode werd een detectiegrens van 8 pg/ml bereikt.

Camman en Andersson (46) bereikten een verlaging van de detectiegrens door een verbetering van de signaal-ruis verhouding door toepassing van digitale signaalmiddeling. Een methode, welke overigens ook voor GFAAS tot positieve resultaten leidde.

Zoals reeds eerder gesteld, is de FAAS-techniek in het algemeen minder gevoelig voor storingen dan GFAAS. Een beperkt aantal auteurs maakt melding van het optreden van storingen. Berndt et al. (25) stelden, dat in aanwezigheid van hoge zoutconcentraties de toepassing van de standaardadditiemethode noodzakelijk was. Evans et al. (4), die Tl bepaalden in een APDC/MIBK extract, vermeldde het optreden van storingen in aanwezigheid van hoge Mo-, Cd- en Mn-niveaus. Laatstgenoemde zou met name tot problemen kunnen leiden bij de analyse van theebladeren.

Resumerend kan ten aanzien van FAAS gesteld worden, dat, bij conventionele toepassing van de techniek, de detectiegrens te hoog ligt voor een adequate bepaling van Tl in plantaardige en dierlijke produkten. Verlaging van de detectiegrens is weliswaar te bewerkstelligen via een aanpassing van de analyseprocedure, maar deze methoden zijn of wel tijdrovend (extractie) of behoeven bepaalde voorzieningen, welke bij het RIKILT niet aanwezig zijn. GFAAS is dan ook een beter alternatief.

### II.3 Hydride-generatie atomaire absorptie spectrometrie

Voor zover bekend hebben alleen Yan et al. (14) onderzoek verricht naar de bepaling van Tl met behulp van hydride-AAS. Normaal gesproken is de gevoeligheid van Tl voor hydridevorming gering. In aanwezigheid van andere hydridevormers (As, Sb, Te, In) echter wordt de Tl-hydridevorming vergemakkelijkt. Toevoeging van bv. 2 µg  $\text{Te}^{4+}$  aan een Tl-standaardoplossing resulteerde in een 10-voudige toename in de gevoeligheid. Teveel Te resulteerde in een storing. In verband met de

instabiliteit van het Tl-hydride bleek het van belang het hydride-reactievat in een ijsbad te plaatsen. Bij kamertemperatuur bleek de gevoeligheid van de bepaling 2 maal zo laag. Er werd gemeten in 1-1,5 M HCl of HNO<sub>3</sub> met een 1% NaBH<sub>4</sub>-oplossing (in 0,15% Na) en een cuvettemperatuur van  $980 \pm 20^\circ\text{C}$ . De karakteristieke massa van de methode bedroeg 0,12 µg. Voor toepassing van de methode is verder onderzoek gewenst.

#### II.4 Atomaire emissie spectrometrie

Atomaire emissie spectrometrie (AES) is nog slechts in zeer beperkte mate toegepast voor de bepaling van Tl. Enerzijds zal dit te maken hebben met de hoge detectiegrens van de methode, anderzijds zal dit tevens gerelateerd zijn aan de nog relatief prille status van de techniek. De meest toegepaste AES-methode is inductief gekoppeld plasma atomaire emissie spectrometrie (ICP-AES). Hoewel de door de diverse auteurs (8,25,44,82,69,70,71) opgegeven detectiegrenzen aanzienlijk variëren, kan wel gesteld worden, dat de gevoeligheid voor de bepaling van Tl met ICP-AES lager ligt dan de gevoeligheid van de FAAS analyse. Dit impliceert, dat de directe bepaling van Tl in monsterdestruaten veelal niet mogelijk zal zijn. Sauer en Eckhard (21) bepaalden Tl in stof en ijzererts na een extractie van het bromide-complex in diethylether. Na afdampen van de etherlaag werd uiteindelijk gemeten in een 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> milieu. Ook Berndt et al. (25) pasten een preconcentratie (complexering, absorptie aan actieve kool) toe voor de bepaling van Tl in mineralen. Barnes et al. (49) bepaalden Tl in urine met behulp van ICP-AES na scheiding/concentratie met een poly(dithiocarbamaat) chelerende resin.

Ng en Caruso (62) bepaalden Tl met behulp van ICP-AES met introductie van het monster via "Electrothermal Vaporization", met behulp van een elektrisch verhit koolstof cupje. Deze methode van monsterintroductie, welke ook toegepast werd door Long et al. (63), leidde tot een verlaging van de detectiegrens van 200 µg/l tot 5 µg/l. Het is ook mogelijk om deze monsterintroductie te bewerkstelligen door een commerciële grafietoven on line te schakelen met de monsterinjector van het ICP-systeem.

De belangrijkste storing, die optreedt bij de bepaling van Tl met behulp van ICP-AES is een spectrale interferentie door een Fe-lijn bij



276,75 nm (8,21,25). Volgens Berndt et al. (25) kan ook de aanwezigheid van andere componenten, o.a. zuren, resulteren in een verhoging van de detectiegrens.

Dellefield en Martin (31) gebruikten een Direct Current argon plasma voor de bepaling van Tl in afvalwater. Op basis van een 99%-betrouwbaarheidsgrens bedroeg de MDL (Method Detection Limit) 22 µg/l bij meting in een 1% LiCl matrix. Tl werd gemeten bij 351,92 nm. Er werd gecorrigeerd voor door Ca en Mg veroorzaakte strooilichteffecten. Li wordt toegevoegd om het plasma te stabiliseren en om voor een overmaat elektronen populatie te zorgen.

Kollotzek et al. (64) gebruikten een Microwave Induced Plasma (MIP) als excitatiebron voor de AES meting van Tl. De detectiegrens van de analyse bedroeg 30 µg/l. Skogerboe et al. (71) bereikten een aanzienlijke daling van de detectiegrens door de introductie van vluchtige chlorides in het MIP. De chloride-generatie werd uitgevoerd door het monster te verhitten na het toevoegen van een overmaat HCl. De detectiegrens van de methode lag op 0,05 µg Tl/l.

## II.5 Voltammetrie

Voltammetrie behoort met GFAAS tot de gevoeligste technieken voor de bepaling van vele metalen. Ook voor Tl ligt de detectiegrens van de meeste voltammetrische methoden laag, maar de techniek is, weliswaar in mindere mate dan GFAAS, tamelijk gevoelig voor storingen. Vooral op dit laatste aspect heeft het onderzoek zich dan ook gericht. De meest toegepaste voltammetrische methode is Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV), een techniek, die momenteel bij het RIKILT wordt toegepast voor de bepaling van lage Cd- en Pb-niveaus. Voor de DPASV-bepaling wordt meestal een hangende kwikelectrode (HMDE) toegepast, terwijl in een beperkt aantal gevallen een kwik-film electrode (MFE) wordt gebruikt. Over met welke elektrode de meest gevoelige bepaling uitgevoerd kan worden zijn de uitspraken in de literatuur nogal tegenstrijdig (27,72). Bij toepassing van een MFE zou de detectiegrens 0,01 µg/l bedragen (27).

De DPASV-bepaling van thallium kan gestoord worden door o.a. Cd, Pb, Sn en Sb, doordat het reversibele redoxsysteem  $Tl^+/Tl$  zeer dicht bij de potentialen van deze elementen ligt (73,74). Een aantal van deze problemen kan opgelost worden door variatie van de electrolysepoten-



tiaal (72). Tevens kan getracht worden om overlappende pieken (bv. Tl en Pb) te scheiden met behulp van een computerprogramma (75) of, zoals ook wel bij de AAS-methodieken wordt toegepast, het element te scheiden van de matrix (7,61). Als alternatief kan matrixmodificatie worden toegepast om storingen tegen te gaan. Vooral EDTA wordt veelvuldig toegepast om storingen door andere metaalionen te reduceren. EDTA werd o.a. toegepast door Liem et al. (8) bij de bepaling van Tl in gesteenten en biologische materialen, waarbij diverse destructiemethoden werden getest en Tl werd afgescheiden met behulp van een extractie met diisopropylether (zie hoofdstuk IV). De loodpiek overlapt de Tl-piek bij pH < 5,5 bij een depositiepotentiaal van -0,6 V vs SCE, terwijl de Cd-piek verschijnt bij -0,5 V. De complexvorming van EDTA is sterk pH-afhankelijk. Bij verhoging van de pH tot 7 à 8 liggen de niveaus, waarbij storingen optreden in het algemeen aanzienlijk hoger. Verhoging van de pH resulteert wel in een kortere potentiaalrange, hetgeen evaluatie van de voltammogrammen bemoeilijkt (8). Het gebruik van EDTA heeft als nadeel, dat de piekpotentialen van de Cu-, Mo-, Sb- en Bi-complexen naar meer negatieve waarden verschuiven, waardoor interferenties kunnen ontstaan. Liem et al. (8) gebruikten als dragerelectrolyt een oplossing van 0,02 M EDTA en 1 M citraat, een oplossing met voldoende buffer- en complexeringscapaciteit. Citraat werd o.a. toegevoegd om de precipitatie van metalen te voorkomen. Door Liem et al. (8) werd het volgende analyseschema toegepast:

- apparatuur: Metrohm
- pulse amplitude: 50 mV
- drop time: 0,4 sec.
- $\Delta U$ : + 2 V
- verwijdering zuurstof (met Ar): 10 min.
- electrolysetijd: 1-12 min. (afhankelijk van Tl-concentratie)
- depositiepotentiaal: -0,75 V vs SCE (met roeren)
- rustperiode na electrolyse: 10 sec.

De piekpotentiaal was onder deze condities -0,43 V vs SCE. Het strippingproces werd uitgevoerd tot een eindpotentiaal van -0,15 V vs SCE. Bij hoge loodconcentraties werd de depositiepotentiaal verschoven naar -0,6 V vs SCE, hetgeen resulteerde in een reductie in de interferentie, maar tevens in een teruggang van ca. 20% in gevoeligheid. De gevoeligheid bij pH 5 is ca. 50% hoger dan bij de toegepaste pH van 7,

maar bij deze lagere pH treden reeds storingen op vanaf 0,3 µg Pb. Gebruik van een electrolytoplossing met pH 5 is eventueel te combineren met een depositiepotentiaal van -0,6 V.

Lukaszewski et al. (40) beschreven een methode voor de bepaling van Tl in Cd-zouten zonder voorafgaande afscheiding van Tl. Normaal treedt bij overmaat Cd overlap op met het Tl-sigitaal. Lukaszewski et al. (40) gebruikten een oppervlakte-aktieve verbinding voor het onderdrukken van de Cd-piek. In aanwezigheid van 0,01% polyethyleen glycol (MW 4000) bleek het nog mogelijk Tl te bepalen in een 0,1 M Cd-oplossing. De meetoplossing (25 ml, pH 4,6-4,8) bevatte 10 ml 0,25 M EDTA en 0,25 ml 1% polyethyleenglycoloplossing. Er werd 15 minuten voorgeflushed met N<sub>2</sub>. Na stopzetten van de N<sub>2</sub>-flow en het starten van de roerder werd gedurende 10 minuten een electrolyse uitgevoerd bij -0,75 V vs SCE. Na een rustperiode van 1 minuut werd het stripping voltammogram opgenomen. Een soortgelijke procedure werd toegepast door Neeb en Kiehnast (76). Deze auteurs voegden 3,4-dichloorbenzylphosphonium-chloride toe voor de bepaling van Tl in aanwezigheid van overmaat Bi en Triton X-100 voor de bepaling van Tl in aanwezigheid van Cu, Bi en Sb. De invloed van oppervlakte-aktieve verbindingen op anodische stripping voltammetrie is reeds lang bekend. De belangrijkste effecten van dit type verbindingen zijn: 1) gedeeltelijke of volledige onderdrukking van het sigitaal. Bij uitzondering kan de piekhoogte echter ook toenemen 2) verandering van de piekpotentiaal en 3) verandering in de relatie tussen de piekhoogte en de depositiepotentiaal. Voor de bepaling van Tl in voeder- en voedingsmiddelen is matrixmodificatie met oppervlakte-aktieve verbindingen vermoedelijk niet nodig.

Bonelli et al. (27) bepaalden Tl in water met zowel een hangende kwikdruppel-electrode als een kwikfilm-electrode. De, bij toepassing van de HMDE, gebruikte apparatuurinstelling (PAR) was als volgt:

- Mode: differential pulse.
- Conditioneringspotentiaal: 0,0 V.
- Depositiepotentiaal: -0,8 V.
- Scan snelheidpotentiaal: 5 mV.sec.<sup>-1</sup>.
- Pulsfrequentie: 2 Hz.
- Pulsmoduleringsamplitude: 50 mV.
- Eindpotentiaal: 0,0 V.



Als dragerelectrolyt/buffer werd een azijnzuur/K-acetaat oplossing gebruikt. Het purgegas ( $N_2$ ) werd door  $VCl_2$  geleid om sporen zuurstof te verwijderen. Er werd 5 minuten voorgespoeld met stikstof. Na de vorming van de kwikdruppel werd 1,5 min. geconditioneerd met roeren. Na een electrolyse van 60 sec. bij -0,8 V (met roeren) en equilibreren gedurende 15 sec., werd het stripping voltammogram opgenomen. De Tl-piek verscheen bij -0,42 V. Er werd een standaardadditiemethode toegepast. Interferentie door Cd en Pb werd voorkomen door EDTA toe te voegen. In aanwezigheid van EDTA trad tot 100  $\mu g/l$  Cd en Pb geen storing op, indien de pH niet < 3,5 en de totale hardheid (Ca + Mg) niet boven de 500 mg/l lagen. Bij een pH < 3,5 en/of Ca + Mg > 500 mg/l treedt een onvolledige maskering van Cd en Pb door EDTA op door competitieve reacties met  $H_3O^+$ ,  $Ca^{2+}$  en  $Mg^{2+}$ . Er werd geen Cu-interferentie waargenomen, terwijl Fe en Mn niet stoorden tot een niveau van respectievelijk 0,5 mg/l en 5,0 mg/l. Om te corrigeren voor moeilijk te kwantificeren effecten op de DPASV-meting (o.a. geometrie van de cel, temperatuur, viscositeit en ionsterkte) werd de standaardadditiemethode toegepast. De detectiegrens van de DPASV/HMDE methode bedroeg 0,6  $\mu g/l$ . Toepassing van een MFE leidde tot een detectiegrens van 0,01 mg/l. Voor de beschrijving van de met de MFE toegepaste meetprocedure wordt verwezen naar het artikel van Bonelli et al. (27). Batley en Florence (35) bepaalden Tl in oppervlakte- en zeewater na een scheidings/preconcentratieprocedure (afscheiding van  $TlCl_6^{3-}$  op een Bio-Rad AG 1-X8 anionenwisselaar). De meetoplossing bevatte 2,5 ml 1 M acetaatbuffer (pH 4,6) en 0,4 ml 0,2 M EDTA. Na 7 minuten voorspoelen met  $N_2$  werd gedurende 10 min. een electrolyse uitgevoerd bij een depositiepotentiaal van -0,8 V vs SCE. Het stripping proces werd uitgevoerd met een pulsamplitude van 10 mV en een scansnelheid van 2 mV.sec<sup>-1</sup>. De detectiegrens van de hele analyseprocedure bedroeg 0,6 ng Tl/l.

Gorbauch et al. (7) verrichtten een onderzoek naar de Tl-gehalten in o.a. gesteenten en mineralen. Na een zure destructie of een selectieve verdampingsprocedure werd het Tl-bromide complex geëxtraheerd met diethylether. Na afdampen van het etherextract werd het residu opgenomen in  $HNO_3$ . De ASV-meting werd uitgevoerd in een oplossing die 0,05 M EDTA bevatte.



Kauffmann et al. (13) beschreven een DPASV-bepalingsmethode voor Tl, waarbij gebruik werd gemaakt van een zgn. "graphite spray electrode". Eschnauer et al. (61) pasten voor de bepaling van Tl in wijn, druiven en planten wisselstroomvoltammetrie toe omdat deze methode 2 maal zo gevoelig zou zijn als de differentiële puls voltammetrie. De monsters werden gedestruëerd met  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , waarbij werd opgemerkt, dat een  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  ontsluiting vaak storingen veroorzaakt bij de ASV-meting. De monsters werden geëxtraheerd met bromide/diethylether en uiteindelijk weer opgenomen in verdund  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . De meetoplossing (10 ml) bevatte 5 ml 0,1 M EDTA en werd met NaOH op pH 4,6-4,8 gebracht. De apparatuurinstelling (Metrohm) was als volgt:

- referentie-electrode: Ag/AgCl in verzadigd KCl.
- verwijderen zuurstof: met  $\text{N}_2$  of Ar, 10 min.
- depositiepotentiaal: -0,8 V.
- electrolyse: 30 sec.
- wisselspanningsamplitude: 13 mV.
- $t_{\text{drop}}$ : 10 sec.

Bij langere electrolysetijd werd een hogere gevoeligheid verkregen. Gehalten van 0,5-5  $\mu\text{g}$  Tl/l werden bepaald met behulp van een electrolysetijd van 5 min. Bij een electrolysetijd van 30 min. bedroeg de detectiegrens 0,03  $\mu\text{g}/\text{l}$ . De standaardadditiemethode werd toegepast. Hsieh et al. (55) pasten voor de bepaling van Tl in levensmiddelen een ampèrometrische titratie toe. De monsters werden gedestruëerd met  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  en geëxtraheerd met dithizon/chloroform. De ampèrometrische titratie is gebaseerd op de vorming van oplosbare stabiele complexen, welke niet gereduceerd worden aan een kwikelectrode, hetgeen resulteert in een afname in de diffusiestroom bij een toename in de hoeveelheid toegevoegd complexerend reagens. Voor de bepaling van Tl werd, bij een potentiaal van -0,63 V, getitreerd met  $2 \cdot 10^{-4}$  M KCN, waarbij EDTA werd toegevoegd voor de maskering van storende componenten. De gevonden Tl-gehalten werden niet vergeleken met de uitkomsten van andere analysemethoden, waardoor moeilijk een uitspraak is te doen omtrent de betrouwbaarheid van de procedure. Bovendien kan de detectiegrens van ca. 0,3 mg/l als ontoereikend worden beschouwd voor de bepaling van Tl in plantaardige en dierlijke producten.

Ten aanzien van de (DP)ASV-techniek kan samenvattend gesteld worden, dat het een serieuze "concurrent" is voor de GFAAS methode. Beide detectiemethoden hebben een vergelijkbare gevoeligheid, terwijl de DPASV minder gevoelig is voor storingen dan GFAAS, waarbij hoge zoutconcentraties tot ernstige problemen kunnen leiden. Een belangrijk nadeel van DPASV is het feit, dat de techniek moeilijk te automatiseren en daardoor zeer arbeidsintensief is.

#### II.6 Röntgenfluorescentie

Konermann et al. (3) bepaalden Tl in vlees, levers, nieren en voeders met behulp van röntgenfluorescentie bij een onderzoek naar de overdracht van Tl van diervoeders naar o.a. vlees en organen bij mestvarkens. De overeenkomsten met de resultaten van een voltammetrische bepaling waren goed. De detectiegrens van de methode bedroeg 3-6 µg Tl bij een inweeg van 10 g, hetgeen volgens de auteurs neer zou komen op 0,30 mg/kg (d.s.). De door Konermann et al. (3) toegepaste methode was gebaseerd op een door Rethfield (77) beschreven procedure. Na drogen en malen werd plantenmateriaal (10 g) tot een pellet geperst. IJkstandaarden werden gemaakt door aan diverse soorten plantenmateriaal verschillende hoeveelheden Tl toe te voegen. Voor de meting werd gebruik gemaakt van een Tl-L $\alpha$  lijn. Afhankelijk van het type monster varieerde de detectiegrens van 0,34 mg/kg tot 0,64 mg/kg, gebaseerd op drooggewicht. Gewoonlijk zal deze detectiegrens ontoereikend zijn voor de bepaling van Tl in voeder- en voedingsmiddelen. Nadeel van de methode is bovendien, dat de gevoeligheid afhankelijk is van het soort monster.

#### II.7 Massaspectrometrie

Een aantal onderzoekers hebben Tl bepaald in diverse typen monsters met behulp van massaspectrometrie. In de meeste gevallen werd hierbij de isotoop verdunningstechniek (IDMS) toegepast. Flegal en Patterson (5) gebruikten IDMS voor de bepaling van Tl in zeewater na een extractie met dithizon/chloroform. Met deze methode konden zeer lage Tl-gehalten (ng/l niveau) worden bepaald.

Waidmann et al. (11) pasten de IDMS techniek toe voor de bepaling van Cd, Pb en Tl in biologische materialen en rioolslib. Er werd een gemodificeerde massaspectrofotometer gebruikt van het type CH 5 met een



thermische ionisatiebron (Finnigan). Na malen en drogen werden de monsters gedestruëerd met behulp van een Low Temperature Ashing procedure in een zuurstofplasma. Na toevoegen van de isotopen ( $^{203}\text{Tl}$ ) werd opgelost in  $\text{HNO}_3$  of in een  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  mengsel bij  $180^\circ\text{C}$ . Aanwezige fluorides werden afgedampt. Vervolgens werd een electrolytische scheiding met behulp van platina electrodes (3,5 V, 100 mA) uitgevoerd, waarna Tl werd opgelost in een  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  mengsel. Met deze methode kon Tl bepaald worden in de range van 8-247  $\mu\text{g/kg}$  met een relatieve standaarddeviatie van 0,4-1,7%. In een ringonderzoek met betrekking tot de bepaling van Tl in urine (59), waarbij verschillende analysemethoden werden toegepast, werd de betrouwbaarheid van de IDMS-techniek bevestigd.

Een relatief nieuwe ontwikkeling is de koppeling van een excitatiebron aan een massaspectrometer. Een belangrijk voordeel van deze techniek is z'n zeer hoge gevoeligheid voor een breed scala aan elementen. Douglas en French (44) bepaalden Tl met behulp van een MIP/Quadrupool massaspectrofotometer systeem. De detectiegrens in waterige oplossing bedroeg 0,1  $\mu\text{g/l}$ , terwijl het lineaire bereik liep tot ca. 1  $\text{mg/l}$ . Er zijn reeds een aantal commerciële ICP/MS-systemen op de markt. De detectiegrens voor de bepaling van Tl zou volgens VG Plasma Quad 0,01-0,1  $\mu\text{g/l}$  bedragen hetgeen beter is dan bij GFAAS. Voor overigens bijna alle elementen zijn de detectiegrenzen lager of liggen op een vergelijkbaar niveau als bij GFAAS. Het gebruik van een dergelijk systeem is nog niet wijd verbreid, maar het lijkt wel zeker, dat deze techniek een grote toekomst heeft. Momenteel is de techniek echter nog onderhevig aan ernstige storingen, welke hoofdzakelijk veroorzaakt worden door problemen bij de ICP-MS interface.

## II.8 Neutronenactiveringsanalyse

Voor neutronenactiveringsanalyse is  $^{204}\text{Tl}$  het meest geschikte activeringsproduct, hetgeen gevormd wordt door de reactie  $^{203}\text{Tl} (n,\gamma) ^{204}\text{Tl}$ .  $^{204}\text{Tl}$  is een pure beta-emitter, met een halfwaardetijd van 2,8 jaar. Voor analyse is een bestralingstijd van dagen nodig, een vervalperiode van weken en een grondige radiochemische scheiding. De techniek lijkt weinig geschikt voor de bepaling van zeer Tl-gehalten. Diverse onderzoekers bepaalden hoge ( $\text{mg/kg}$ ) Tl-niveaus in haren (78-80).

## II.9 Spectrofotometrie

In het verleden zijn veelvuldig spectrofotometrische analysemethoden toegepast voor de bepaling van metalen. De laatste 10 jaar zijn deze methoden echter grotendeels vervangen door AAS, AES en DPASV-technieken, welke een meer specifieke detectie bezitten. Niettemin zijn er voor de bepaling van Tl vele spectrofotometrische methoden beschreven.

Bij spectrofotometrische methoden hangen gevoeligheid en selectiviteit in het algemeen sterk af van chemische parameters zoals soort en hoeveelheid reagens, pH, oxidatietoestand van het te bepalen element, etc. Vóór de meting moet veelal een scheidingsprocedure worden uitgevoerd. Voor de fotometrische bepaling van Tl bestaan er talrijke binaire en ternaire gekleurde complexen. Om een hoge gevoeligheid te bereiken is het van belang het goede reagens te kiezen. Binaire Tl-complexen worden b.v. gevormd met Xylenoloranje, Eriochroomcyanine R, PAR, PAN, Quercetin etc. (81). Op dit type complexen gebaseerde bepalingen zijn vaak weinig selectief, zijn gevoelig voor storingen en hebben een relatief hoge detectiegrens (82-85).

Beter voldoen in het algemeen bepalingsmethoden met ternaire gekleurde complexen. De bepalingen berusten veelal op de complexvorming van Tl(III)-halogeniden met basische kleurstoffen van het trifenylmethaan-type, zoals b.v. Brilliant Green, methylviolet, Xanthene Rhodamine B of Ethyl Rhodamine B (12,86-90). Deze methodes geven in het algemeen uitschudbare complexen met een hoge extinctiecoëfficiënt. Vóór de fotometrische bepaling moet het te bepalen complex afgescheiden worden van de overmaat reagentia door middel van een extractie met een organisch oplosmiddel.

Sager en Tölg (86) bestudeerden de spectrofotometrische bepaling van het Tl(III)bromide-Rhodamine B complex. Na extractie met diisopropylether werd de extinctie gemeten bij 555 nm. De detectiegrens bedroeg 20 ng (absoluut), hetgeen zou neerkomen op een detectiegrens van 2 µg/l in de oorspronkelijke waterige oplossing. Sager en Tölg verrichtten vrij uitgebreid onderzoek naar het optreden van storingen. Interferenties door Au, I en Hg werden voorkomen door de organische fase uit te schudden met een 0,5 M HBr-oplossing, die 0,2% hydroxylamine bevatte. Ook Sager (12) paste de Rhodamine B methode toe voor de bepaling van Tl in mineralen na selectieve verdamping. Marczenko et al. (90) gaven voor de bepaling van Tl met behulp van de Brilliant Green methode een detectiegrens van 4 µg/l op.



Uit de literatuur blijkt derhalve, dat een aantal spectrofotometrische methoden, mede door het toepassen van een extractieprocedure, een hoge gevoeligheid bezitten. De gevoeligheid blijft echter geringer dan die van GFAAS en DPASV, terwijl de noodzaak van het uitvoeren van een extractie de methoden tamelijk bewerkelijk maakt.

### III Monsterontsluitingsmethoden

In tabel 2 (blz. 47) wordt een overzicht gegeven van in de literatuur vermelde monsterontsluitingsmethoden en scheidings/preconcentratietechnieken. De laatstgenoemde methoden zullen worden besproken in Hoofdstuk IV. De verschillende destructiemethoden zullen worden behandeld in 3 gedeelten, te weten ontsluitingen voor biologisch materiaal, voor gesteenten, grond, mineralen, etc. en voor diverse andere typen monsters (legeringen, water e.d.).

#### III.1 Biologische materialen

De voor biologische materialen toegepaste destructiemethoden kunnen onderverdeeld worden in 2 hoofdcategoriën, destructie met salpeterzuur onder druk (bomdestructie) en een natte destructie met een mengsel van zuren. Daarnaast worden in beperkte mate alternatieve destructiemethoden toegepast zoals verbranding, low temperature ashing, selectieve verdamping en enzymatische ontsluiting. De verschillende typen destructiemethoden zullen afzonderlijk worden besproken. In een aantal gevallen zal de ontsluitingsmethode gedetailleerd worden vermeld.

##### III.1.2 Bomdestructie

De bomdestructie wordt in het algemeen beschouwd als een betrouwbare ontsluitingsprocedure voor vele matrices. De methodiek is toe te passen, zonder het optreden van verliezen, voor een groot aantal elementen. De methode wordt het meest toegepast voor de bepaling van vluchtige elementen zoals kwik. Nadeel van de methode is, dat in de meeste commercieel beschikbare bomdestructiesystemen slechts een beperkte hoeveelheid monstermateriaal kan worden ingewogen, waardoor hoge eisen gesteld dienen te worden aan de homogeniteit van het monster. Hoewel de bomdestructie door diverse onderzoekers werd toegepast voor de bepaling van Tl, wordt in de literatuur weinig vermeld

omtrent de betrouwbaarheid van deze ontsluitingsmethode. Pötsch en Austenfeld (2) en Logan et al. (9) pasten een bomdestructie met  $\text{HNO}_3$  toe voor de routinematige bepaling van Tl in plantenmaterialen. Alleen Liem et al. (8) vergeleek de gehalten, welke gevonden werden na een bomdestructie, met de resultaten, die verkregen werden met andere destructiemethoden. Na de bomdestructie werden de monsters nabehandeld met  $\text{HClO}_4$ . Er werden goede resultaten verkregen voor zowel mineralen als biologische materialen (NBS pine needles, NBS wheat flour, NBS bovine liver).

### III.1.3 Natte destructie

Een variëteit aan zuurmengsels is gebruikt voor de natte destructie van diverse typen materialen. Voor de bepaling van Tl werd gebruik gemaakt van  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  (4,55),  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (38),  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (61),  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (1,33),  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$  (24) en  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}/\text{HClO}_4$  (60). In het algemeen dus een combinatie van sterk oxyderende zuren waarbij soms HF wordt gebruikt om de silicaten volledig te ontsluiten. De verschillende zure ontsluitingsmethoden zullen gedetailleerd worden beschreven.

#### A $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

Door Evans et al (4) werd een door de Analytical Methods Committee beschreven methode (92) toegepast voor de bepaling van Tl in voedingsmiddelen. De ontsluiting werd als volgt uitgevoerd: 5 g monster wordt met 8 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en 10 ml  $\text{HNO}_3$  in een Kjeldahlkolf gebracht. Er wordt voorzichtig verwarmd tot het afnemen van de reactie en vervolgens wordt gekookt tot donkerkleuring van de oplossing begint (begin verassing). Daarna wordt  $\text{HNO}_3$  in kleine porties (1 à 2 ml) toegevoegd, waarbij na iedere toegeving wordt verwarmd tot donkerkleuring. Te sterke verhitting dient te worden vermeden (steeds restant  $\text{HNO}_3$  aanwezig). Deze behandeling wordt voortgezet tot geen donkerkleuring meer optreedt bij 5 à 10 minuten verwarmen. Het criterium voor een volledige destructie is het "roken" van de hete oplossing, terwijl de oplossing kleurloos dient te zijn na afkoelen. (In aanwezigheid van veel Fe blijft de oplossing geel en vaak blijft een neerslag achter.) Na afkoelen wordt 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  toegevoegd en zacht verwarmd tot dampvorming, waarna 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wordt toegevoegd en opnieuw wordt verwarmd. Na afkoelen wordt met  $\text{H}_2\text{O}$  doorverdund naar het eindvolume.



Hsieh et al. (55) gebruikten eveneens een  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  destructie voor de bepaling van Tl in voedingsmiddelen. Voor 50 g monstermateriaal werd 60 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$  (1:5) mengsel gebruikt. In een afdampschal werd 4 uur verhit op een kookplaat. Vervolgens werd voorzichtig 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  toegevoegd en ingedampt op een waterbad tot ca. 10 ml.

#### B $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Chapman en Leadbeatter (38) bepaalden Tl in haren na een ontsluiting met  $\text{HNO}_3$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In een centrifugebuis werd aan 500  $\mu\text{g}$  monster 0,2 ml 15 M  $\text{HNO}_3$  toegevoegd en werd gedurende 1 uur verwarmd bij  $60^\circ\text{C}$ . Vervolgens werd 0,1 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  toegevoegd. Na 30 min werd met water verdund naar 1 ml. Door de auteurs werd de betrouwbaarheid van deze ontsluitingsmethode in onvoldoende mate aangetoond.

#### C $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

Eschnauer et al. (61) pasten voor de bepaling van Tl in wijn, druiven en planten een ontsluiting met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  toe. De destructieprocedure werd als volgt uitgevoerd: 2 g droog materiaal (wijn: 50 ml) wordt met 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en enkele ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  in een Kjeldahlkolf gebracht. Afhankelijk van het monster treedt direct een reactie op of pas na verwarmen. Na het beëindigen van de reactie wordt nogmaals  $\text{H}_2\text{O}_2$  toegevoegd. Door voorzichtig te verwarmen wordt een té heftige reactie voorkomen. Tegen het einde van de destructie wordt, na toevoeging van  $\text{H}_2\text{O}_2$ , op een zandbad sterker verhit tot de oplossing kleurloos blijft. Van het  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blijft 5-8 ml over. Totaal is ca. 20 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  nodig. Bij sommige monsters (bv. bladeren) blijft de oplossing troebel. Er werden door Eschnauer et al. (61) geen gegevens verstrekt omtrent de betrouwbaarheid van de analyseprocedure.

#### D $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

Hoening (1,33) bepaalde Tl in plantenmateriaal na een destructie met bovengenoemd zuurmengsel. Per gram monstermateriaal werd 1 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 ml  $\text{HNO}_3$  en 3 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  toegevoegd, waarna gedurende 15 min. onder terugvloeiakoeling werd gekookt. Met behulp van deze ontsluitingsmethode zou een kwantitatieve recovery voor o.a. Tl worden verkregen (1,93).

#### E $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$

Voor de bepaling van Tl in gras en kolen werd door Keil (24) een destructie met  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  en HF toegepast. 1 g monster werd behandeld met 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en 10-15 ml  $\text{HNO}_3$ . Na overspoelen in een teflonbeker werd 5 ml HF toegevoegd en afgerookt tot zwavelzuurdampen. Vervolgens

werd een weinig water toegevoegd en opnieuw opgekookt, waarna werd verdund tot 50 ml. Bij deze destructiemethode zouden volgens Keil (24) geen verliezen optreden. De na een extractie en GFAAS detectie gevonden Tl-gehalten kwamen goed overeen met de resultaten van NAA-analyse.

#### F $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}/\text{HClO}_4$

Voor de bepaling van Tl in levers werd door Alt et al. (60) aan 1 g monster in een bekglas 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  en 10 ml zuurmengsel (4:1:1  $\text{HNO}_3$  (14 M),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (18 M),  $\text{HClO}_4$  (11,5 M) toegevoegd. Het afgedekte bekglas werd voorzichtig verwarmd tot het verschijnen van  $\text{HClO}_4$ -dampen. Na het verwijderen van het horlogeglas werd ingedampt tot bijna droog. Na toevoegen van 2 ml 12,5 M HCl werd opnieuw ingedampt tot bijna droog. Tenslotte werd, na afkoelen, met water overgespoeld in een maatkolf van 10 ml. Voor bloed werd een analoge procedure gebruikt, alleen werd hierbij uitgegaan van 10 g bloed en er werd geen  $\text{H}_2\text{O}$  toegevoegd aan het begin van de destructie. Voor de hele analyseprocedure (destructie-scheiding-AAS) werd een Tl-recovery van 90% verkregen.

#### III.1.3 Alternatieve methoden

Liem et al. (8) vergeleken diverse ontsluitingsmethoden met elkaar voor de bepaling van Tl in mineralen en biologische materialen. De door deze auteurs aangeraden procedure was gebaseerd op een "combustion" van gepelleteerde monsters in een Trace-O-Mat. Met deze ontsluitingsprocedure werden goede resultaten verkregen voor zowel gesteenten als plantaardige materialen.

Waidman et al. (11) destrueerden biologisch materiaal door middel van een lage temperatuurverassing (LTA) in een zuurstofplasma. Afhankelijk van het type monster bedroeg de verastijd 12-72 uur. De asrest werd opgelost in  $\text{HNO}_3$  of  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ . Voor de Tl-bepaling werd de betrouwbaarheid van de analyseprocedure niet aangegeven.

Carpenter (29) paste voor de bepaling van Tl in nieren en levers een enzymatische destructie met het proteolytische enzym Subtilisin toe. Met deze methode werden goede recoveries verkregen.

Een voor gesteenten e.d. veelvuldig toegepaste ontsluitingsmethode is selectieve verdamping. Deze methode, die nader behandeld wordt in III.2.2, werd door Geilmann (19) gebruikt voor de bepaling van Tl in o.a. tabak, water, worst en filtreerpapier. Er werden geen gegevens



verstrekt omtrent de betrouwbaarheid van deze ontsluitingsmethode voor de bepaling van Tl in deze matrices. In het algemeen wordt echter aangenomen, dat deze ontsluitingsprocedure niet goed voldoet voor biologische materialen (8).

### III.2 Geologische materialen

Ten aanzien van de Tl-analytiek hebben de meeste artikelen betrekking op de bepaling van dit element in geologische materialen. Gewoonlijk wordt voor de ontsluiting van dergelijke matrices een destructie met sterke zuren of een verdampingsprocedure toegepast. Daarnaast zijn technieken gebruikt als low temperature ashing, combustion, droge verassing en bomdestructie.

#### III.2.1 Natte destructie

Zoals uit tabel 2 valt af te leiden is voor de bepaling van Tl in geologische materialen een variëteit aan zuurmengsels gebruikt voor natte destructies. Kempton et al. (56) vergeleken een aantal van deze ontsluitingsmethoden voor de bepaling van Tl in rioolslib. De resultaten, welke verkregen werden na destructie met respectievelijk  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  en  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$  bleken niet significant verschillend. Met een  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  ontsluiting werd een lager Tl-gehalte gevonden.

De in de literatuur toegepaste natte destructiemethode zullen min of meer gedetailleerd worden besproken.

##### A $\text{HNO}_3$

Alleen Schmidt en Dietl (16) gebruikten een extractiemethoden met uitsluitend  $\text{HNO}_3$  voor de bepaling van Tl in bodemmateriaal. De procedure werd echter niet beschreven, terwijl evenmin een uitspraak werd gedaan omtrent de efficiëntie van deze ontsluitingsmethode.

##### B $\text{HNO}_3/\text{HCl}$

Caravajal et al. (28) destrueerden riviersedimenten met  $\text{HNO}_3$  en  $\text{HCl}$ . Aan 0,5 g monster werd 30 ml  $\text{HNO}_3$  toegevoegd en er werd ingedampt tot droog. Vervolgens werd 20 ml  $\text{HNO}_3$  en 5 ml  $\text{HCl}$  toegevoegd en ingedampt tot bijna droog. Na toevoegen van 10 ml hete  $\text{HCl}$  (1:1) werd 15 minuten zacht verwarmd. Na filtratie van het hete extract werd aangevuld tot 100 ml. Voor NBS-referentiemonsters werd een slechte overeenkomst met de referentiewaarden verkregen, hetgeen werd toegeschreven aan storingen bij de GFAAS-analyse.

#### C $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

Kempton et al. (56) testten een door Carrondo et al. (94) beschreven procedure voor de bepaling van Tl in rioolslib. Aan onverdund slib werd 30 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en 50 ml  $\text{HNO}_3$  toegevoegd. Het mengsel werd verhit bij  $120^\circ\text{C}$ . Daarna werden herhaaldelijk 20 ml porties  $\text{HNO}_3$  toegevoegd tot volledige destructie. Na filtratie werd verdund naar 100 ml. Met deze ontsluitingsmethode werd een lager Tl-gehalte gevonden als met andere natte destructies.

#### D $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

In het door Kempton et al. (56) uitgevoerde vergelijkende onderzoek werd het hoogste Tl-gehalte in rioolslib gevonden na een destructie met  $\text{HNO}_3$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ook werden met deze methode hogere recoveries verkregen. Dit werd echter toegeschreven aan hoge background signalen, veroorzaakt door een onvolledige ontsluiting van de matrix. De gebruikte methode was analoog aan een door Geyer et al. (95) beschreven procedure. Door een voorafgaande oxydatie met  $\text{HNO}_3$  werd het optreden van een te heftige reactie voorkomen. Aan 50 ml slib werd 75 ml  $\text{HNO}_3$  toegevoegd in een PTFE bekerglas. In het verloop van de destructie werden verdere porties  $\text{HNO}_3$  toegevoegd, gevolgd door 10 ml porties  $\text{H}_2\text{O}_2$  tot een volledige ontsluiting.

#### E $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$

Ook een  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -ontsluiting zou volgens Kempton et al. (56) voldoen voor de bepaling van Tl in rioolslib. Met verschillende toevoegingen van 30 ml  $\text{HNO}_3$  werd 50 ml slib verhit bij  $120^\circ\text{C}$ . Na afkoelen werd  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  toegevoegd en verwarmd tot  $200^\circ\text{C}$ . De toevoeging van het  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ -mengsel werd herhaald tot de destructie volledig was. De door Kempton et al. (56) toegepaste methode was een modificatie van een in referentie 96 beschreven procedure.

#### F $\text{HNO}_3/\text{HF}$

Ikramuddin (57) gebruikte een  $\text{HF}/\text{HNO}_3$ -mengsel voor de ontsluiting van gesteenten voor de bepaling van Tl. Aan 0,5 g monster werd 5 ml 49% HF en 10 ml  $\text{HNO}_3$  toegevoegd. Na droogdampen werd het residu onder zo weinig mogelijk verwarmen opgelost in 50 ml 3 N HCl. Volgens Ikramuddin zou het gebruik van HCl of  $\text{HClO}_4$  tot verliezen kunnen leiden. Monsters met een hoog organische stof gehalte werden voorverast bij  $500^\circ\text{C}$ .



G  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$

Voskresenskaya et al. (22) destrueerden gesteenten met een mengsel van  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en HF. Aan 0,2-1,0 g monster werden 5 ml  $\text{HNO}_3$ , 2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en 15 ml HF toegevoegd, waarna werd verhit tot  $\text{SO}_3$ -dampen. Het neerslag werd opgelost in  $\text{H}_2\text{PO}_4$  (1:4). Er werden goede recoveries verkregen.

Keil (24) behandelde kolen (1 g) voor met 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en 10-15 ml  $\text{HNO}_3$ . Vervolgens werd HF toegevoegd en verhit tot  $\text{SO}_3$ -dampen. Na toevoegen van  $\text{H}_2\text{O}$  werd opnieuw opgekookt. Door Keil werden bij deze destructie geen verliezen geconstateerd.

H  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$

Diverse onderzoekers hebben gebruik gemaakt van een ontsluiting met een mengsel van  $\text{HNO}_3$ , HF en  $\text{HClO}_4$ . Keil (24) voerde de destructie uit door aan 2 g monster (gesteenten/cement) 20 ml  $\text{HNO}_3$  (1:1) en 20 ml HF toe te voegen. Vervolgens werd op een kookplaat langzaam ingedampt tot droog. Na opnemen in 20 ml  $\text{HClO}_4$  (1:1) werd snel afgerookt tot droog. Daarna werd 10 ml  $\text{HNO}_3$  (1:1) toegevoegd, opgekookt, 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  toegevoegd, nogmaals opgekookt en tenslotte verdund naar 100 ml. Er werden geen Tl-verliezen geconstateerd.

Elson en Albuquerque (45) voegden 2 ml  $\text{HNO}_3$ , 3 ml 70%  $\text{HClO}_4$  en 8 ml 49%  $\text{HNO}_3$  toe aan 0,5 g monster (gesteenten). Na afdekken van de teflonbeker werd gedurende 2 uur verwarmd op een zandbad. Vervolgens werd langzaam drooggedampt.

Volgens Kempton et al. (56) zou een destructie met genoemd zuurmengsel eveneens voldoen voor de bepaling van Tl in rioolslib. Door Kempton et al. werd HF aan het einde van de destructie toegevoegd. De toegepaste procedure was analoog aan een door Agemain en Chau toegepaste methode (97).

I  $\text{HF}/\text{HCl}/\text{HClO}_4$

Liem et al. (8) vergeleken een destructie met  $\text{HF}/\text{HCl}/\text{HClO}_4$  met de resultaten van andere ontsluitingsmethoden voor de bepaling van Tl in gesteenten. Hierbij werd de volgende procedure toegepast: 0,05-0,3 g monster werd in een platina schaalje nat gemaakt met 0,1 ml water. Na toevoeging van 0,3 ml  $\text{HClO}_4$  en 1 ml HF werd drooggedampt. Deze procedure werd 2 maal herhaald, waarbij steeds 0,1 ml  $\text{HClO}_4$  en 0,3 ml HF werd toegevoegd. Na de laatste keer werd gedurende ca. 15 min bij  $220^\circ\text{C}$  verhit. Aan het residu werd 2 ml HCl en ca. 30 mg boorzuur

toegevoegd, waarna zacht verhit werd tot het verkrijgen van een heldere oplossing. Voor gesteenten werden met deze methode goede resultaten verkregen.

K  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$

Gorbauch et al. (7) pasten voor de bepaling van Tl in mineralen een ontsluiting toe, waarbij aan 0,5-1 g monster in een afdampschal 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 ml  $\text{HNO}_3$  en eventueel 1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden toegevoegd. In aanwezigheid van veel organisch materiaal diende de  $\text{HNO}_3$  toevoeging herhaald te worden. De zuren werden tot droog afgedampt. Bij silicaatrijke materialen werd in een platinaschal naverast met HF. Er werd geen duidelijke evaluatie van de betrouwbaarheid van deze destructiemethode gegeven.

L  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}/\text{HCl}$

Berndt et al. (25) gebruikten voor de ontsluiting van ijzererts en uitgangsen eindproducten van de cementindustrie een mengsel van bovengenoemde zuren. Aan 0,5 g monster werd in een teflonbeker 3 ml 12,5 M HCl, 1 ml 14 M  $\text{HNO}_3$  en 1 ml 22,5 M  $\text{H}_2\text{F}_2$  toegevoegd en tot bijna droog ingedampt. Vervolgens werd 1 ml 18 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  toegevoegd en tot droog ingedampt. Na afkoelen werd het residu opgenomen 2 ml 12,5 M HCl en een weinig water, waarna werd gecentrifugeerd. Na afschenken werd het neerslag opnieuw behandeld met HCl. Zonder gebruik van HF werden ca. 10% lagere gehalten gevonden.

M Zuurmengsel met HF

Wachter en Weisweiler (20) pasten een zuurmengsel met HF toe voor de destructie van mineralen en stof. Er werd geen gedetailleerde beschrijving van de methode gegeven. Overmaat HF wordt vervluchtigd als  $\text{SiF}_4$  door droog te dampen op een zandbad.

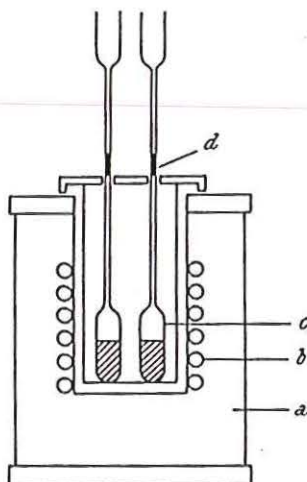
II.2.2 Selectieve verdamping

Selectieve verdamping is een methode, die berust op het afscheiden van vluchtige elementen of verbindingen uit vaste materialen door verdamping. De gedachte, dat het verschil in dampdruk van anorganische verbindingen gebruikt kan worden om een scheiding te bewerkstelligen, is al oud. In de 50'er jaren is vooral door Geilmann (19) veel onderzoek op dit gebied verricht. De scheiding kan op basis van 2 principes uitgevoerd worden namelijk a) de reactie treedt op via een carriergas, dat voortdurend de vluchtige species afvoert of b) het monster wordt



gemengd met een vast reagens, dat langzaam reactief gas ontwikkelt bij verhitten.

Laatstgenoemde methode werd o.a. gebruikt door Sager (12) voor de bepaling van Tl in geologische materialen. De door Sager gebruikte opstelling is weergegeven in Figuur 2. De methode is gebaseerd op het

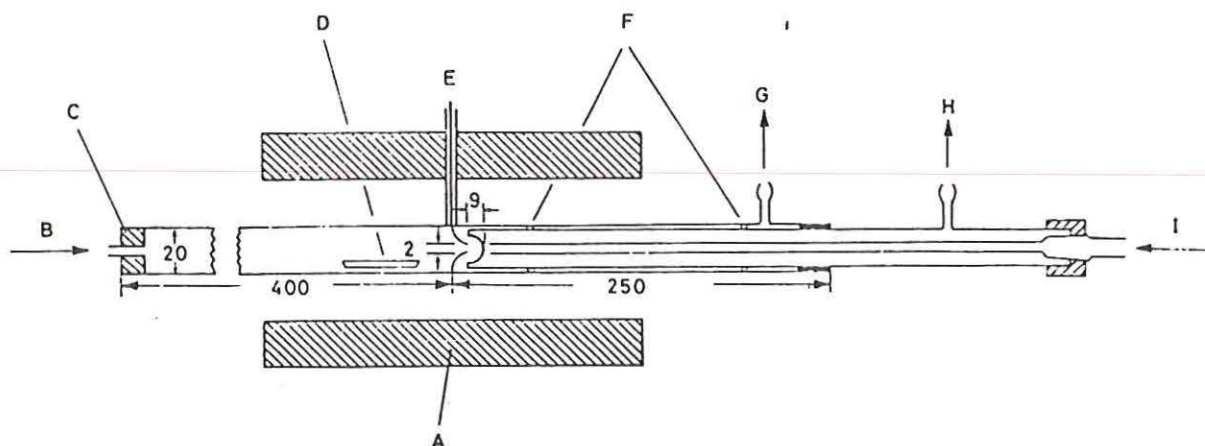


Figuur 2. Door Sager (12) toegepaste systeem voor de vervluchtiging van TlCl uit geologische materialen. a) moffeloven, b) verwarming, c) kwartsbuis met capillair, d) afzetting van TlCl.

vervluchtigen van TlCl. Als reactief reagens werd  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gemaakt door  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  te drogen bij  $180^\circ\text{C}$ ) gebruikt. Dit reageert boven  $240^\circ\text{C}$  met z'n eigen kristalwater onder de vorming van HCl. NaCl bleek niet te voldoen. Het kookpunt van TlCl bedraagt  $720^\circ\text{C}$ . Na een uur verwarmen bij  $350^\circ\text{C}$ , werd de oven op  $1300^\circ\text{C}$  ingesteld. Na de verhitting werd het capillair afgesneden en werd het gesublimeerde materiaal opgelost in zuur ( $\text{HNO}_3$  of HCl). Zonder toevoeging van HF bleek ca. 85% van het Tl in oplossing te gaan. Voor diverse referentiematerialen werden met deze methode goede resultaten verkregen. De methode bleek niet geschikt voor steenkool.

Ook Liem et al. (8) testten een methode met  $\text{MgCl}_2$  als reactief reagens voor de bepaling van Tl in gesteenten. Er werd gedurende 5 uur bij  $1250^\circ\text{C}$  verhit in een, tot een capillair uitgetrokken kwartsbuis. Ook Liem et al. (8) verwarmden eerst gedurende een uur bij  $350^\circ\text{C}$  om het meeste water te verwijderen. Het sublimaat werd opgelost in HCl.

Heinrichs en Keltsch (53) maakten voor de vervluchtiging van Tl uit o.a. mineralen gebruik van een carriergas. De door deze auteurs toegepaste opstelling is weergegeven in Figuur 3. Als carriergas werd zuurstof of een mengsel van waterstof (20%) en stikstof (80%) gebruikt.



Figuur 3. De door Heinrichs en Keltsch (53) gebruikte opstelling voor de vervluchtiging van Tl. A: elektrische oven, B: inlet carrier-gas, C: teflon plug, D: kwartsschuitje, E: thermokoppel, F: centreerringen, G: outlet carriergas, H: outlet koelwater, I: inlet koelwater.

De verdamping werd uitgevoerd in een kwartsbuis, waarbij condensatie plaatsvond aan het met water gekoelde uiteinde. Het monster werd in de oven bij 1000°C geplaatst, waarna de temperatuur met stappen van 100°C werd opgevoerd tot 1300°C. De vervluchtigingstijd bedroeg 50-70 minuten. Het condensaat werd opgelost in heet 2%  $\text{HNO}_3$ . Voor verdunning naar het eindvolume werd een weinig ( $\sim 20 \mu\text{l}$ )  $\text{H}_2\text{O}_2$  toegevoegd. Organische materialen werden eerst in een zuurstofstroom verast bij 450°C. Gorbauch et al. (7) voerden voor mineralen e.d. een verdamping uit bij 1000°C, waarbij lucht of zuurstof werd gebruikt als carriergas. Het condensaat werd opgelost in  $\text{HNO}_3$ .

Andere onderzoekers, die een selectieve verdampingsprocedure uitvoerden in een carriergasstroom zijn Geilmann (19) en Eschnauer et al. (61). Laatstgenoemde auteurs verhitten gedurende 45 minuten bij 1000°C in een waterstofstroom. Het condensaat werd opgelost in  $\text{HCl}$ /perhydrol. Het belangrijkste voordeel van een verdampingsprocedure als ontsluitingsmethode is het feit, dat Tl afgescheiden wordt van de matrix.



De uiteindelijke meetoplossing zal naast Tl nog slechts een beperkt aantal, eveneens laagkokende, componenten bevatten. Dit resulteert in een aanzienlijke reductie in het optreden van matrixinterferenties gedurende de meting. Zoals in Hoofdstuk II is uiteengezet, kunnen matrixinterferenties voor ernstige problemen zorgen bij diverse detectiemethoden. Aan de verdampingsmethode zijn echter ook een aantal nadelen verbonden. De methode vereist de nodige handigheid (trekken en uitspoelen van het capillair) (8) en de procedure is moeilijk te automatiseren. Vooral bij grote aantallen monsters zal de ontsluiting zeer veel tijd in beslag nemen. Bovendien is de methode niet toepasbaar voor alle materialen. Met name voor biologische materialen lijkt deze procedure slecht te voldoen (8).

### III.2.3 Diverse soorten monsters

Naast de bepaling van Tl in geologische materialen is in de literatuur tevens nogal wat aandacht besteed aan de bepaling van Tl in diverse soorten legeringen. Gezien de geringe relevantie van deze matrix voor het RIKILT, zullen de voor legeringen toegepaste ontsluitingen slechts zeer kort worden besproken.

Dulski en Bixler (36) pasten o.a.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  en mengsels van  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$  toe. Sotera et al. (52) gebruikten voor de ontsluiting van Ni-legeringen een natte destructie met  $\text{HNO}_3$  en  $\text{HF}$ . Voor de meting werd nog boorzuur aan de oplossing toegevoegd. Welcher et al. (30) behandelden legeringen met een 1:1:1 mengsel van  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ . Vervolgens werd afgerookt met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  om de overmaat  $\text{HF}$  te verwijderen. Kujirai et al. (23) destrueerden op Ni- en Co-gebaseerde legeringen met  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Sauer en Eckhard (21) bepaalden de Tl-gehalten in ijzer na een ontsluiting met  $\text{HNO}_3$  en  $\text{HClO}_4$ . Voor ruwe materialen werd aan het einde van de destructie  $\text{HF}$  toegevoegd.

Eschnauer et al. (61) pasten een selectieve verdampingsprocedure toe voor de bepaling van Tl in asbest.

Akgün en Würzberg (6) bepaalden Tl in geneesmiddelen na een natte verassing met  $\text{HNO}_3$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Voor de bepaling van Tl in water wordt in het algemeen geen destructie uitgevoerd. Wel wordt veelal een preconcentratie toegepast (zie Hoofdstuk IV).

#### IV Preconcentratie/Scheidingsmethoden

Voor de bepaling van Tl wordt veelvuldig gebruik gemaakt van procedures, waarmee het te bepalen element wordt gescheiden van de matrix. Het doel van de toepassing van deze technieken is tweeledig, nl. 1) het elimineren cq. reduceren van matrixinterferenties en 2) preconcentratie van het te bepalen element. Preconcentratie wordt vaak toegepast in combinatie met minder gevoelige analysemethodieken zoals b.v. vlam-AAS. Ook bij GFAAS- en DPASV-detectie worden deze technieken echter uitgebreid toegepast. In dit geval gaat het vooral om het reduceren van matrixinterferenties, welke bij deze technieken ernstige problemen kunnen opleveren (zie hoofdstuk II). Aan het toepassen van scheidings/preconcentratietechnieken zijn een aantal nadelen verbonden. De methoden zijn vaak arbeidsintensief en tijdrovend, terwijl tevens het risico van contaminatie toeneemt. Bij toepassing van een extractieprocedure en meting in het organische extract kunnen problemen optreden t.a.v. de stabiliteit van deze oplossingen. Vooral vanuit het oogpunt van tijdsbesparing verdient een directe meting in het monsterdestruaat de voorkeur, waarbij mogelijk via b.v. matrixmodificatie storingen zijn te reduceren. De verschillende toegepaste scheidings/preconcentratieprocedures zullen niettemin kort worden besproken. Toegepaste technieken zijn extractie, ionenwisseling, absorptie aan actieve kool en electrolytische scheiding. Bij toepassing van solventextractiemethoden wordt in het algemeen gebruik gemaakt van extractie van het halogeencomplex of er wordt een complexeringsreagens, meestal een dithiocarbamaat, toegevoegd, waarna extractie van het complex in een organisch oplosmiddel plaatsvindt. Bij extractie van het halogeencomplex gaat het veelal om het bromide- of chloridecomplex.  $Tl(III)$  wordt gemakkelijk in organische oplosmiddelen geëxtraheerd als een gehydrateerd ionpaar  $[H(H_2O)_n S_m^+ Tl X_4^-]$ , waarbij  $S_m$  een oplosmiddelmolecuul is en  $X^-$  bromide of chloride. Gorbauch et al. (7) namen het monsterdestruaat op in 1 M HBr, waarna geëxtraheerd werd met diethylether. De extracten werden afgedampt en met  $HNO_3$  geoxideerd. Ook Sauer en Eckhard (21) en Eschnauer et al. (61) extraheerden het bromidecomplex met diethylether. Beiden voegden, voorafgaand aan de extractie, een weinig  $Br_2$  toe om alle Tl om te zetten in  $Tl(III)$ . Liem et al. (8) maakten gebruik van diisopropylether.



Ook door laatstgenoemde onderzoekers (21,61,8) werden de organische extracten ingedampt, gedestruerd en opgenomen in verdund zuur. Elson en Albuquerque (45) extraheerden het bromidecomplex met MIBK, waarna de organische fase werd gemeten met behulp van GFAAS. Ikramuddin (57) extraheerde Tl uit een 3 N HCl milieu, in aanwezigheid van ascorbinezuur, met MIBK. Clark en Viets (54) maakten gebruik van een "MAGIC"-extractie. Aan een monsteroplossing werd een zoutoplossing, die ascorbinezuur, KBr, KCl en KI bevatte, waarna geëxtraheerd werd met een mengsel van Alamine 336, Aliquat 336, hexaan en MIBK (MAGIC = Methylisobutylketon Amine syner Gystic Iodide Complex). De optimale HCl normaliteit bedroeg  $< 4,5$  N, terwijl hexaan werd toegevoegd ter verkrijging van een verbetering in de extractieefficiëntie.

Complexering/extractiemethodes met dithiocarbamaten worden veelvuldig toegepast voor de preconcentratie van een breed scala aan metalen (98). Ook voor de afscheiding van Tl is deze methode uitgebreid toegepast. Evans et al. (4) extraheerden levensmiddelendestruaten met APDC/MIBK bij pH 4, waarna Tl werd gemeten met vlam-AAS. Ook Schmidt en Dietl (16) pasten een procedure met APDC/MIBK toe voor bodemmaterialen. Om interferentie door Fe te voorkomen werden de bodemdestruaten eerst bij pH 7 geëxtraheerd met acetylaceton/ $\text{CHCl}_3$ . De MIBK-fase werd behandeld met  $\text{HNO}_3$ , waarna Tl werd teruggeëxtraheerd naar een waterige oplossing. Keil (24) extraheerde bij pH 10,5 met NaDDC/MIBK in aanwezigheid van citroenzuur en ascorbinezuur. De MIBK-fase werd gemeten met vlam- of grafietoven-AAS. Wachter en Weisweiler (20) pasten voor de bepaling van Tl in o.a. mineralen een extractie met APDC-DDDC/MIBK bij pH 6 toe. Het MIBK-extract bleek 48 uur stabiel. Gorbauch et al. (7) en Chandler en Scott (10) gebruikten NaDDC als complexerend reagens, waarbij respectievelijk  $\text{CCl}_4$  en toluen werden toegepast als organisch oplosmiddel. Gorbauch et al. (7) extraheerden bij pH 9 na toevoeging van citraat en Titriplex-III. De organische extracten werden gedestruerd en opgenomen in 1 M  $\text{HNO}_3$ . Chandler en Scott (10) gebruikten de NaDDC/tolueen extractie voor de bepaling van Tl in urine. Na de extractie werd gecentrifugeerd in verband met de neiging tot de vorming van emulsies. Ook met MIBK kon een kwantitatieve extractie worden verkregen, maar met dit organisch oplosmiddel bleken de emulsies moeilijker af te breken.

Flegal en Patterson (5) pasten voor de bepaling van Tl in zeewater een extractie met dithizon/chloroform toe. Een dergelijke procedure werd eveneens gebruikt door Hsieh et al. (55) voor de behandeling van voedingsmiddelendestruaten. Hsieh et al. (55) voerden een reëxtractie uit met 2 M HCl.

Dulski en Bixler (36) gebruikten een TOPO/MIBK-extractie, terwijl Suzuki et al. (48) Tl in menselijke organen bepaalden na een extractie met trioctylmethylammoniumchloride. Aiharu en Kiboku (50) pasten een extractie met K-Xantaat/MIBK toe.

Diverse onderzoekers hebben gebruik gemaakt van een, eventuele chelerende, ionenwisselaar voor de afscheiding van Tl. Florence en Batley (35) elueerden watermonsters over een BIO-RAD AG-X8 kolom, na aanzuren met HCl en toevoeging van Br<sub>2</sub>. Tl werd van de kolom gespoeld met SO<sub>2</sub>-bevattend H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. De toepassing van de anionenwisselaar is gebaseerd op de vorming van TlCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> in een HCl-milieu. Korkisch en Steffan (66) pasten een analoge procedure toe, waarbij echter gewerkt werd in een HBr-milieu. Barnes et al. (49) concentreerden Tl uit urine met behulp van een poly(dithiocarbamaat)chelerende ionenwisselaar. Berndt et al. (25) en Alt et al. (60) complexeerden Tl in destruaten van geologische materialen met NH<sub>4</sub>-diethyl-DTP (DTP = dithiofosforzuur-0,0-diethylester), waarna het complex geabsorbeerd werd aan actieve kool. Door behandeling met HNO<sub>3</sub> werd Tl weer in oplossing gebracht. Vóór de complexering werd ascorbinezuur toegevoegd om de Fe-storing te elimineren.

Waidmann et al. (11) concentreerden Tl uit destruaten van biologisch materiaal en rioolslib met behulp van een electrolytisch proces. Er werd een electrolyse uitgevoerd bij 3,5 V (stroomsterkte 100 mA), waarbij Tl op de anode werd afgezet.

#### V Speciatie

Onder speciatie wordt in het algemeen verstaan de bepaling van de vorm, waarin metalen voorkomen. Met betrekking tot Tl is op dit gebied nauwelijks onderzoek verricht, hetgeen niet verwonderlijk is, gezien de beperkte aandacht die tot nu toe aan dit element in het milieukundig onderzoek is besteed. Voor zover mij bekend hebben alleen Morgan et al. (58) zich met Tl-speciatieonderzoek beziggehouden. Morgan et al. ontwikkelden methoden voor de gescheiden bepaling van organisch en



anorganisch thallium. Dit onderzoek werd uitgevoerd in verband met mogelijke biomethylering van Tl in sedimenten. Hierbij ontstaan zeer stabiele dimethylthallium-verbindingen. De toegepaste scheiding berust op het gegeven, dat dimethylthalliumzouten zeer slecht oplossen in organische oplosmiddelen zoals MIBK, terwijl anorganisch thallium met broomwater kan worden omgezet in een, goed in een organisch oplosmiddel oplosbaar bromidecomplex. De procedure werd als volgt uitgevoerd: Aan de monsteroplossing werden 2 druppels broomwater, 2 druppels 10% 5-sulfosalicylzuur en 3 ml met water verzadigde MIBK toegevoegd. Na schudden werd gedurende 10 minuten gecentrifugeerd bij 2500 rpm, waarna de MIBK-fase werd gemeten met vlam-AAS (anorganisch Tl). De achtergebleven waterfase werd, na toevoeging van een indicator (Broomcresolgroen), op pH 7-8 gebracht, waarna 0,5 ml 1% NaDDC oplossing en 3 ml met water verzadigde MIBK werden toegevoegd. Na schudden en centrifugeren werd ook deze MIBK-fractie gemeten met vlam-AAS (organisch Tl). De ontwikkelde methode bleek goed te werken voor waterige oplossingen en urine.

#### VI Ringonderzoeken

Geldmacher-von Mallinckrodt et al. (59) publiceerden de resultaten van een ringonderzoek met betrekking tot de bepaling van Tl in urine. Er werden diverse detectiemethoden (GFAAS, FAAS, IDMS, DPASV, fotometrie) toegepast. Het Tl-niveau in de te onderzoeken monsters bedroeg 70 µg/l en 500 µg/l. De resultaten van de verschillende analysemethoden waren redelijk vergelijkbaar maar de spreiding tussen de laboratoria was aanzienlijk. Van de AAS-analyses (vlam en grafietoven) viel 24% van de resultaten buiten de  $\bar{x} + 3\sigma$ -range.

Franz en Grubert (67) behandelden de resultaten van een ringonderzoek met betrekking tot de bepaling van Tl in oppervlaktewater. Door alle (9) deelnemers werd AAS-(grafietoven/vlam) detectie toegepast, alleen de monstervoorbewerkingsmethoden verschilden. Er werd een goede overeenstemming gevonden tussen de analyseresultaten. Op een niveau van ca. 20 µg Tl/l bedroeg de standaarddeviatie 9%.

#### VII Slotopmerkingen

Voor de bepaling van lage thalliumniveaus in voeder- en voedingsmiddelen lijken grafietoven atomaire absorptie spectrometrie en

"differential pulse anodic stripping voltammetry" de meest aangewezen detectietechnieken. Hoewel echter de gevoeligheid van beide methoden veelal toereikend zal zijn, kunnen matrixinterferenties de bepaling ernstig storen. Een afdoende maar vaak tijdrovende procedure om dergelijke interferenties te elimineren cq. te reduceren is het scheiden van het element van de matrix door middel van bijvoorbeeld solvent extractie of ionenwisseling. Gezien echter het arbeidsintensieve en tijdrovende karakter van deze methodieken verdient het aanbeveling het optreden van storingen terug te dringen door toepassing van matrixmodificatie en aanpassing van de meetomstandigheden. Ten aanzien van de grafietoven atomaire absorptie spectrometrie lijkt vooral toepassing van het L'vov platform in combinatie met matrixmodificatie tot goede resultaten te kunnen leiden. Mede op basis van automatiseringsmogelijkheden lijkt onderzoek naar de toepasbaarheid van grafietoven atomaire absorptie spectrometrie het meest van belang. In hoeverre toepassing van matrixmodificatie en het L'vov platform toereikend zal zijn voor de reductie van de matrixinterferenties bij de bepaling van Tl in plantaardige en dierlijke producten, zal de praktijk uit moeten wijzen.

Omtrent de geschiktheid van de diverse beschreven ontsluitingsmethoden voor de bepaling van Tl in voeder- en voedingsmiddelen is op basis van de literatuur moeilijk een uitspraak te doen. Niet alleen zijn voor deze matrices slechts een beperkt aantal methoden beschreven, maar tevens is de betrouwbaarheid van de verschillende methoden veelal onvoldoende aangetoond. Om tot een betrouwbare analysemethode te komen zal het dan ook noodzakelijk zijn diverse methoden te vergelijken. Het meest hiervoor in aanmerking komen een bomdestructie en natte destructies met diverse zuren.

Samenvattend kan gesteld worden, dat het niet mogelijk is om uit de literatuur een betrouwbare methode voor de bepaling van Tl in plantaardige en dierlijke producten af te leiden. Nader onderzoek is derhalve gewenst, waarbij de nadruk dient te worden gelegd op het vergelijken van verschillende, reeds beschreven, methoden.



#### VIII Literatuur

1. M. Hoenig, R. de Borger, Spectrochim. Acta 38B, 873 (1983).
2. U. Pötsch, F.A. Austenfeld, Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 148, 73 (1985).
3. H. Konermann, G. Grössmann, K.H. Hoppenbrock, Tierärztl. Umschau 37, 8 (1982).
4. W.H. Evans, P.J. Brooke, B.E. Lucas, Anal. Chim. Acta 148, 203 (1983).
5. A.R. Flegal, C.C. Patterson, Marine Chem. 15, 327 (1985).
6. A. Akgün, U. Würzburg, Deutsche Apoth. Z. 123, 2322 (1983).
7. H. Gorbauch, H.H. Rump, G. Alter, C.H. Schmitt-Henco, Fres. Z. Anal. Chem. 317, 236 (1984).
8. I. Liem, G. Kaiser, M. Sayer, G. Tölg, Anal. Chim. Acta 158, 179 (1984).
9. P.G. Logan, N.W. Lepp en D.A. Phipps, Proc. Conf. Heavy metals in the Environment p. 642, Heidelberg 1983.
10. H.A. Chandler, M. Scott, At. Spectrosc. 5(6), 230 (1984).
11. E. Waidmann, K. Hilpert, J.D. Schladot, M. Stoeppler, Fres. Z. Anal. Chem. 317, 273 (1984).
12. M. Sager, Mikrochim. Acta I (5-6), 461 (1984).
13. J.M. Kauffmann, Th. Montenez, J.L. Vandenbalck, G.J. Patriarche, Mikrochim. Acta I, 95 (1984).
14. D. Yan, Z. Yan, G-S. Cheng, A. Li, Talanta 31(2), 133 (1984).
15. S. Xiao-Quan, N. Zhe-ming, Z. Li, Talanta 31(2) 150 (1984).
16. W. Schmidt, F. Dietl, Fres. Z. Anal. Chem. 315, 687 (1983).
17. J. Fazakas, D.M. Marinescu, Talanta 30, 857 (1983).
18. N. Omenetto, T. Berthoud, P. Cavalli, G. Rossi, Anal. Chem. 57, 1256 (1985).
19. W. Geilmann, Fres. Z. Anal. Chem. 160, 410 (1958).
20. C. Wachter, W. Weisweiler, Mikrochim. Acta I, 307 (1982).
21. K-H. Sauer, S. Eckhard, Mikrochim. Acta Suppl.9, 87 (1981).
22. N.T. Voskresenskaya, N.E. Pchelintseva, T.I. Tsekhonya, J. Anal. Chem. (USSR), 36, 667 (1981).
23. O. Kujirai, T. Kobayashi, E. Sudo, Fres. Z. Anal. Chem. 297, 398 (1979).
24. R. Keil, Fres. Z. Anal. Chem. 309, 181 (1981).

25. H. Berndt, J. Messerschmidt, F. Alt, D. Sommer, *Fres. Z. Anal. Chem.* 306, 385 (1981).
26. W. Slavin, G.R. Carnrick, D.C. Manning, *Anal. Chim. Acta*, 138, 103 (1982).
27. J.E. Bonelli, H.E. Taylor, R.K. Skogerboe, *Anal. Chim. Acta* 118, 243 (1980).
28. G.S. Caravajal, K.I. Mahan, D. Goforth, D.E. Leyden, *Anal. Chim. Acta* 147, 133 (1983).
29. R.C. Carpenter, *Anal. Chim. Acta* 125, 209 (1981).
30. G.G. Welcher, O.H. Kriege, J.Y. Marks, *Anal. Chem.* 46, 1227 (1974).
31. R.J. Dellefield, T.D. Martin, *At. Spectrosc.* 3, 165 (1982).
32. W. Slavin, D.C. Manning, G.R. Carnrick, *At. Spectrosc.* 2, 137 (1981).
33. M. Hoenig, P.O. Scokart, P. van Hoeyweghen, *Anal. Letters*, 17A, 1947 (1984).
34. B.V. L'vov, L.A. Pelieva, A.I. Sharnopol'skii, *J. Appl. Spectrosc. (USSR)* 28, 19 (1978).
35. G.E. Batley, T.M. Florence, *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 61, 205 (1975).
36. T.R. Dulski, R.R. Bixler, *Anal. Chim. Acta* 91, 199 (1977).
37. W. Slavin, D.C. Manning, *Spectrochim. Acta* 35B, 701 (1980).
38. J.F. Chapman en B.E. Leadbeatter, *Anal. Letters* 13, 439 (1980).
39. H. Berndt, J. Messerschmidt, *Spectrochim. Acta* 36B, 809 (1981).
40. Z. Lukaszewski, M.K. Pawlak, A. Ciszewski, *Talanta* 27, 181 (1980).
41. H. Berndt, *Spectrochim.* 39B, 1121 (1984).
42. F.J. Langmyhr, J.R. Stubergh, Y. Thomassen, J.E. Hanssen, J. Dolezal, *Anal. Chim. Acta* 71, 35 (1974).
43. C.W. Fuller, *Anal. Chim. Acta*, 81, 199 (1976).
44. D.J. Douglas, J.B. French, *Anal. Chem.* 53, 37 (1981).
45. C.M. Elson, C.A.R. Albuquerque, *Anal. Chim. Acta* 134, 393 (1982).
46. K. Camman, J.T. Andersson, *Fres. Z. Anal. Chem.* 310, 45 (1982).
47. U. Kurfürst, *Fres. Z. Anal. Chem.* 316, 1 (1983).
48. T. Suzuki, M. Suwabe, K. Sawade, F. Shirai, *Bunseki Kagaku* 32, 757 (1983).
49. R.M. Barnes, P. Fodor, K. Inagaki, M. Fodor, *Spectrochim. Acta* 38B, 245 (1983).



50. M. Aiharu, M. Kiboku, Bunseki Kagaku 29, 243 (1980).
51. W. Slavin, G.R. Carnrick, D.C. Manning, Anal. Chem. 56, 163 (1984).
52. J.T. Sotera, L.C. Cristiano, M.K. Conley, H.L. Kahn, Anal. Chem. 55, 204 (1983).
53. H. Heinrichs, H. Keltsch, Anal. Chem. 54, 1211 (1982).
54. J.R. Clark, J.G. Viets, Anal. Chem. 53, 61 (1981).
55. S.A.K. Hsieh, Y.S. Chong, J.F. Tan, T.S. Ma, Mikrochim. Acta II, 337 (1982).
56. S. Kempton, R.M. Sterrit, J.N. Lester, Talanta 29, 675 (1982).
57. M. Ikramuddin, At. Spectrosc. 4(3), 101 (1983).
58. J.M. Morgan, J.R. McHenry, L.W. Masten, Bull. Environm. Contam. Toxicol. 24, 333 (1980).
59. M. Geldmacher-von Mallinckrodt, D. Stamm, P. Enders, Z. Rechtsmed. 93, 219 (1984).
60. F. Alt, H. Berndt, J. Messerschmidt, Arztl. Lab. 28, 243 (1982).
61. H. Eschnauer, V. Gemmer-Colos, R. Neeb, Z. Lebensm. Unters. Forsch. 178, 453 (1984).
62. K.C. Ng, J.A. Caruso, Anal. Chim. Acta 143, 209 (1982).
63. S.E. Long, R.D. Snook, R.F. Browner, Spectrochim. Acta 40B, 553 (1985).
64. D. Kollotzek, P. Tschöpel, G. Tölg, Spectrochim. Acta 39B, 625 (1984).
65. P.V. Botha, J. Fazakas, Spectrochim. Acta 39B, 379 (1984).
66. J. Korkisch, I. Steffan, Intern. J. Environm. Anal. Chem. 6, 111 (1979).
67. J. Franz, G. Grubert, Z. Wasser Abw. Forsch. 13, 138 (1980).
68. G.P. Sighnolfi, At. Abs. Newsl. 12(6), 136 (1973).
69. M.A. Floyd, V.A. Fassel, R.K. Winge, J.M. Katzenberger, A.P.D. Silva, Anal. Chem. 52, 431 (1981).
70. V.A. Fassel, Science 202, 183 (1978).
71. R.K. Skogerboe, D.L. Dick, D. Pavlica, F.E. Lichte, Anal. Chem. 47, 568 (1975).
72. V. Gemmer-Colos, I. Kiehnast, J. Trenner, R. Neeb, Fres. Z. Anal. Chem. 306, 149 (1981).
73. I. Sinko, S. Gomisek, Mikrochim. Acta I, 163 (1973).

74. A.J. Bard, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements Vol. 14, M. Dekker, New York, NY, 1975.
75. D.P. Blinkley, R.E. Dessy, Anal. Chem. 52, 1335 (1980).
76. R. Neeb, I. Kiehnast, Naturwissenschaften 57, 37 (1970).
77. H. Rethfield, Fres. Z. Anal. Chem. 301, 308 (1980).
78. W. Specht, D. Rohner, Arch. Toxikol. 18, 359 (1960).
79. G. Henke, A. Fitzek, Arch. Toxikol. 27, 266 (1971).
80. G. Henke, G. Bohn, Arch. Toxikol. 25, 48 (1969).
81. Z. Marczenko, "Spectrophotometric Determination of Elements", Ellis Horwood (1976).
82. R. Keil, Fres. Z. Anal. Chem. 258, 97 (1972).
83. T. Maede, Kimura, T. Shono, Fres. Z. Anal. Chem. 298, 393 (1979).
84. A. Dyfverman, Anal. Chim. Acta 21, 357 (1959).
85. H.M.N.H. Irving, J.J. Cox, J. Chem. Soc. 1470 (1961).
86. M. Sager, G. Tölg, Mikrochim. Acta II, 231 (1982).
87. K. Vadasdi, P. Buxbaum, A. Salamon, Anal. Chem. 43, 318 (1971).
88. H. Onishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 945 (1956).
89. I.A. Blyum, N.A. Brushtein, Zh. Anal. Khim. 31, 1669 (1976).
90. Z. Marczenko, H. Kalowska, M. Mojski, Talanta 21, 93 (1974).
91. J. Fazakas, Anal. Lett. 15(A19), 1523 (1982).
92. Analytical Methods Committee, Analyst 65, 643 (1960).
93. M. Hoenig, P. van Hoeyweghen, J. Liboton, Analisis 7, 104 (1979).
94. M.J.T. Carrondo, J.N. Lester, R. Perry, Talanta 26, 929 (1979).
95. D. Geyer, P. Martin, P. Adrian, Korresp. Abwasser 22, 369 (1975).
96. Government of the United Kingdom, Department of the Environment, Analysis of Raw, Potable and Waste Waters, H.M.S.O., London (1972).
97. H. Agemain, A.S.Y. Chau, Anal. Chim. Acta 80, 61 (1975).
98. G. Vos, P. van Dordrecht, P.W. ten Bras, Fortschr. Atomspectrom. Spurenanal. 1, 491 (1984), Verlag Chemie, Weinheim.



Tabel 1. De bepaling van Tl met behulp van GFAAS.

| Matrix          | Meetmilieu                                                | Bijzonderheden                                                              | Referentie                 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Planten         | HNO <sub>3</sub> (6%)/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2%) | Matrix modificatie met ascorbinezuur                                        | Hoenig en De Borger (1)    |
| Geneesmiddelen  | HNO <sub>3</sub>                                          | ---                                                                         | Akgün en Würzberg (6)      |
| Gesteenten      | 0,25 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | ---                                                                         | Liem et al. (8)            |
| Urine           | tolueen                                                   | Tantaal folie in grafiët-buisje                                             | Chandler en Scott (10)     |
| Afvalwater      | 0,01 M HNO <sub>3</sub>                                   | Matrix modificatie met Pt of Pd                                             | Xiao-Quan et al. (15)      |
| Grond           | HNO <sub>3</sub>                                          | Zr-gecoat grafiët-buisje                                                    | Schmidt en Dietl (16)      |
| Cd en Pb        | HNO <sub>3</sub>                                          | Gepyroliseerd buisje en L'vov platform                                      | Fazekas en Marinescu (17)  |
| Stof, Fe-erts   | ca. 2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | ---                                                                         | Sauer en Eckhard (21)      |
| Gesteenten      | tolueen                                                   | Matrix modificatie met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                       | Voskresenskaya et al. (22) |
| Legeringen      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                            | Matrix modificatie met wijnsteen-zuur                                       | Kujirai et al. (23)        |
| Kolen/mineralen | HNO <sub>3</sub>                                          | ---                                                                         | Berndt et al. (25)         |
| ---             | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | Onderzoek naar HClO <sub>4</sub> -storing, L'vov platform ("glassy carbon") | Slavin et al. (26)         |
| Sediment        | HCl/HNO <sub>3</sub>                                      | Gepyroliseerd grafiët-buisje, bepaling onbetrouwbaar                        | Caravajal et al. (28)      |
| Legeringen      | HNO <sub>3</sub>                                          | ---                                                                         | Welcher et al. (30)        |
| ---             | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | Gepyroliseerd grafiët-buisje en L'vov platform                              | Slavin et al. (32)         |
| Planten         | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | Diverse methoden                                                            | Hoenig et al. (33)         |
| Chloride matrix | ?                                                         | Matrix modificatie met Li                                                   | L'vov et al. (34)          |
| Chloride matrix | ?                                                         | Gepyroliseerd grafiët-buisje en L'vov platform                              | Slavin en Manning (37)     |

Vervolg Tabel 1. De bepaling van Tl met behulp van GFAAS.

| Matrix            | Meetmilieu                              | Bijzonderheden                                   | Referentie                              |
|-------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Haren             | HNO <sub>3</sub>                        | ---                                              | Chapman en Leadbeatter (38)             |
| Legeringen        | HNO <sub>3</sub> ; HNO <sub>3</sub> /HF | ---                                              | Dulski en Bixler (36)                   |
| Gesteenten        | -                                       | Vaste stof analyse in Ta-schuitje                | Langmyhr et al. (42)                    |
| ---               | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | Onderzoek storingen                              | Fuller (43)                             |
| Gesteenten        | MIBK                                    | ---                                              | Elson en Albuquerque (45)               |
| ---               | ?                                       | "Graphite boat" techniek                         | Kurfürst (47)                           |
| Chloride matrix   | 2% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       | L'vov platform, Zeeman B.C.                      | Slavin et al. (51)                      |
| Legeringen        | 0,5% HNO <sub>3</sub>                   | Diverse methoden                                 | Sotera et al. (52)                      |
| Mineralen/planten | 2% HNO <sub>3</sub>                     | Purgegas: 20% H <sub>2</sub> /80% N <sub>2</sub> | Heinrichs en Keltsch (53)               |
| Rioolslib         | 1% HNO <sub>3</sub>                     | ---                                              | Kempton et al. (56)                     |
| Gesteenten        | MIBK                                    | ---                                              | Ikramuddin (57)                         |
| Urine             | ?                                       | Ringonderzoek                                    | Geldmacher-von Mallinckrodt et al. (59) |
| ---               | 0,05% HNO <sub>3</sub>                  | L'vov platform. Gebruik niet-resonantie lijnen   | Botha en Fazakas (65)                   |
| Oppervlaktewater  | ?                                       | Ringonderzoek                                    | Franz en Gubert (67)                    |



Tabel 2. Destructie- en scheidings/preconcentratiemethodes voor de bepaling van Tl in verschillende soorten monsters

| Soort monster                 | Ontsluiting                                                                          | Scheiding/preconc.                                      | Ref. |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------|
| <b>Biologisch materiaal</b>   |                                                                                      |                                                         |      |
| Planten                       | HNO <sub>3</sub> , bom                                                               | ---                                                     | 2    |
| Planten                       | HNO <sub>3</sub> , bom                                                               | ---                                                     | 9    |
| Biol. materiaal               | HNO <sub>3</sub> , bom                                                               | Br <sup>-</sup> /diisopropylether                       | 8    |
| Voedingsmiddelen              | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                     | APDC/MIBK                                               | 4    |
| Voedingsmiddelen              | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                     | dithizon/CHCl <sub>3</sub>                              | 55   |
| Haren                         | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                      | ---                                                     | 38   |
| Wijn/druiven/planten          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                        | Br <sup>-</sup> /diethylether                           | 61   |
| Planten                       | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>      | ---                                                     | 1    |
| Planten                       | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>      | ---                                                     | 33   |
| Gras                          | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HF                                 | NaDDC/MIBK                                              | 24   |
| Bloed, levers                 | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HCl/HClO <sub>4</sub>              | NH <sub>4</sub> diethyl-DTP/aktieve kool                | 60   |
| Biol. materiaal               | Verbranding (Trace-O-mat)                                                            | Br <sup>-</sup> /diisopropylether                       | 8    |
| Biol. materiaal               | Low Temperature Ashing                                                               | electrolytisch                                          | 11   |
| Biol. materiaal               | Selectieve verdamping                                                                | ---                                                     | 19   |
| Nieren, levers                | Enzymatisch                                                                          | ---                                                     | 29   |
| Urine                         | ---                                                                                  | NaDDC/tolueen                                           | 10   |
| Urine                         | ---                                                                                  | poly(dithiocarbamaat)resin                              | 49   |
| Organen                       | ? 1)                                                                                 | triocetylammmoniumchloride                              | 48   |
| <b>Geologische materialen</b> |                                                                                      |                                                         |      |
| Gesteenten                    | HNO <sub>3</sub> , bom                                                               | Br <sup>-</sup> /diisopropylether                       | 8    |
| Grond                         | HNO <sub>3</sub>                                                                     | acetylaceton/CHCl <sub>3</sub> + APDC/MIBK              | 16   |
| Sedimenten                    | HNO <sub>3</sub> /HCl                                                                | ---                                                     | 28   |
| Rioolslib                     | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                     | ---                                                     | 56   |
| Rioolslib                     | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                      | ---                                                     | 56   |
| Rioolslib                     | HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>                                                  | ---                                                     | 56   |
| Gesteenten                    | HNO <sub>3</sub> /HF                                                                 | Cl <sup>-</sup> /MIBK                                   | 57   |
| Gesteenten                    | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HF                                 | brillant green/tolueen                                  | 22   |
| Kolen                         | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HF                                 | NaDDC/MIBK                                              | 24   |
| Gesteenten/cement             | HNO <sub>3</sub> /HF/HClO <sub>4</sub>                                               | NaDDC/MIBK                                              | 24   |
| Gesteenten                    | HNO <sub>3</sub> /HF/HClO <sub>4</sub>                                               | Br <sup>-</sup> /MIBK                                   | 45   |
| Rioolslib                     | HNO <sub>3</sub> /HF/HClO <sub>4</sub>                                               | ---                                                     | 56   |
| Gesteenten                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HF/HClO <sub>4</sub>                                 | ---                                                     | 42   |
| Gesteenten                    | HF/HCl/HClO <sub>4</sub>                                                             | Br <sup>-</sup> /diisopropylether                       | 8    |
| Mineralen e.d.                | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HF  | NaDDC/CCl <sub>4</sub> of Br <sup>-</sup> /diethylether | 7    |
| Mineralen e.d.                | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /HCl | NH <sub>4</sub> -diethyl-DTP/aktieve kool               | 25   |
| Stof                          | HNO <sub>3</sub> /HF/HCl/HClO <sub>4</sub>                                           | Br <sup>-</sup> /diethylether                           | 21   |
| Mineralen/stof                | Zuurmengsel met HF                                                                   | APDC-DDDC/MIBK                                          | 20   |
| Mineralen e.d.                | Selectieve verdamping                                                                | Br <sup>-</sup> diethylether of NaDDC/CCl <sub>4</sub>  | 7    |
| Gesteenten                    | Selectieve verdamping                                                                | Br <sup>-</sup> /diisopropylether                       | 8    |
| Geologisch materiaal          | Selectieve verdamping                                                                | ---                                                     | 12   |
| Mineralen                     | Selectieve verdamping                                                                | ---                                                     | 19   |
| Mineralen                     | Selectieve verdamping                                                                | ---                                                     | 53   |
| Grond                         | Selectieve verdamping                                                                | ---                                                     | 61   |
| Rioolslib                     | Low Temperature Ashing                                                               | electrolytisch                                          | 11   |
| Rioolslib                     | Droge verassing                                                                      | ---                                                     | 56   |
| Gesteenten                    | - 2)                                                                                 | X <sup>-</sup> /MAGIC                                   | 54   |
| Gesteenten                    | Verbranding (Trace-O-mat)                                                            | Br <sup>-</sup> /diisopropylether                       | 8    |

Vervolg Tabel 2. Destructie- en scheidings/preconcentratiemethodes voor de bepaling van Tl in verschillende soorten monsters

| Soort monster                 | Ontsluiting                                                       | Scheiding/preconc.                | Ref. |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------|
| <u>Diverse typen monsters</u> |                                                                   |                                   |      |
| Legeringen                    | HNO <sub>3</sub>                                                  | TOPO/MIBK                         | 36   |
| Legeringen                    | HCl                                                               | TOPO/MIBK                         | 36   |
| Legeringen                    | HNO <sub>3</sub> /HCl                                             | TOPO/MIBK                         | 36   |
| Legeringen                    | HNO <sub>3</sub> /HF                                              | TOPO/MIBK                         | 36   |
| Legeringen                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HF                                | TOPO/MIBK                         | 36   |
| Legeringen                    | HNO <sub>3</sub> /HF                                              | ----                              | 52   |
| Legeringen                    | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HF              | ----                              | 30   |
| Legeringen                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /HF | ----                              | 23   |
| IJzer                         | HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub> /(HF)                         | Br <sup>-</sup> /diethylether     | 21   |
| Asbest                        | Selectieve verdamping                                             | ----                              | 61   |
| Water                         | ----                                                              | Cl <sup>-</sup> /anionenwisselaar | 35   |
| Water                         | ----                                                              | Br <sup>-</sup> /anionenwisselaar | 66   |
| Zeewater                      | ----                                                              | dithizon/CHCl <sub>3</sub>        | 5    |
| Water                         | Selectieve verdamping                                             | ----                              | 19   |
| Geneesmiddelen                | HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                   | ----                              | 6    |
| ? 1)                          | ? 1)                                                              | K-xantaat/MIBK                    | 50   |

1) Artikel niet beschikbaar. Informatie summier.

2) Onderzoek met kunstmatige monsteroplossingen.