

ŠPECIÁCIA ARZÉNU VO VODÁCH S VYUŽITÍM TECHNÍK AAS

INGRID HAGAROVÁ

Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
hagarova@fns.uniba.sk

Došlo 23.5.06, prijaté 31.8.06.

Kľúčové slová: arzén, špeciácia, atómová absorpčná spektrometria, technika generovania hydridov, technika elektrotermickej atomizácie

Obsah

1. Úvod
2. Stabilita špecií arzénu
3. Využitie techniky ETAAS v špeciálnej analýze arzénu
4. Využitie techniky HGAAS v špeciálnej analýze arzénu
5. Využitie spojenia HG-ETAAS v špeciálnej analýze arzénu
6. Záver

1. Úvod

Arzén je toxický prvok, ktorý sa môže vo vzorkách životného prostredia vyskytovať vo forme anorganických aj organických zlúčenín v štyroch oxidačných stupňoch +V, +III, 0 a –III, pričom najčastejšie zastúpené oxidačné stupne sú +III a +V. V prírodných vodách sa nachádza predovšetkým vo forme anorganických oxyaniónov ako arzeničnan (As(V)) alebo arzenitan (As(III)). Vďaka biologickej aktivite môžu byť tieto anorganické druhy čiastočne detoxifikované a transformované na organické zlúčeniny arzénu, a to predovšetkým monometylarzeničnan (MMAs(V)) alebo dimetylarzeničnan (DMAs(V)). Koncentrácie týchto dvoch metylovaných druhov zistené

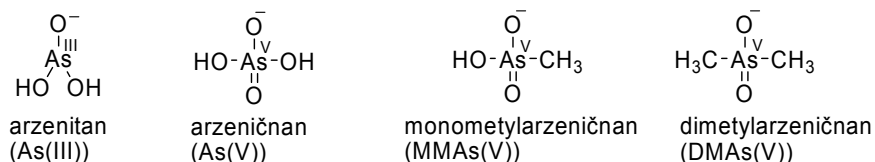
v povrchových vodách sa však pohybujú na ultrastopových úrovniach (MMAs(V) < 0,02–0,22 $\mu\text{g l}^{-1}$; DMAs(V) < 0,02–0,62 $\mu\text{g l}^{-1}$) a ich detekcia metódami AAS v mnohých prípadoch nie je možná bez použitia vhodnej prekoncentračnej techniky¹. Vzorce najčastejšie zastúpených druhov arzénu vo vodách sú uvedené na obr. 1 (cit.²). Schéma metylácie anorganických foriem arzénu je uvedená na obr. 2 (cit.³).

Keďže toxicita arzénu závisí od chemických foriem a oxidačného stavu, v ktorom sa arzén nachádza (anorganický As(III) je toxickejší ako anorganický As(V) a metylované formy arzénu sú menej toxické ako anorganické soli⁴), je zrejmé, že pre hodnotenie toxicity arzénu a jeho zlúčenín vo vzorkách životného prostredia, je stanovenie celkového obsahu arzénu nepostačujúce. Z tohoto dôvodu je otázka špeciácie v prípade arzénu vysoko aktuálna a viac-menej nevyhnutná.

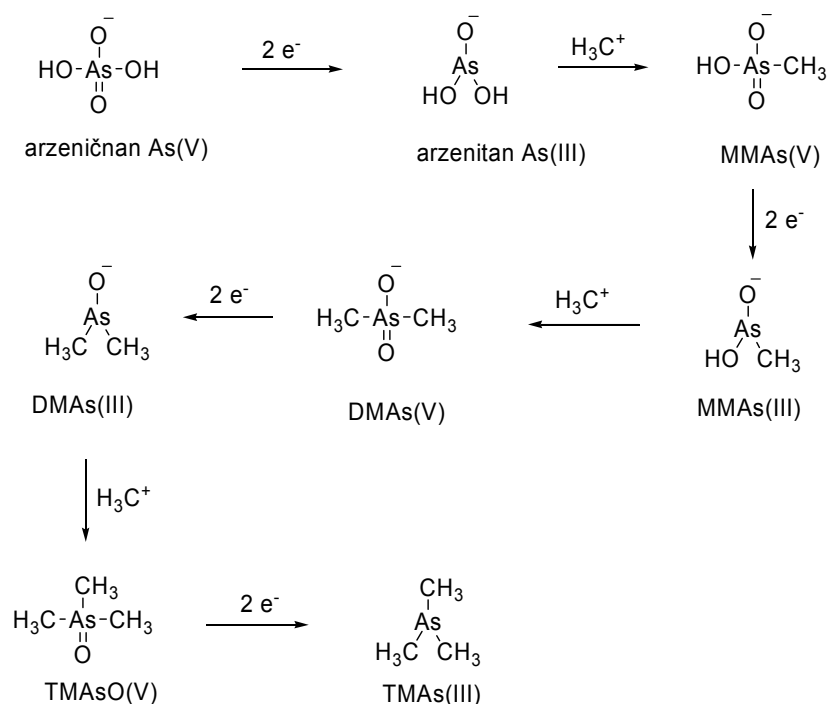
Keďže voda patrí k najčastejšie študovaným matriciam^{5,6}, väčšina špeciálnych štúdií v prípade arzénu je zameraná práve na špeciáciu arzénu v tomto type prírodných látok.

K najpoužívanejším technikám pre stanovenie arzénu patria techniky atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) (cit.⁷), a to predovšetkým technika generovania hydridov (HGAAS), technika elektrotermickej atomizácie (ETAAS) a v poslednom období aj spojenie techniky generovania hydridov s následnou atomizáciou hydridov v elektrotermickom atomizátore (HG-ETAAS). Derivatizáciu s využitím tvorby hydridov v prípade použitia HGAAS, ale aj HG-ETAAS možno tiež využiť na špeciáciu tých foriem arzénu, ktoré sú schopné tvoriť hydridy. V týchto prípadoch je však potrebné striktné kontrolovať reakčné podmienky, pri ktorých selektívne reagujú jednotlivé formy arzénu.

V tomto článku sú uvedené publikácie, v ktorých sa využíva HGAAS alebo HG-ETAAS na špeciáciu aj detekciu najčastejšie zastúpených druhov arzénu vo vodách, ako aj práce venované spojeniu HPLC-ETAAS, ale aj HPLC-HGAAS na špeciáciu a stanovenie arzénu vo vodách.



Obr. 1. Najčastejšie zastúpené druhy arzénu vo vodách²

Obr. 2. Schéma biometylácie arzénu³

2. Stabilita špecií arzénu

Stabilita sledovaných špecií v reálnych vzorkách je jedným z kľúčových problémov, ktoré je potrebné v špeciálnej analýze vyriešiť. Pretože vzorky životného prostredia sa zvyčajne neanalyzujú ihneď po odbere a uskladnenie vzoriek môže viesť aj k značnej zmene špecií pôvodne sa nachádzajúcich vo vzorke, je vypracovanie postupov vhodných na stabilizáciu jednotlivých špecií základnou podmienkou pre spoľahlivú špeciálnu analýzu. K hlavným zdrojom nestability špecií patria chemické reakcie medzi jednotlivými špeciími, interakcie medzi materiálom nádoby, v ktorej je vzorka uskladnená a jednotlivými špeciími, mikrobiálna aktivita, teplota, pH, svetlo atď. Z uvedeného je zrejmé, že pre spoľahlivú špeciálnu analýzu je nevyhnutné zistiť a eliminovať vplyv spomenutých faktorov na stabilitu sledovaných špecií⁸.

Štúdie venované stabilite rôznych zlúčenín arzénu vo vodách sú zamerané predovšetkým na anorganické formy arzénu, arzeničnan a arzenitan. Kyselina sírová (0,2 % v/v) bola použitá na stabilizáciu As(III) a As(V) v destilovanej vode, ale aj v reálnych vzorkách vôd pri laboratórnej teplote po dobu 125 dní (cit.⁹). Ako vhodný materiál na uskladnenie vôd pri špeciácii arzénu sa odporúčajú nádoby z pyrexu a z polyetylénu, ale iba vtedy, ak je pH vzoriek udržiavané na hodnote 1,5. Pri vyšších hodnotách pH boli pozorované značné straty obidvoch sledo-

vaných špecií (až do 40 %), a v týchto prípadoch sú vhodnejšie polyetylénové nádoby. Ďalšia kyselina, ktorá bola použitá na stabilizáciu As(III) vo vzorkách vôd v nádobách z pyrexu aj polyetylénu, bola HCl (cit.¹⁰). As(III) bol stabilný 6 týždňov, ak boli vzorky okyslené na pH 2 a uchovávané v chlade pri teplotách okolo 0 °C, pričom deoxygenácia vzoriek nebola v tomto prípade potrebná. Ak sa vzorky neuchovávali v chlade, ale boli rovnako okyslené, bola táto stabilizácia účinná 2 týždne, ale pod podmienkou deoxygenácie vzoriek. Metylované druhy arzénu boli stabilné niekoľko mesiacov, ak boli stabilizované 4 ml koncentrovanej HCl na 1 l vzorky¹¹ alebo sterilne filtrované cez 0,2 μm filtre¹². V literatúre možno nájsť aj postupy, ktoré používajú na stabilizáciu vzoriek HNO₃ (1 ml na 1 l vzorky) a kyselinu askorbovú (100 mg na 1 l vzorky)¹³. Použitie HCl a HNO₃ na stabilizáciu As(III) a As(V) porovnali vo svojej práci aj ďalší autori¹⁴, ktorí podotýkajú, že pri použití obidvoch kyselín dochádzalo k takmer okamžitej k oxidácii As(III) na As(V). Okrem uvedených kyselín je možné na stabilizáciu anorganických druhov arzénu použiť aj prídavok disodnej soli kyseliny etyléndiaminotetraoctovej (EDTA)¹⁵, ktorá umožňuje stabilizovať As(III) a As(V) až 3 mesiace pri teplote 20 °C v nepriehľadných nádobách. Prídavok EDTA sa odporúča uprednostniť pred pridaním koncentrovaných kyselín HCl, HNO₃ a H₂SO₄ (cit.¹⁶). Avšak použitie 6 mol l⁻¹ HCl možno považovať za vhodné pre stabilizáciu celkového anor-

ganického arzénu (As(III) + As(V)), 0,12 mol Γ^{-1} kyselinu octovú pre stabilizáciu As(III)+DMAs(V) a citrátový tlmivý roztok s pH 4,4 pre stabilizáciu As(III) (cit.¹⁷). Niektorí autori poukazujú na to, že nebola potrebná stabilizácia vzoriek riečnej vody, ak sa analýzy uskutočnili v relatívne krátkom čase po odbere (20–26 hodín)¹⁸. Za týchto podmienok však zistili, že sú As(III), As(V), MMAs(V) a DMAs(V) stabilné vo väčšine vzoriek iba 3–4 dni. Stabilita organozlúčenín arzénu vyžaduje upravenie pH vzoriek a uskladnenie v tme. Potvrdzujú to štúdie, pri ktorých boli pripravené roztoky obsahujúce samostatne As(III), As(V), arzenobetain (AsB), arzenocholín (AsC), MMAs(V) a DMAs(V) uskladnené v tme pri presne kontrolovanom pH stabilné až jeden rok¹⁹. V týchto prípadoch nebola zistená degradácia jednotlivých foriem arzénu ani pri zvýšení teploty na 40 °C. V prípade rôznych zmesí spomínaných zlúčenín už bola pozorovaná značná degradácia a zmena pomeru pôvodne sa nachádzajúcich zlúčenín v modelových zmesných roztokoch. Štúdie stability v modelových roztokoch obsahujúcich As(III), As(V), AsB, AsC, MMAs(V) a DMAs(V) pripravených v deionizovanej vode, ktoré boli zahrievané na teplotu varu viedli k zisteniam, že dochádzalo k značnej oxidácii aj metylácii²⁰. Po 4 mesiacoch uskladnenia vzoriek pri 20 °C za prítomnosti svetla bol As(III) pôvodne prítomný vo vzorkách úplne zoxidovaný na As(V). Rovnaké roztoky obsahujúce As(III), avšak uskladnené v tme pri 40 °C, zaznamenali iba nepatrnú zmenu (v dôsledku nízkej mikrobiálnej aktivity). Podobné pokusy so zmesou obsahujúcou DMAs(V), AsC a As(V) uskladnené pri 20 °C a 40 °C viedli k záverom, že dochádzalo k tvorbe MMAs(V) po 2 mesiacoch, zatiaľ čo As(III) vznikol po 4 mesiacoch pri 20 °C. Pri 40 °C bol vznik As(III) spozorovaný po 2 mesiacoch a zánik As(III) bol spozorovaný po 4 mesiacoch. Keď bola spomínaná zmes uskladnená pri 4 °C, nebola zistená žiadna zmena v pôvodne pripravenom modelovom roztoku. Boli tiež študované komplexnejšie modelové roztoky obsahujúce Zn, Mn, Na, Al, K, Fe, Cu, Ca, Cl, fosforečnan, As₂O₃, As₂O₅, MMAs(V) a DMAs(V) (cit.²¹). V tomto prípade dochádzalo k oxidácii As(III) na As(V) pri 4 °C, 20 °C aj 40 °C, pričom oxidácia sa zvyšovala priamo úmerne s narastajúcou teplotou, pri ktorej boli vzorky uskladnené.

Z uvedeného je zrejmé, že štúdiu stability stanovovaných špecií za rôznych podmienok musí byť v špeciálnej analýze venovaná prvoradá pozornosť. Zistenie optimálnych podmienok pre uskladnenie a stabilizáciu jednotlivých špecií, ako aj zistenie maximálneho času, za ktorý ešte nedochádza k zmene špecií je nevyhnutnosťou. V tejto oblasti však ešte stále zostávajú mnohé problémy nevyriešené^{4,8}.

3. Využitie techniky ETAAS v špeciálnej analýze arzénu

ETAAS, ktorá umožňuje spoľahlivo stanoviť celkové stopové obsahy veľkého počtu analytov v rôznych typoch

matric, slúži v špeciálnej analýze ako selektívny a vysoko citlivý detektor po predchádzajúcej separácii sledovaných špecií^{22–24}. V prípade arzénu je však stanovenie spojené s riešením závažného problému, ktorým je strata arzénu z atomizátora, ku ktorej môže dôjsť už pri relatívne nízkej teplote. Na jeho zadržanie v atomizátore v priebehu pyrolýzy je preto potrebná tzv. „modifikácia analytu“. Arzén, ktorý je pôvodne prchavejší ako matrica, v ktorej sa nachádza je, vďaka modifikácii chemicky a tým aj teplotne stabilizovaný a zadržiavaný v atomizátore v priebehu pyrolýzy, pri ktorej dochádza k odstráneniu rušivej matrice. Prvým chemickým modifikátorom pri stanovení As technikou ETAAS bol dusičnan nikelnatý²⁵. Odvtedy bolo pre termickú stabilizáciu arzénu opísaných mnoho ďalších chemických modifikátorov, ktoré sú spomínané v prehľadnom článku venovanom stanoveniu arzénu vo vzorkách životného prostredia technikami AAS, ktorý bol publikovaný v Chemických listoch v roku 2005 (cit.⁷). Spôsoby pre zavedenie modifikátora do atomizátora sú rôzne. Je možné nainjektovať kvapalnú modifikátor samostatne pred nainjektovaním vzorky alebo po nainjektovaní vzorky, poprípade nainjektovať vzorku, ktorá obsahuje priamo prídavok modifikátora. Okrem uvedených spôsobov, inovatívny trend v ETAAS zaznamenalo používanie tzv. „permanentných modifikátorov“. Pojem permanentná modifikácia bol po prvý krát použitý v práci Shuttlera a spol.²⁶ pri stanovení As, Bi a Se. Existuje niekoľko spôsobov permanentného nanosenia modifikátora na vnútornú stenu grafitovej kvety alebo na platformu vloženú do grafitovej kvety. Z nich k najčastejšie používaným patrí „stuttering“²⁷ alebo „elektrodepozícia“^{28,29}. V literatúre je opísaných niekoľko výhod pri použití permanentných modifikátorov, z ktorých k najdôležitejším patrí skrátenie času stanovenia a zvýšenie životnosti grafitovej kvety³⁰. K najčastejšie používaným modifikátorom, ktoré môžu slúžiť ako permanentné modifikátory pri stanovení arzénu patria platínové kovy (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru) (cit.^{30–33}) a karbidotvorné prvky (Zr, Nb, Ta, W) (cit.^{30,31,33}).

Ako už bolo spomenuté, ETAAS možno použiť iba na stanovenie celkového arzénu nachádzajúceho sa vo vzorkách. Pre špeciáciu jeho jednotlivých foriem je preto potrebné pred samotnou detekciou použiť vhodnú separačnú techniku, ktorá slúži jednak na oddelenie sledovanej formy analytu, ale aj na jej nakoncentrovanie. Medzi technikami, ktoré sú používané na separáciu rôznych špecií arzénu^{34,35}, patrí k najpoužívanejším vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC)^{36,37}. Najčastejšie separované formy arzénu sú anióny As(III), As(V), MMAs(V) a DMAs(V) alebo kationy AsB, AsC a TMs(V) (tetrametylarzéniový kation). Používané mody HPLC sú aniónovo-výmenná HPLC buď s izokratickou alebo gradientovou elúciou alebo kationovo-výmenná HPLC s izokratickou elúciou. V prípade separácie súčasne aniónov aj kationov sa používa technika spájania kolón, ktorá kombinuje aniónovo-výmennú a reverzno-fázovú separáciu³⁸. Spojenie HPLC-ETAAS možno realizovať v off-line alebo v on-line kombinácii. Off-line kombinácia vyžaduje účinnú separáciu a následný zber jednotlivých

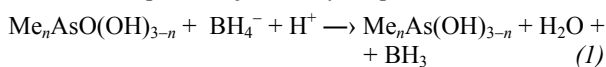
frakcií³⁹. On-line kombinácia v tomto prípade naráža na dva zásadné problémy, a to na malé objemy (desiatky μl), ktoré môžu byť dávkané do elektrotermického atomizátora a na problém prietokového usporiadania s typicky neprietokovým detektorom. K vyriešeniu prvého problému napomohla miniaturizácia separačných kolón, pri použití ktorých je možné nainjektovať celý elučný objem do predhriatej grafitovej kvety. Pre vyriešenie druhého spomenutého problému je potrebné použiť časovo-nastaviteľný separačný systém s peristaltickou pumpou pre nainjektovanie vzorky do kolóny spolu s programovateľnou autosamplovou pumpou pre nainjektovanie vzorky do grafitovej kvety. Vyriešeniu týchto problémov je v súčasnej dobe venovaná značná pozornosť^{40–42} a on-line kombinácia separačnej techniky s ETAAS detekciou patrí nepochybne k najmodernejšiemu vývoju v stopovej a špeciálnej analýze.

4. Využitie techniky HGAAS v špeciálnej analýze arzenu

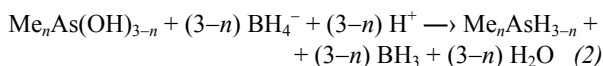
Technika generovania hydridov patrí k najpoužívanejším technikám na stanovenie arzenu už od svojho uvedenia Holakom v roku 1969 (cit.⁴³). Vyznačuje sa pomerne vysokou citlivosťou a jednoduchou inštrumentáciou. Je založená na tvorbe kovalentného hydridu, ktorý je z roztoku analyzovanej vzorky vedený do atomizátora (najčastejšie kremenná kveta), ktorý môže byť vyhrievaný plameňom alebo elektricky. Na začiatku boli postupy pre generovanie arzenovodíka spojené s rozpúšťaním kovov (Zn, Mg, Al) v minerálnych kyselinách, pri ktorom vznikal vodík, ktorý následne reagoval s As(III) za vzniku AsH_3 . Ďalšie redukčné činidlá, ktoré boli použité pri tvorbe arzenovodíka, sú TiCl_3 (cit.⁴⁴) a SnCl_2 (cit.⁴⁵) v prostredí koncentrovanej HCl, alebo Al v zásaditom prostredí – známa ako Fleitmannova reakcia (cit.^{46,47}). Neskôr sa do popredia dostala účinná redukcia s NaBH_4 , ktorá je takmer univerzálne používaná na generovanie hydridov od svojho uvedenia (cit.⁴⁸). To, že k najpoužívanejším patrí práve redukcia s NaBH_4 potvrdzujú aj prehľadné články Nakaharu⁴⁹, Campella⁵⁰, Yana a Nia⁵¹, Kumara a Riyazuddina⁵².

Pri štúdiu tvorby hydridov bolo zistené, že aj pri použití vysokých koncentrácií NaBH_4 a pri optimálnych podmienkach koncentrácie použitej kyseliny, sú odozvy prislúchajúce As(V) o 10 % nižšie v porovnaní s As(III) (cit.⁵³). Je to z toho dôvodu, že tvorba arzenovodíka z As(V) prebieha v dvoch krokoch. Prvým je redukcia As(V) na As(III) (rovnica 1) a až následne tvorba arzenovodíka (rovnica 2). Keďže redox reakcia, ktorá zahŕňa prenos elektrónu je pomerne pomalá a závislá od pH, je možné uvedené poznatky využiť na rozlíšenie spomínaných foriem arzenu⁴. Pre As(V) sa odporúča uskutočniť reakciu pri $\text{pH} \leq 1$ (najčastejšie v prostredí 1–2 mol l^{-1} HCl), zatiaľ čo pre As(III) sa odporúča mierne kyslé prostredie s pH okolo 5 (cit.^{54–60}). MMAAs(V) a DMAAs(V) tvoria odpovedajúce hydridy MeAsH_2 a Me_2AsH pri pH 1. Okrem pH

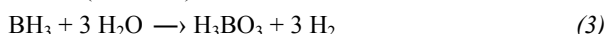
však v prípade špeciácie zohráva dôležitú úlohu aj kinetika reakcií a komplexácia jednotlivých špecií^{61,62}.



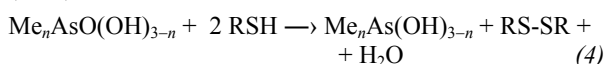
kde Me = metyl a n sa môže pohybovať od 0 do 3.



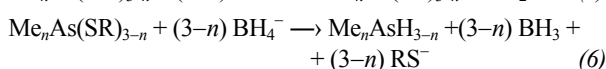
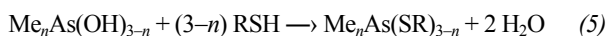
Vzniknutý BH_3 hydrolyzuje za vzniku kyseliny boritej a vodíka (reakcia 3).



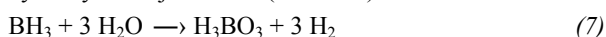
Pri celkovom stanovení arzenu sa práve preto odporúča zredukovať As(V) na As(III), pričom sa používajú rôzne redukčné roztoky ako aj rozdielne postupy. K najpoužívanejším patrí redukcia s KI a kyselinou askorbovou^{63–65}. Okrem uvedenej redukcie je možné použiť na redukciu As(V) na As(III) aj činidlá obsahujúce –SH skupinu, ako napríklad L-cystein, L-cystin alebo tioglycerol^{66–69}. Tieto tioly boli použité ako redukčné činidlá pred pridaním NaBH_4 a viedli k získaniu rovnakých signálov pre štyri špecie arzenu (As(III), As(V), MMAAs(V) aj DMAAs(V)). V tomto prípade činidlo (RSH) redukuje As(V) na As(III) a anión (RS^-) viaže vznikajúci As(III) (rovnice 4 a 5). Následná reakcia s NaBH_4 vedie k vzniku odpovedajúceho hydridu (reakcia 6). Tento postup však neumožňuje rozlíšiť medzi anorganickým As(III) a As(V) (cit.⁶⁶).



kde Me = metyl a n sa môže pohybovať od 0 do 3.



Aj v tomto prípade vzniknutý BH_3 hydrolyzuje za vzniku kyseliny boritej a vodíka (reakcia 7).



Existujú dva základné spôsoby generovania hydridov, a to kontinuálny, alebo vsádkový⁴. Pri vsádkovom usporiadaní (batch-HGAAS) reagujú oksylená vzorka a redukčné činidlo v reakčnej nádobe a vzniknutý hydrid je buď priamo vedený prúdom inertného plynu do atomizátora, alebo je zadržaný využitím kolekcii tlakovú alebo vymrazením a až následne je vedený prúdom nosného plynu do atomizátora. Pri kontinuálnom usporiadaní sa oksylená vzorka a redukčné činidlo stretávajú v prietoku a vzniknutý hydrid je separovaný od kvapaliny v separátore fáz. Pri kontinuálnom usporiadaní môže ísť o kontinuálne prietokové usporiadanie (CF-HGAAS)^{70–72}, o prietokové injekčné usporiadanie (FI-HGAAS)^{73,74} alebo o sekvenčné injekčné usporiadanie (SI-HGAAS)^{75,76}. Aj v týchto prípadoch môžu byť hydridy vedené priamo do atomizátora alebo môžu byť zadržané pomocou kolekcii tlakovej⁷⁷ alebo vymrazením^{78–80}.

Hlavnou výhodou HGAAS je separácia analytu od matrice, čo znižuje riziko interferencií^{81,82}. Problémom

v uvedenom systéme však ostávajú interferencie kovov skupín VIII.B a I.B periodického systému^{83–86} a vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov^{87–93}. Mechanizmus interferencií, ktoré sú spôsobené prechodovými prvkami, je možné vysvetliť vznikom zrazeniny týchto kovov pri reakcii s NaBH_4 , ktorá môže následne viazať a katalyticky rozložiť vznikajúce hydridy⁹⁴. Zavedenie FI-HGAAS viedlo k značnému eliminovaniu interferencií spôsobených prechodovými prvkami^{95–97}, predovšetkým z dvoch dôvodov. Pri použití FI systému namiesto vsádzkového usporiadania sú koncentrácie redukčného činidla zvyčajne nižšie a vznik interferujúcich zrazenín je znížený^{95,97}. Ďalším dôvodom je tzv. kinetická diskriminácia. Redukcia hydridotvorných prvkov je rýchla a reakcia je ukončená skôr ako začne redukcia kovu za vzniku interferujúceho druhu. Taktiež separácia hydridov v separátore fáz od matrice vzorky je veľmi rýchla.

Vo väčšine špeciálnych štúdií sa využívajú dva postupy, ktoré umožňujú stanoviť celkový arzén po predchádzajúcej redukcii As(V) v silne kyslom prostredí a samostatne stanoviť As(III) v miernom kyslom prostredí s využitím zvyčajne nižších koncentrácií NaBH_4 (cit.^{75,98–100}). Pre stanovenie celkového anorganického arzenu boli však opísané aj postupy bez použitia predredukcie As(V) (cit.^{74,76}).

Rozdielne postupy, ktoré umožňujú stanoviť štyri najčastejšie sa vyskytujúce formy arzenu vo vodách, možno nájsť v nasledujúcich prácach. Quinária a Rollemberg^{17,101} použili štyri postupy pre selektívne stanovenie As(III) , As(III)+As(V) , As(III)+DMAs(V) a $\text{As(III)+As(V)+DMAs(V)}$. Yano a spol.¹⁰² vypracovali tri postupy na selektívne stanovenie As(III) , As(III)+As(V) a postup na stanovenie celkového As (organického aj anorganického). Bundaleska a spol.⁷⁰ navrhli štyri postupy, ktoré umožňujú stanoviť spoločne $\text{As(III)+As(V)+MMAs(V)}$, As(III)+DMAs(V) , $\text{As(III)+As(V)+DMAs(V)}$ a $\text{As(III)+As(V)+DMAs(V)+MMAs(V)}$. Růde a Puchelt¹⁰³ stanovovali samostatne As(III) , MMAs(V)+DMAs(V) a $\text{As(III)+As(V)+MMAs(V)+DMAs(V)}$.

HPLC separácia v spojení s HGAAS detekciou umožňuje bežne stanoviť tie zlúčeniny arzenu, ktoré sú schopné tvoriť hydridy. Okrem jednoduchých separácií As(III) a As(V) (cit.^{104,105}) je možné v literatúre nájsť aj práce venované oddeleniu As(III) , As(V) a DMAs(V) (cit.¹⁰⁶) alebo As(V) , MMAs(V) a DMAs(V) (cit.¹⁰⁷). Vzájomná separácia As(III) , As(V) , MMAs(V) , DMAs(V) , AsC a AsB a ich následné stanovenie je spojené s problémom, ktorý súvisí s neschopnosťou AsC a AsB tvoriť hydridy. Tieto zlúčeniny sú odolné voči pôsobeniu koncentrovaných kyselín a oxidačných činidiel (alebo ich zmesí)¹⁰⁸. V tomto prípade sa ukázala byť účinná UV-fotooxidácia. Spojenie HPLC-UV-fotooxidácie a následnej detekcie HGAAS je opísané v práci Lópeza a spol.¹⁰⁹. Toto spojenie bolo využité práve pri separácii a následnom stanovení už spomínaných šiestich zlúčenín arzenu. Separácia iba organických zlúčenín arzenu (MMAs(V) , DMAs(V) , AsB , AsC , TMAOs(V) a TMAVs(V)) pomocou HPLC a následné stanovenie HGAAS s využitím on-line spojenia s UV-fotooxidáciou je tiež opísaná v práci Tsaleva a spol.¹¹⁰.

5. Využitie spojenia HG-ETAAS v špeciálnej analýze arzenu

Okrem kremennej kvety vyhrievanej plameňom alebo elektricky je možné pre atomizáciu hydridov využiť aj elektrotermické atomizátory. Sú tri možnosti ich použitia, a to *in situ* zachytenie hydridov, ktoré využíva elektrotermický atomizátor pre zber hydridu aj pre jeho atomizáciu^{111–114}, on-line atomizácia^{115–117} a atomizácia z absorpčných roztokov obsahujúcich zachytené hydridy¹¹⁸. *In situ* zber a nakoncentrovanie hydridu zlepšuje detekčné limity oproti priamemu zavedeniu hydridu do atomizátora¹¹⁹.

Chemická modifikácia využívaná pri stanovení arzenu ETAAS je aj v tomto spojení nevyhnutnosťou, pričom sa využívajú predovšetkým permanentné modifikátory. Najčastejšie sú steny grafitovej kvety alebo platforma vložená do grafitovej kvety potiahnuté vrstvou platinového kovu (Ir , Pd) (cit.^{98,120–122}) alebo karbidotvorného prvkov (Zr , W) (cit.¹²²).

Selectívnu tvorbu hydridov pri striktno kontrolovaných podmienkach možno využiť aj v tomto spojení na špeciáciu najčastejšie sa vyskytujúcich druhov arzenu vo vodách. Špeciáciu As(III) a As(V) opísali vo svojej práci Niedzielski a Siepak¹²¹. Štyri rôzne postupy pre stanovenie celkového arzenu, As(III)+As(V) , samostatne As(III) a As(III)+DMAs(V) opísali Bermejo-Barrera a spol.¹²².

6. Záver

Maximálne prípustné koncentrácie As v pitnej vode boli legislatívou mnohých krajín (vrátane Európskej únie) ustanovené na $10 \mu\text{g l}^{-1}$ (cit.¹²³). Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) znížila túto koncentráciu z $50 \mu\text{g l}^{-1}$ v roku 1993, Americká agentúra na ochranu životného prostredia (USEPA) až v roku 2001. Mnohé ďalšie krajiny majú stále maximálnu prípustnú koncentráciu As v pitnej vode $50 \mu\text{g l}^{-1}$ (cit.¹²³). V potravinovom kódexe Slovenskej republiky¹²⁴ sú uvedené dve maximálne prípustné koncentrácie As v pitnej vode. $5 \mu\text{g l}^{-1}$ platí pre dojčenskú a stolovú vodu a $50 \mu\text{g l}^{-1}$ platí pre vody minerálne.

Uvedené limitné koncentrácie platia pre celkový obsah arzenu nachádzajúceho sa vo vodách. Poznatky o rozdielnej miere toxických účinkov jednotlivých zlúčenín arzenu však určite budú viesť k snahe uzákoníť limitné koncentrácie pre rozdielne formy tohoto analytu. Toto všetko si vyžaduje vypracovanie spoľahlivých postupov špeciácie, ktoré budú môcť byť použité aj v bežných prevádzkových laboratóriách. K najdostupnejším technikám, ktoré možno použiť na stanovenie celkových stopových koncentrácií arzenu patria techniky HGAAS a ETAAS. Využitie spojenia HG-ETAAS umožňuje v mnohých prípadoch stanoviť až ultrastopové koncentrácie. Vypracovanie jednoduchých postupov špeciácie s využitím selektívnej tvorby hydridov pri striktno kontrolovaných reakčných podmienkach umožňuje využiť techniku HGAAS ako aj

spojenie HG-ETAAS na rozlíšenie bežne sa vyskytujúcich foriem arzénu vo vodách. Spojenie HPLC-ETAAS a HPLC-HGAAS umožňuje oddeliť, ale aj nakoncentrovať rozdielne zlúčeniny arzénu. V porovnaní s finančne náročnými metódami^{125,126} (napr. HPLC-ICP-MS) používanými na špeciáciu rôznych analytov, ktoré sú častokrát v mnohých laboratóriách nedostupné, je reálny predpoklad, že špeciácii s využitím spomínaných dostupných techník bude venovaná stále vysoká pozornosť.

Táto práca vznikla za podpory Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied (grant VEGA č. 1/4464/07).

LITERATÚRA

- Hwang C. J., Jiang S. J.: *Anal. Chim. Acta* 289, 205 (1994).
- Hung D. Q., Nekrassova O., Compton R. G.: *Talanta* 64, 269 (2004).
- Le X. C., Lu X., Ma M., Cullen W. R., Aposhian H. V., Zheng B.: *Anal. Chem.* 72, 5172 (2000).
- Burguera M., Burguera J. L.: *Talanta* 44, 1581 (1997).
- Das A. K., de la Guardia M., Cervera M. L.: *Talanta* 55, 1 (2001).
- Terlecka E.: *Environ. Monitor. Assess.* 107, 259 (2005).
- Hagarová I., Žemberyová M.: *Chem. Listy* 99, 578 (2005).
- Gómez Ariza J. L., Morales E., Sánchez-Rodas D., Giráldez I.: *Trends Anal. Chem.* 19, 200 (2000).
- Cheam V., Agemian H.: *Analyst* 105, 737 (1980).
- Aggett J., Kriegman M. R.: *Analyst* 112, 153 (1987).
- Crescelius E. A., Bloom N. S., Cowan C. E., Jenne E. A., v knihe: *Speciation of Selenium and Arsenic in Natural Waters and Sediments*. EPRI, Battelle Northwest Laboratories, Washington 1986.
- Andreae M. O.: *Limnol. Oceanogr.* 24, 440 (1979).
- Chatterjee A., Das D., Mandal B. K., Chowhury T. R., Samanta G., Chakraborti D.: *Analyst* 120, 643 (1995).
- Hall G. E. M., Pelchat J. C., Gauthier G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 205 (1999).
- Huang J. E., Ilgen G.: *Anal. Chim. Acta* 512, 1 (2004).
- Bednar A. J., Ranville J. F., Wildeman T. R.: *Environ. Sci. Technol.* 36, 2213 (2002).
- Quináia S. P., Rollemberg M. C. E.: *J. Braz. Chem. Soc.* 12, 37 (2001).
- Anderson R. K., Thomson M., Culbard E.: *Analyst* 111, 1153 (1986).
- Mürrer A. J. L., Abidtrup A., Poulsen O. M., Christensen J. M.: *Analyst* 117, 677 (1992).
- Demesmay C., Ollé M., Porthault M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 348, 205 (1994).
- Quevauviller P., de la Calle M. B., Maier E. A., Cámara C.: *Mikrochim. Acta* 118, 131 (1995).
- Das A. K., Chakraborty R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 357, 1 (1997).
- Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 53, 169 (1998).
- Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 54, 2081 (1999).
- Ediger R. D.: *At. Abs. Newslett.* 14, 127 (1975).
- Shuttler I., Feuerstein M., Schlemmer G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 1299 (1992).
- Tsalev D. L., Slaveykova V. I., Mandjukov P. B.: *Spectrochim. Acta Rev.* 13, 225 (1990).
- Tsalev D. L.: *At. Spectrosc.* 12, 169 (1991).
- Bulska E., Liebert-Ilkowska K., Hulanicki A.: *Spectrochim. Acta, Part B* 53, 1057 (1998).
- Borba da Silva J. B., Bertília M., Giacomelli O., Gonçalves de Souza I., Curtius A.: *J. Microchem. J.* 60, 249 (1998).
- Tsalev D. L., Slaveykova V. I., Lampugnani L., D'Ulivo A., Georgieva R.: *Spectrochim. Acta, Part B* 55, 473 (2000).
- Volynsky A. B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 1799 (2004).
- Moreda-Piñeiro J., Moscoso-Pérez C., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Fernández-Fernández E., Prada-Rodríguez D.: *Anal. Chim. Acta* 431, 157 (2001).
- Ali I., Jain C. K.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84, 947 (2004).
- Karthikeyan S., Hirata S.: *Anal. Lett.* 36, 2355 (2003).
- Guerin T., Astruc A., Astruc M.: *Talanta* 50, 1 (1999).
- Pohl P., Prusisz B.: *Trends Anal. Chem.* 23, 63 (2004).
- Gong Z., Lu X., Ma M., Watt C., Le X. C.: *Talanta* 58, 77 (2002).
- Do B., Robinet S., Pradeau D., Guyon F.: *J. Chromatogr. A* 918, 87 (2001).
- Fang Z. L.: *Spectrochim. Acta, Part B* 53, 1371 (1998).
- Burguera J. L., Burguera M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 56, 1801 (2001).
- Wang J., Hansen E. H.: *Trends Anal. Chem.* 24, 1 (2005).
- Holak W.: *Anal. Chem.* 41, 1712 (1969).
- Pollock E. N., West S. J.: *At. Absorpt. Newsl.* 12, 6 (1973).
- Maruta T., Sudoh G.: *Anal. Chim. Acta* 77, 37 (1975).
- Burguera M., Burguera J. L., Brunetto M. R., de la Guardia M., Salvador A.: *Anal. Chim. Acta* 161, 105 (1991).
- Burguera M., Burguera J. L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 229 (1993).
- Braman R. S., Justen L. L., Foreback C. C.: *Anal. Chem.* 44, 2195 (1972).
- Nakahara T.: *Anal. At. Spectrosc.* 6, 163 (1983).
- Campbell A. D.: *Pure Appl. Chem.* 64, 227 (1992).
- Yan X. P., Ni Z. M.: *Anal. Chim. Acta* 291, 89 (1994).

52. Kumar A. R., Riyazuddin P.: *Anal. Sci.* 21, 1401 (2005).
53. Narsito H., Agterdenbos J.: *Anal. Chim. Acta.* 197, 315 (1987).
54. Dědina J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 323, 771 (1986).
55. Van Elteren J. T., Das H. A., de Ligny C. L., Agterdenbos J., Bax D.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles* 179, 211 (1994).
56. Masscheleyn P. H., Delaune R. D., Partick W. H.: *Environ. Sci. Technol.* 25, 1414 (1991).
57. Michel P., Averty B., Colandini V.: *Mikrochim. Acta* 109, 35 (1992).
58. Howard A. G., Comber S. D. W.: *Mikrochim. Acta* 109, 27 (1992).
59. Cabredo Pinillos S., Sanz Asensio J., Galban Bernal J.: *Anal. Chim. Acta* 300, 321 (1995).
60. Howard A. G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 267 (1997).
61. Anderson R. K., Thompson M., Culbard E.: *Analyst* 111, 1143 (1986).
62. Sperling M., Yin X., Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 46, 1789 (1991).
63. Sigríst M. E., Beldomérico H. R.: *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 1041 (2004).
64. Müller J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 363, 572 (1999).
65. Carrero P., Malavé A., Burguera J., Burguera M., Rondón C.: *Anal. Chim. Acta* 438, 195 (2001).
66. Kumaresan M., Riyazuddin P.: *Curr. Sci.* 80, 837 (2001).
67. Čelková A., Kubová J., Streško V.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 355, 150 (1996).
68. Shraim A., Chiswell B., Olszowy H.: *Talanta* 50, 1109 (1999).
69. Bortoleto G. G., Cadore S.: *Talanta* 67, 169 (2005).
70. Bundelaska J. M., Stafilov T., Arpadjan S.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 85, 199 (2005).
71. Bujdoš M., Kubová J., Streško V.: *Anal. Chim. Acta* 408, 103 (2000).
72. Akter K. F., Chen Z., Smith L., Davey D., Naidu R.: *Talanta* 68, 406 (2005).
73. Narcise C. I. S., Coó L. C., del Mundo F. R.: *Talanta* 68, 298 (2005).
74. Coelho N. M. M., Cósme da Silva A., Moraes da Silva C.: *Anal. Chim. Acta* 460, 227 (2002).
75. Yin X. F., Zhang J. J., Wang X. F.: *Chin. J. Anal. Chem.* 32, 1365 (2004).
76. Antemidis A. N., Zachariadis G. A., Stratis J. A.: *Anal. Chim. Acta* 547, 237 (2005).
77. Zhang B. G., Wang Y., Wang X. S., Chen X. L., Feng J. X.: *Talanta* 42, 1095 (1995).
78. Hsiung T. M., Wang J. M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 923 (2004).
79. Molénat N., Astruc A., Holeman M., Maury G., Pinel R.: *Analisis* 27, 795 (1999).
80. Burguera J. L., Burguera M., Rivas C., Carrero P.: *Talanta* 4, 531 (1998).
81. Tsalev D. L.: *Spectrochim. Acta, Part B* 55, 917 (2000).
82. Smichowski P., Fariás S.: *Microchem. J.* 67, 147 (2000).
83. Welz B., Melcher M.: *Analyst* 109, 569 (1984).
84. Welz B., Melcher M.: *Anal. Chim. Acta* 153, 297 (1983).
85. Welz B., Schubert-Jacobs M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 1, 23 (1986).
86. Bax D., Agterdenbos J., Worrell E., Beneken-Kolmer J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 43, 1349 (1988).
87. Verlinden M., Deelstra H.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 296, 253 (1979).
88. Dědina J.: *Anal. Chem.* 54, 2059 (1982).
89. Walcerz M., Bulska E., Hulanicki A.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346, 622 (1993).
90. Krakovská E., Mackových D.: *Chem. Papers* 50, 121 (1996).
91. de la Calle-Gutiñas M. B., Torralba R., Madrid Y., Palacios M. A., Bonilla M., Cámara C.: *Spectrochim. Acta, Part B* 47, 1165 (1992).
92. Welz B., Melcher M.: *Anal. Chim. Acta* 131, 17 (1981).
93. Erdem N., Henden E.: *Anal. Chim. Acta* 505, 59 (2004).
94. Welz B., Schubert-Jacobs M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 1, 23 (1986).
95. Welz B., Sucmanova M.: *Analyst* 118, 1425 (1993).
96. Yamamoto M., Yasuda M., Yamamoto Y.: *Anal. Chem.* 57, 1382 (1985).
97. Welz B., Sucmanova M.: *Analyst* 118, 1417 (1993).
98. Cabon J. Y., Cabon N.: *Anal. Chim. Acta* 418, 19 (2000).
99. Cabon J. Y., Cabon N.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 368, 484 (2000).
100. Nielsen S., Hansen E. H.: *Anal. Chim. Acta* 343, 5 (1997).
101. Quinária S. P., Rollemberg M. C. E.: *J. Brazil Chem. Soc.* 7, 37 (1997).
102. Yano Y., Miyama T., Ito A., Yasuda T.: *Anal. Sci.* 16, 939 (2000).
103. Rude T. R., Puchelt H.: *Anal. Bioanal. Chem.* 350, 44 (1994).
104. Raessler M., Michalke B., Schulte-Hostede S., Kepptur A.: *Sci. Total Environ.* 258, 171 (2000).
105. Niedzielski P., Siepak M., Novotný K.: *Centr. Europ. J. Chem.* 2, 82 (2004).
106. Buyuktuncel E., Bektas S., Salih B., Evirgen M. M., Genc O.: *Fresenius Environ. Bull.* 6, 494 (1997).
107. Tsalev D. L., Sperling M., Welz B.: *Talanta* 51, 1059 (2000).
108. Stringer C. E., Attrep M.: *Anal. Chem.* 51, 731 (1979).
109. López M. A., Gómez M. M., Palacios M. A., Cámara C.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346, 643 (1993).
110. Tsalev D. M., Sperling M., Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 55, 339 (2000).
111. Dědina J.: *Prog. Anal. Spectrosc.* 11, 251 (1988).
112. Branch C. H., Hutchinson D.: *Analyst* 110, 163 (1985).
113. Sturgeon R. E., Willie S. N., Sproule G. I., Berman S.

- S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 2, 719 (1987).
114. Kaláhne R., Henrion G., Hulanicki A., Gabroš S., Walcerz M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 52, 1509 (1997).
115. Dittrich K., Mandry R.: *Analyst* 111, 269 (1986).
116. Dittrich K., Mandry R.: *Analyst* 111, 277 (1986).
117. Sperling M., Yin X. F., Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 46, 1789 (1991).
118. Fišera M., Hladký Z., Ríšová J.: *Chem. Papers* 50, 8 (1996).
119. Matusiewicz H., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 51, 377 (1996).
120. Moreda-Piñeiro J., Moscoso-Pérez C., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Fernández-Fernández E., Prada-Rodríguez D.: *Talanta* 53, 871 (2001).
121. Niedzielski P., Siepak M.: *Centr. Europ. J. Chem.* 3, 82 (2005).
122. Bermejo-Barrera P., Moreda-Piñeiro J., Moreda-Piñeiro A., Bermwjo-Barrera A.: *Anal. Chim. Acta* 374, 231 (1998).
123. Smedley P. L., Kinniburgh D. G.: *Appl. Geochem.* 17, 517 (2002).
124. <http://www.svssr.sk/sk/legislativa/kodex/kodex.asp>, stiahnuté dňa 28.3.2006.
125. Coelho N. M. M., Coelho L. M., de Lima E. S., Pastor A., de la Gurdia M.: *Talanta* 66, 818 (2005).
126. Hymer C. B., Caruso J. A.: *J. Chromatogr., A* 1045, 1 (2004).

I. Hagarová (*Geological Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Speciation of Arsenic in Waters by AAS Techniques**

Inorganic As(III) and As(V), and methylated As(V) are the most frequent species found in natural waters. This article provides information about the determination of these species by hydride-generation AAS or hydride-generation electrothermal AAS using different reaction media.