

3290. Tallio

I minerali di questo elemento sono rari; lo si ritrova disperso nel feldspato di potassio e nella pollucite. Il tallio è stato utilizzato come rodenticida; attualmente trova impiego nell'industria chimica come catalizzatore e nei processi di sintesi, nell'industria elettrica ed elettronica, nella produzione di sistemi ottici e nella fabbricazione di cementi. Viene diffuso nell'ambiente a seguito dei processi di combustione del carbone, dove è presente in concentrazione di 0,7 mg/kg.

Il tallio forma composti mono e trivalenti e come comportamento chimico assomiglia ai metalli alcalini. Spesso è associato a depositi di arsenico. Solitamente presente in composti monovalenti, in condizioni ossidanti il Tl^{3+} viene precipitato insieme a Mn e Fe.

Scarse sono le informazioni sui livelli naturali di questo elemento (per le acque di mare si riporta un valore di 0,02 $\mu\text{g/L}$), come scarsa è la bibliografia circa i suoi possibili effetti sugli ecosistemi acquatici.

Per il tallio solubile, non sono stati fissati criteri di qualità per la protezione della vita acquatica e il consumo umano da parte dei paesi europei, mentre per quanto concerne la salute umana l'EPA fornisce un valore di 1,7 $\mu\text{g/L}$ (consumo di acqua+organismi) e di 6,3 $\mu\text{g/L}$ (consumo di soli organismi).

METODO A - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

Il tallio viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 276,8 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del tallio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 5,0 a 40 $\mu\text{g/L}$. Per concentrazioni superiori a 40 $\mu\text{g/L}$ è possibile rientrare nell'intervallo indicato ricorrendo alla diluizione del campione.

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di tallio pari a 5,0 $\mu\text{g/L}$, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,8 $\mu\text{g/L}$ (volume iniettato: 25 μL di campione e 25 μL di modificante). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

L'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti. Nel caso in cui si debba determinare l'analita in una matrice sconosciuta o

scarsamente caratterizzata è consigliabile ricorrere al metodo delle aggiunte note. Tale metodo permette di minimizzare le interferenze di tipo fisico e/o chimico eventualmente presenti. Il ricorso ad un idoneo modificatore consente di rendere la matrice più volatile o di formare composti più stabili con l'elemento in esame; mediante un opportuno ciclo elettrotermico è possibile allontanare la matrice senza perdere l'analita di interesse.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere effettuati in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". In particolare, considerando le basse concentrazioni da determinare, si consiglia di conservare i campioni in bottiglie di polipropilene o altro materiale caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli, precedentemente trattate con HNO_3 1 M per una notte e successivamente neutralizzate con acqua ad elevato grado di purezza. Per determinare soltanto il tallio disciolto, il campione viene filtrato dopo il prelievo su membrana da $0,45 \mu\text{m}$ (acetato di cellulosa o policarbonato) e acidificato fino a $\text{pH} < 2$ con HNO_3 (6.1). L'analisi deve essere effettuata prima possibile e comunque il campione acidificato rimane stabile per almeno una settimana dal prelievo. Per la determinazione quantitativa del tallio totale si rimanda alle Sezioni 3000 e 3010.

È buona norma considerare sempre l'opportunità di predisporre un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei prelievi, da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità del campionamento consistono nell'uso di campioni replicati, nell'attivazione di precauzioni per proteggere i campioni in modo da evitare qualsiasi possibile contaminazione, nell'avvinamento regolare dei recipienti.

5. Apparecchiature

5.1 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.2 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

5.3 *Autocampionatore oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μL .*

5.4 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza, adatto ad evidenziare la forma del picco.*

5.5 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

6. Reattivi

Tutti i reattivi e l'acqua utilizzata per i lavaggi e la preparazione delle soluzioni di riferimento devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Acido nitrico concentrato ($d=1,40$)*

6.2 *Soluzione concentrata di tallio (1000 mg/L)*

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

6.3 Soluzione diluita di tallio (2,0 mg/L)

Trasferire 200 µL della soluzione (6.2) in pallone tarato da 100 mL, aggiungere 1 mL di HNO₃ (6.1) e portare a volume con acqua ad elevato grado di purezza. Questa soluzione è stabile per almeno un mese se conservata a 4°C in un contenitore caratterizzato da scarse proprietà di cessione o adsorbimento di metalli (polietilene o policarbonato) e opportunamente chiuso in modo da evitare sia l'evaporazione del solvente che eventuali contaminazioni.

6.4 Modificatore di matrice Mg(NO₃)₂·6H₂O e Pd(NO₃)₂

Soluzione equimolecolare di nitrato di magnesio e palladio (6,5 mM). Sciogliere 0,17 g di Mg(NO₃)₂·6H₂O e 0,15 g di Pd(NO₃)₂ di grado ultrapuro in acqua deionizzata e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL in polietilene. È possibile utilizzare anche altri modificatori seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Per migliorare le prestazioni analitiche dell'apparecchiatura e per minimizzare eventuali interferenze, procedere all'ottimizzazione dei parametri strumentali seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento o in altri protocolli standardizzati. In Tabb. 1-2 sono elencate, a titolo di esempio, le condizioni operative tipiche per l'esecuzione delle analisi.

Tabella 1: Condizioni operative strumentali

Lunghezza d'onda (nm)	276,8
Fenditura (nm)	0,7
Rilevazione del segnale	altezza o area del picco
Correzione del fondo	attivata
Tubo	pirolitico
Intensità di corrente della lampada (mA)	come da specifica
Volume del campione (µL)	25
Volume del modificante di matrice (µL)	25

Tabella 2: Programma termico

	T°C	RT	HT	G	R
Essiccamento	120	20	20	300	
Incenerimento	800	40	20	300	
Atomizzazione	2200	0	5	0	*
Pulizia	2600	1	5	300	

RT = tempo in secondi della rampa di temperatura

HT = tempo in secondi di permanenza alla temperatura impostata (isoterma)

T°C = temperatura impostata in °C

G = flusso del gas di lavaggio (argon ultrapuro) in mL/minuto

R = attivazione della lettura in atomizzazione

Il ciclo elettrotermico riportato è valido nel caso in cui si utilizzi un tubo di grafite pirolitica; in tutti gli altri casi andrà ottimizzato, prendendo come riferimento quello generalmente consigliato dal manuale d'uso fornito a corredo dell'apparecchiatura.

7.2 *Analisi*

7.2.1 *Determinazione diretta*

Dopo aver impostato i parametri strumentali come descritto al Paragrafo 7.1, costruire la curva di taratura utilizzando almeno tre soluzioni di riferimento scelte nel campo di indagine analitico, preparate diluendo opportunamente la soluzione (6.3), e il bianco dei reattivi. Ripetere la misura di ogni soluzione di riferimento compreso il bianco almeno tre volte.

Quindi, eseguire l'analisi dei campioni effettuando almeno tre letture per ogni soluzione da analizzare; si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali. Se la risposta del campione incognito analizzato cade al di fuori dell'intervallo di linearità, diluire opportunamente il campione per riportarlo nel campo di linearità. Qualora risulti necessaria una diluizione del campione talmente elevata da esaltare gli errori connessi alla suddetta operazione è preferibile ripetere sia la taratura che l'analisi riducendo la quantità di campione iniettato nel fornetto di grafite oppure aumentando il flusso di gas di lavaggio in atomizzazione.

Nel caso in cui sia richiesta l'analisi di un numero notevole di campioni si consiglia di controllare la taratura inserendo ogni cinque campioni una soluzione di controllo utilizzata per la taratura e verificando che il valore di quest'ultima risulti entro il $\pm 5\%$ del valore atteso.

7.2.2 *Metodo delle aggiunte note*

Il campione viene suddiviso in quattro aliquote, di cui una rimane tal quale, mentre alle altre si aggiungono concentrazioni crescenti dell'analita dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Misurare l'assorbanza delle quattro soluzioni e del bianco dei reattivi seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1, avendo cura di ripetere le misure almeno tre volte. La concentrazione totale di tallio presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. **Calcoli**

8.1 *Determinazione diretta*

La retta di taratura si ottiene tramite il calcolo della regressione lineare, con le concentrazioni ($\mu\text{g/L}$) delle soluzioni di riferimento in ascissa e le assorbanze corrispondenti, corrette del bianco, in ordinata. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%. Calcolare quindi la concentrazione del tallio nel campione utilizzando l'equazione ottenuta dalla regressione lineare, tenendo conto dell'eventuale diluizione effettuata.

8.2 *Metodo delle aggiunte*

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 5%.

9. Qualità del dato

Prove effettuate (n=5) da cinque laboratori su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 4,0 µg/L e 25,0 µg/L di tallio hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, compresi tra l'1% e il 3% ed un'accuratezza del 4%. Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico". Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

METODO B – Determinazione previa concentrazione dell'analita mediante estrazione con APDC in cloroformio ed analisi in spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS)

1. Principio del metodo

Il tallio viene determinato mediante assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica alla lunghezza d'onda di 276,8 nm dopo un doppio processo di estrazione-concentrazione. In una prima fase il tallio viene complessato ad un pH alcalino (8-9) con ammonio pirroli-dinditiocarbammato (APDC) ed il complesso estratto in cloroformio. Successivamente il complesso viene riportato in una fase minerale più stabile per estrazione della fase organica con una soluzione di HNO₃ 5 M. Il metodo si applica sia alle specie monovalenti che trivalenti.

2. Campo di applicazione

Il metodo consente la determinazione del tallio ad una concentrazione compresa tra 0,1 e 5,0 µg/L nelle acque naturali.

Concentrazioni più elevate possono essere determinate direttamente senza ricorrere alla pre-concentrazione del campione (vedi metodo A).

Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di tallio pari a 0,1 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,02 µg/L (volume iniettato: 25 µL di campione e 25 µL di modificante). Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Tuttavia applicando queste modalità vengono esaltati gli effetti delle specie interferenti.

3. Interferenze e cause di errore

La maggior parte delle interferenze viene praticamente eliminata in quanto l'estrazione lascia in soluzione solo alcune delle sostanze potenzialmente interferenti.

Il ricorso al metodo delle aggiunte note permette di effettuare delle determinazioni accurate e

di minimizzare le interferenze di matrice, ed inoltre l'utilizzo del correttore di fondo consente di minimizzare gli assorbimenti aspecifici eventualmente presenti.

Il ricorso ad un idoneo modificatore consente di rendere la matrice più volatile o di formare composti più stabili con l'elemento in esame; mediante un opportuno ciclo elettrotermico è possibile allontanare la matrice senza perdere l'analita di interesse.

La presenza di metalli come ferro, zinco, nichel, cadmio, cobalto, rame, manganese, argento, cromo fino ad un totale complessivo di 100 mg/L non impedisce, nelle condizioni descritte nel procedimento, la chelazione e l'estrazione quantitativa del tallio. La presenza di detti elementi a concentrazione superiore al citato limite provoca un errore in difetto che può essere eliminato aggiungendo ulteriori quantità di APDC. In ogni caso, però, ciascuno dei singoli metalli sopra elencati non deve essere presente nel campione a concentrazioni superiori a 20 mg/L.

Particolare attenzione deve essere rivolta al controllo del valore del pH della soluzione sottoposta ad estrazione con cloroformio per assicurare l'estrazione quantitativa del tallio.

La maggior parte delle altre interferenze, dovute a sostanze non complessabili eventualmente presenti nella matrice, vengono eliminate con l'estrazione.

4. Campionamento e conservazione del campione

Vale quanto riportato al Capitolo 4 del metodo A.

5. Apparecchiature

5.1 Normale vetreria di laboratorio

Tutta la vetreria deve essere preliminarmente lavata con acido nitrico diluito (1+9) caldo e accuratamente risciacquata con acqua distillata ad elevata purezza.

5.2 *Imbuti separatori da 1 L e da 100 mL, in vetro con rubinetto in teflon.*

5.3 *Matracci tarati in polietilene da 20 mL*

5.4 *Spettrofotometro di assorbimento atomico, corredato di fornello di grafite e di dispositivo per la correzione degli assorbimenti aspecifici.*

5.5 *Lampada a catodo cavo o altra sorgente luminosa capace di emettere lo spettro dell'elemento in esame.*

5.6 *Autocampionatore oppure micropipette tarate per il dosaggio di pochi μ L.*

5.7 *Dispositivo per la registrazione dell'assorbanza, adatto ad evidenziare la forma del picco.*

5.8 *Dispositivo che fornisce argon ultrapuro*

5.9 *pHmetro, possibilmente corredato di elettrodo combinato.*

6. Reattivi

Sia i reattivi che l'acqua utilizzata per il risciacquo della vetreria e la preparazione delle soluzioni devono essere ad elevato grado di purezza.

6.1 *Cloroformio di grado ultrapuro*

6.2 Soluzione di Ammonio Pirrolidinditiocarbammato (APDC) all'1%

Sciogliere 1 g di APDC in 100 mL di acqua. La soluzione, che ha un aspetto opalescente, è stabile per un tempo brevissimo e va quindi preparata nella quantità necessaria, al momento dell'uso. La soluzione, prima di essere adoperata, va estratta, almeno tre volte, con cloroformio (6.1) per eliminare impurezze metalliche presenti.

6.3 Soluzione di citrato tribasico diidrato (20 g/L)

6.4 Idrossido di ammonio di grado ultrapuro ($d=0,89$)

6.5 Idrossido di ammonio diluito

Prelevare 30 mL di idrossido di ammonio (6.4) e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL.

6.6 Acido nitrico di grado ultrapuro ($d=1,40$)

6.7 Acido nitrico diluito 5 M

6.8 Modificatore di matrice $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Pd(NO_3)_2$

Soluzione equimolecolare di nitrato di magnesio e palladio (6,5 mM). Sciogliere 0,17 g di $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e 0,15 g di $Pd(NO_3)_2$ di grado ultrapuro in acqua deionizzata e portare a volume in matraccio tarato da 100 mL in polietilene. È possibile utilizzare anche altri modificatori seguendo le indicazioni riportate nel manuale d'uso dello strumento.

6.9 Soluzione concentrata di tallio (1000 mg/L)

Si consiglia di utilizzare soluzioni di riferimento ad elevato grado di purezza disponibili in commercio.

In alternativa, sciogliere 1,000 g di tallio metallico puro al 99,99% in un beaker con 50 mL di acido nitrico concentrato (6.6) e portare la soluzione a volume in un matraccio tarato da 1000 mL.

6.10 Soluzione diluita di tallio (100 $\mu g/L$)

Prelevare 0,1 mL della soluzione concentrata (6.9) con una pipetta automatica e portare a volume in un matraccio tarato da 1000 mL, previa aggiunta di 25 mL di HNO_3 concentrato (6.6). La soluzione è stabile per circa un mese. Nel caso in cui non si disponga di pipette automatiche sarà opportuno operare una doppia diluizione 1:100 anziché direttamente la diluizione 1:10000 sopra riportata.

7. Procedimento

7.1 Ottimizzazione dei parametri strumentali

Vale quanto riportato al Paragrafo 7.1 del metodo A.

7.2 Preparazione del campione

È opportuno trattare contemporaneamente almeno tre campioni (per acque marine non devono essere dissimili in termini di salinità per più del 5‰). Trasferire 800 mL di campione in imbuto separatore da 1 litro, aggiungere 80 mL della soluzione di sodio citrato tribasico diidrato (6.3) e agitare. Aggiustare il valore di pH intorno a 8-9 mediante aggiunta di idrossi-

do di ammonio diluito (6.5), controllando tale operazione mediante un pHmetro. Aggiungere, successivamente, 7 mL di APDC all'1% (6.2) e 20 mL di cloroformio (6.1). Agitare per 2 minuti, quindi lasciare stratificare. Quando le fasi si sono separate, recuperare separatamente lo strato inferiore acquoso (servirà per la preparazione del bianco e delle soluzioni di riferimento) e raccogliere interamente lo strato organico in un secondo imbuto separatore da 100 mL contenente 10 mL di HNO_3 5 M. Ripetere l'estrazione per ciascun campione con 20 mL di cloroformio come descritto in precedenza avendo cura di unire lo strato organico a quello precedente nell'imbuto separatore da 100 mL. Quindi procedere all'estrazione di ritorno in ambiente acido agitando per 2 minuti l'imbuto separatore da 100 mL e lasciando stratificare. Quando le fasi si sono separate, recuperare le fasi acquose nei matracci da 20 mL (5.3) e portare a volume con acqua.

7.3 *Analisi con il metodo delle aggiunte note*

Le fasi acquose rimaste negli imbuto da 1 L servono per la preparazione di bianchi e soluzioni di riferimento.

7.3.1 Preparazione bianco: aggiungere 20 mL di cloroformio (6.1) alle fasi acquose provenienti dalle precedenti estrazioni (7.2) agitando per 2 minuti. Quando le fasi si sono separate, recuperare gli strati organici in un secondo imbuto separatore da 100 mL contenente 10 mL di HNO_3 5 M. Quindi procedere all'estrazione di ritorno in ambiente acido agitando per 2 minuti e lasciando stratificare. Quando le fasi si sono separate, recuperare le fasi acquose nei matracci da 20 mL (5.3) e portare a volume con acqua.

7.3.2 Preparazione soluzioni di riferimento: agli strati acquosi già estratti per preparare i bianchi aggiungere concentrazioni crescenti degli analiti dello stesso ordine di grandezza di quella attesa per il campione. Ripetere quindi la doppia estrazione con cloroformio e l'estrazione di ritorno in ambiente acido (come descritto in precedenza) portando ad un volume finale di 20 mL.

7.3.3 Determinazione analitiche: misurare quindi l'assorbanza del campione, delle tre soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi, avendo cura di ripetere le letture almeno tre volte. Si considerano accettabili i valori che forniscono un coefficiente di variazione inferiore al 10%. Le analisi dei campioni, delle soluzioni di riferimento e del bianco dei reattivi devono essere effettuate nelle stesse condizioni strumentali, seguendo le indicazioni riportate al Paragrafo 7.1 del metodo A. La concentrazione totale del metallo presente nelle aliquote non deve superare il valore limite oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare.

8. **Calcoli**

8.1 *Metodo delle aggiunte*

Siano C_1, C_2, C_3 , rispettivamente le concentrazioni corrispondenti alla 1^a, 2^a, 3^a aggiunta e A_0, A_1, A_2, A_3 , le assorbanze del campione (A_0) e del campione addizionato delle varie aggiunte, sottratte del bianco dei reattivi. Calcolare la retta di regressione che interpola i valori di assorbanza in funzione delle concentrazioni aggiunte, attribuendo al campione incognito di assorbanza A_0 una concentrazione "aggiunta" uguale a zero. La concentrazione incognita riferita al campione sarà data dal valore dell'intercetta sull'asse (x) cambiato di segno. La regressione può essere considerata accettabile ai fini analitici se lo scarto tipo della retta stimata è inferiore al 10%.

9. **Qualità del dato**

Prove effettuate in quintuplicato da tre laboratori su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata

contenenti 0,2-5,0 µg/L di tallio hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio)·100, inferiori al 5%. I valori di recupero sono risultati compresi fra il 95% e il 101%.

Va tenuto presente che la precisione e accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice.

Non essendo stati utilizzati materiali di riferimento, l'accuratezza va intesa come grado di accordo tra il risultato della misurazione e il valore di riferimento accettato.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", XX Ed., (Washington, APHA), 3-24/3-31.

BETTINELLI M., BARONI V. & PASTORELLI N. (1988): "Determination of arsenic, cadmium, selenium and thallium in coal fly ash using the stabilized temperature platform and Zeeman-effect background correction", *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, (7), 1005-1007.

GLAVIN W., GARNICH G.R. & MANNING D.C. (1982): "Graphite-tube effects on perchloric acid interferences on aluminium and thallium in the stabilized temperature platform furnace", *Anal. Chim. Acta*, **138**, 103-110.

IRSA (1986 a): "I metalli nelle acque: origine, distribuzione, metodi di rimozione", Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **71**, 21-22.

IRSA (1986 b): "Criteri e limiti per il controllo dell'inquinamento delle acque", *Quad. Ist. Ric. Acque*, **75**, 263-278.

LELOUX M.S., NGUYEN P.L. & CLAUDE J.R. (1987): "Determination of thallium in various biological matrices by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry using platform technology", *At. Spectrosc.*, **8**, (2), 75-77.

RILEY J.P. & SIDDIQUI S.A. (1986): "Determination of thallium in sediments and natural waters", *Anal. Chim. Acta*, **181**, 117-123.

SAGER M. (1984): "Separation and enrichment of traces of thallium", *Mikrochim. Acta*, **1**, (5-6), 461-466.

STARY J. (1964): "The solvent extraction of metal chelates", H. Irving Ed., 1-240.

UNICHIM (1996): "Linee Guida per la taratura della strumentazione analitica – Spettrometri di assorbimento atomico ad atomizzazione elettrotermica (EAAS)", Manuale 177/2, Milano.

WELZ B., SCHLEMMER G. & MUDAKOVI J.R. (1988): "Investigation on elimination of chloride. Furnace Atomic Absorption Spectrometry", *Anal. Chem.*, **60**, (23), 2567-2572.