

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

Chem. Listy 91, 200 - 207 (1997)

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ MALÝCH MNOŽSTVÍ As, Sb A Sn VE VODÁCH, VÝLUŽÍCH A MATERIÁLECH SE SLOŽITOU MATRICÍ

JIŘÍ BUBNÍK

CRYSTALEX a.s. - Laboratoře, Sklářská 408,
473 19 Nový Bor

Došlo dne 1 0.X. 1996

1. Úvod

Požadavky na analytické metody stále vzrůstají. Potřeba stanovení stopových množství arsenu, ale i antimonu a cínu není výjimkou. Materiály týkající se životního prostředí a jejich analýza jsou názorným příkladem. V zákonech zabývajících se pitnými, vodárenskými, povrchovými a odpadními vodami a také výluhy z odpadů¹⁻³ jsou uváděny limitní hodnoty, které jsou v těch nejpřísnějších kategoriích u As, Sb a Sn 10-50 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Toto kritérium předkládaná metoda se značnou rezervou splňuje pokud jde o citlivost ale i přesnost a správnost výsledků. Svědčí o tom několikaleté zkušenosti při okružních analýzách ASLAB (akreditační středisko pro hydroanalytické laboratoře při Výzkumném ústavu vodohospodářském T.G.M. v Praze). V tabulce I jsou uvedeny některé údaje, které publikuje ASLAB ve svých zprávách⁴. Přesvědčivě dokumentují, že elektrochemické metody mohou velmi dobře konkurovat dnes již klasickým (ale také přístrojově podstatně dražším) metodám pro stanovení As, Sb a Sn jako je ICP, bezplamenová a hydridová AAS. Tyto tři metody používá 80 až 90 % laboratoří, které se zúčastnily stanovení zmíněných prvků v několika posledních kolech okružních analýz. Elektrochemické metody jsou používány málo (cca 5 až 15 % laboratoří). Neúspěšných pracovišť, která překročí relativní chybu ± 20 % (případně ± 25 %) od vztahné hodnoty deklarované ASLABem bývá pravidelně kolem 30 % jak na úrovni odpadních a povrchových, tak pitných vod. To svědčí o tom, že stanovení těchto prvků není bez

problémů i pro specializované laboratoře. V uvedených okružních rozborech stanovovalo As případně Sb a Sn cca 60 % laboratoří, které analyzovaly např. Cd nebo Pb.

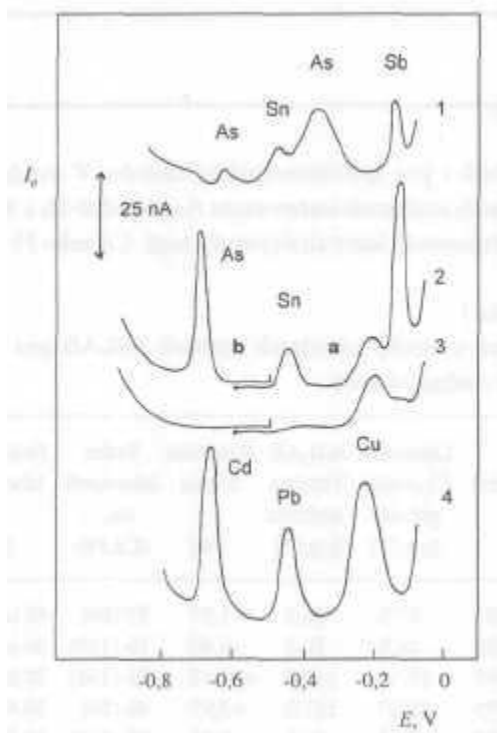
Tabulka I

Některé výsledky okružních rozborů ASLAB pro povrchové a odpadní vody

Označení	Laboratoř Crystalex průměr [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	ASLAB Vztahná hodnota [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	Relativní chyba [%]	Počet laboratoří As,... (Cd,Pb)	Neúspěšné laboratoře [%]
As 05/93	87,5	88,9	-1,57	37(60)	45 (odhad)
As 01/94	46,8	50,0	-6,40	70(119)	30 (odhad)
As 03/95	137,6	125,0	+10,12	76(138)	28,95
As 10/95	157,0	151,0	+3,97	46(58)	30,43
As 03/96	69,3	69,6	-0,43	75 (124)	30,67
Sb 10/96	78,1	75,7	+3,17	29(58)	17,24
Sn 10/96	90,5	86,5	+4,62	33 (58)	39,39

Dále popsaná voltametrická metoda byla v těchto souvislostech velmi úspěšná - u As již několik let, u Sb a Sn uspořádal ASLAB tyto analýzy koncem roku 1995 poprvé. Metoda vychází z osvědčeného postupu^{5,6} oddělení, případného zkoncentrování a především kvantitativní redukce na polarograficky aktivní formu - As(III), Sb(III) a Sn(II) - a to extrakcí ve formě kovalentních bromidů z prostředí kyseliny sírové o koncentraci 12 mol.l^{-1} do toluenu (za přítomnosti hydrazinu jako redukčního činidla) a jejich zpětnou extrakcí do základního elektrolytu o složení HCl + HBr + hydrazin hydrochlorid (1,5 + 0,012 + 0,020 mol.l^{-1}).

Pro analýzu stopových množství byla vyvinuta originální, velmi citlivá metoda umožňující stanovit z jednoho roztoku všechny tři jmenované prvky. Nejdříve se stanoví Sb a Sn anodickou rozpouštěcí voltametrií po nahromadění na visící rtuťové kapkové elektrodě (HMDE) při -0,60 V proti nasycené kalomelové elektrodě (SCE). Zpětné rozpouštění je sledováno diferenčně pulsně (DP ASV). Poté, po přidavku přebytku Cu(II), následuje stanovení As kato-dickou rozpouštěcí voltametrií, u kterého se využívá k nahromadění tvorby směsného amalgámu (intermetalické sloučeniny „Cu - Hg - As”)⁷. Tím se zvýší rozpustnost As ve rtuťové kapce a získá se dobře využitelný analytický



Obr. 1. Princip voltametrického stanovení As, Sb a Sn. 1 - DPP na HMDE, amplituda pulsů -25 mV, rychlost polarizace -10 mV.s⁻¹, As 4 mg.l⁻¹, Sb a Sn 0,8 mg.l⁻¹, 2 -As, Sb, Sn 0,04 mg.l⁻¹ a) Sb, Sn (DP ASV, 60 s míchání + 15 s klid při -0,60 V) b) As (DP CSV, přídavek Cu 5 mg.l⁻¹, 60 s míchání + 15 s klid při -0,48 V), 3 - základní elektrolyt (HCl+HBr+NH₂NH₂.2HCl = 1,5+0,012+0,020 mol.l⁻¹), 4 - základní elektrolyt + Cd, Pb, Cu 0,05 mg.l⁻¹ (60 s míchání + 15 s klid při -0,8 V)

signál. Při potenciálu -0,48 V (proti SCE) dochází k redukci Cu(II) na Cu(0) a tvorbě amalgámu CuHg, současně se redukuje As(III) na As(0) a ten se akumuluje ve vrstvičce amalgámu s mědi. Následnou katodickou polarizací dojde k redukci As(0) na As(-III), která je sledována diferenčně pulsně (DP CSV). Princip stanovení shrnuje obr. 1. Voltamogram 1 ukazuje stanovení vyšší koncentrace As, Sb a Sn pomocí DPP na HMDE. Kladnější pík As odpovídá redukci As(III) na As(0), zápornější redukci As(0) na As(-III). Pro nahromadění tedy volíme potenciál mezi oběma píky. Stanovení nízkých koncentrací Sb a Sn (DP ASV) ukazuje záznam 2a (E_p je -0,16 a -0,46 V), stanovení As (DP CSV) záznam 2b (E_p je -0,70 V). Voltamogram 3 odpovídá základnímu elektrolytu respektive slepému pokusu. Křivka 4 je příkladem záznamu základního elektrolytu s přídavkem Cu, Pb a Cd –ukazuje případné rušivé působení především při stanovení Sb a Sn. Příprava vzorku a extrakce tyto vlivy prakticky odstraní i při několikařádomém přebytku např. olova, které jinak ruší stanovení Sn.

V dalším textu bude mimo popisu stanovení věnována značná pozornost případným dalším rušivým vlivům a jejich eliminaci. Meze stanovitelnosti kolem 1 µg.l⁻¹ nabízejí široké uplatnění této metody především při stopových analýzách týkajících se životního prostředí. Budou uvedeny výsledky několika typických rozborů odpadních materiálů ze sklářské výroby a výluhů ze skla, které v některých případech obsahuje As, Sb a Sn současně.

2. Experimentální část

2. 1. Přístroje a zařízení

Polarografický analyzátor PA 3, statická rtuťová kapková elektroda SMDE 1, liniový zapisovač TZ 4100, aparatura k čištění dusíku (vše Laboratorní přístroje Praha), termostat, elektrický oduřovací blok s regulací teploty a další běžné laboratorní vybavení.

2. 2. Použité roztoky

Chemikálie k přípravě roztoků jsou čistoty p.a. nebo vyšší.

Kyselina sírová: 9 mol.l⁻¹ a 12 mol.l⁻¹; bromid draselný: 6 g KBr + 1 g NH₂NH₂. 2 HCl se rozpustí ve vodě a doplní na 100 ml; základní elektrolyt: 65 ml HCl (12 mol.l⁻¹) + 0,67 ml HBr (9 mol.l⁻¹) + 1 g NH₂NH₂. 2 HCl se rozpustí ve vodě a doplní na 500 ml; roztok Cu (1 mg.ml⁻¹): 0,196 g CuSO₄ . 5 H₂O se rozpustí ve vodě a doplní na 50 ml; standardní roztoky obsahující 1 mg kovu v 1 ml: osvědčily se komerčně dodávané roztoky např. od firmy ANALYTIKA; zředěné standardní roztoky 50 a 10 µg.ml⁻¹; po příslušném naředění se okyselí kyselinou sírovou tak, aby její výsledná koncentrace byla cca 1 mol.l⁻¹, roztoky vydrží beze změny několik týdnů (případná oxidace nevadí), k jejich dávkování se pro kalibraci použijí mikropipety.

2. 3. Pracovní postupy

2.3.1. Příprava vzorků k měření (několik typických příkladů)

a) Vody s obsahem As, Sb a Sn nad 2 µg.l⁻¹ okyselené HClO₄ nebo H₂SO₄ (bez HNO₃)

Do 25 ml odměrné baňky (typ se širším hrdlem a ryskou co nejnižší - např. „Boral, INTOS Pula“) se odpipetuje 10 ml vzorku, opatrně se přidá cca 16-17 ml kyseliny

sírové 18 mol.l^{-1} , po ochlazení pod tekoucí vodou se přidá 1 ml roztoku bromidu draselného s hydrazinem a 1,50 ml toluenu a může se extrahovat a měřit.

b) Vody s obsahem nad $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ okyselené HNO_3 (např. ASLAB)

Do širší skleněné nebo křemenné kádinky na 100 ml se odpipetuje 50 ml vzorku, přidá se 10 ml kyseliny sírové 9 mol.l^{-1} a na elektrickém odkuřovacím bloku s teplotou nastavenou na cca 150°C odpaříme (vzorek se nevaří) během asi 2 hodin tak, že již neodchází žádné páry a dýmy - zůstává pouze asi 5 ml kyseliny sírové. Nechá se ještě 0,5-1 hodinu na bloku (aby stěny kádinek byly suché) potom se zvýší teplota na 280°C a nechá se dýmat alespoň 15 minut - nejlépe tak, aby na dně zbyly 2-3 ml kyseliny sírové. Tímto postupem se odstraní poslední zbytky HNO_3 , která jinak ruší stanovení. Při nízkých obsazích se vzorek opatrně převede přímo do odměrné baňky na 25 ml tak, aby výsledná koncentrace H_2SO_4 byla 12 mol.l^{-1} . Po ochlazení se přidá 1 ml roztoku bromidu draselného s hydrazinem, 1,50 ml toluenu a extrahuje se. Při vyšších koncentracích se vzorek převede pomocí H_2SO_4 (12 mol.l^{-1}) do odměrné baňky na 50 ml a k měření se pipetuje alikvotní podíl.

c) Rozklad pevných vzorků (sklo, brusné kaly, vitrifikované odpady)

Navážka jemně rozetřeného vzorku (0,1 g) se ovhčí v platinové misce asi 5 ml vody, přidá se 5 ml H_2SO_4 (9 mol.l^{-1}), 0,5 ml HNO_3 (7 mol.l^{-1}) a 10 ml HF (22 mol.l^{-1}). Zahřívá se zvolna na odkuřovacím bloku vyhřátém na $130\text{--}140^\circ\text{C}$. Po přibližně 2 hodinách, kdy již neunikají žádné páry a dýmy, se zvýší teplota bloku na 280°C a vzorky se nechají několik minut dýmat. Misky se odstaví a obsah se po ochlazení převede do odměrných baněk na 50 ml (výsledná koncentrace H_2SO_4 12 mol.l^{-1}). Případná sraženina síranu olovnatého nebo barnatého se nechá usadit nejlépe do druhého dne. K extrakci a měření se pipetuje alikvotní podíl.

2.3.2. Extrakce

Do odměrné baňky na 25 ml (širší hrdlo s ryskou co nejnižší) se převede vzorek obsahující nejlépe 0,1-2 μg As, Sb a Sn tak, aby výsledná koncentrace kyseliny sírové byla 12 mol.l^{-1} . Po přidání 1 ml roztoku bromidu draselného s hydrazinem a 1,50 ml toluenu se intenzivně třepí 5 minut (v ruce). Po oddělení fází se odpipetuje 1,00 ml toluenové vrstvy do odměrné baňky na 25 ml, ve které je již po rysku základní elektrolyt a opět se třepí asi 3 minuty. Nechá se oddělit, vrstva toluenu se odsaje injekční stříkačkou a zís-

kaný roztok lze po probublání dusíkem proměřit. Kalibrační roztoky a slepý pokus se extrahují stejným způsobem. Pro využití času je výhodné během bublání extrahovat další vzorek.

2.3.3. Vlastní polarografické stanovení

Do polarografické nádoby se odpipetuje 10 ml roztoku získaného extrakcí a po 10 minutovém probublání dusíkem se měří (během měření se dusík zavádí nad hladinu).

Používá se tříelektrodové zapojení: pracovní - HMDE, referenční - SCE, pomocná - Pt elektroda. Další podmínky měření: metoda FS DPP na HMDE, „velikost kapky“ 80 ms, rychlost polarizace 10 mV.s^{-1} , posun papíru 1 mm.s^{-1} , intervaly vzorkování (CLOCK) 0,2 s (FS), amplituda pulsů -25 mV , citlivost 10 při rozsahu na zapisovači 0,5 V (100 A na 100 mm), teplota měření udržována na $22 \pm 0,1^\circ\text{C}$, míchání - nízké otáčky cca 200 ot. za minutu.

a) Stanovení Sb a Sn (DP ASV)

Ve vybublaném roztoku se nejdříve stanoví Sb a Sn. Nahromadění 60 s míchání + 15 s klid při $-0,60 \text{ V}$, následuje zpětné rozpouštění při polarizaci do kladnějších hodnot sledované FS DPP. U nejnižších koncentrací je možno prodloužit čas akumulace např. na 300 s.

b) Stanovení As (DP CSV)

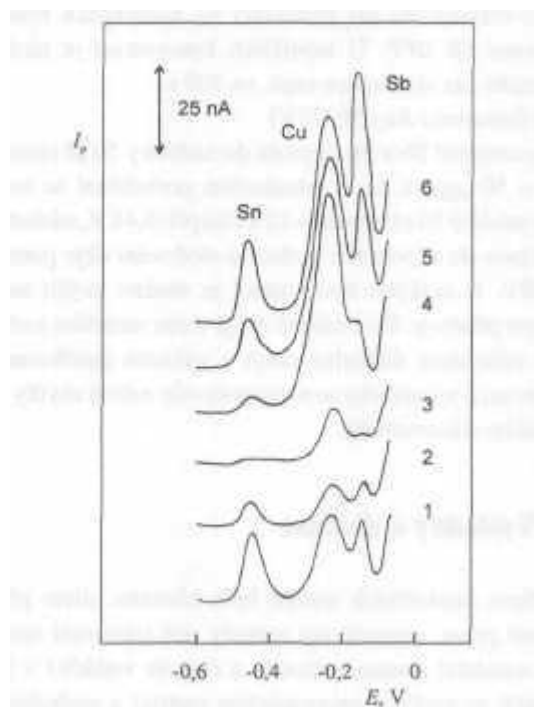
Po změření Sb a Sn se přidá do nádoby 50 μl roztoku Cu (= 50 μg), a po 3 minutovém probublání se měří. Nahromadění 30 s míchání + 15 s klid při $-0,48 \text{ V}$, následuje polarizace do záporných hodnot a sledování děje pomocí FS DPP. U nízkých koncentrací je možno zvýšit např. citlivost přístroje. Po změření As je třeba nádobku a elektrody několikrát důkladně omýt a vyloužit destilovanou vodou (asi 5 minut) aby se neprojevovaly rušivé zbytky Cu při dalším stanovení Sb.

3. Výsledky a diskuse

Mimo konkrétních analýz bylo hlavním cílem předkládané práce vypracování metody pro stanovení stopových množství arsenu, antimonu a cínu ve vodách i v materiálech se složitou anorganickou maticí a podrobnější ověření většiny faktorů, které mohou ovlivňovat citlivost, přesnost, správnost a reprodukovatelnost.

Jedním z důležitých faktorů je kvantitativní převedení daných prvků do polarograficky aktivní formy - tedy redukce na As(III), Sb(III) a Sn(II) a oddělení od většiny rušivých prvků. To velmi dobře zajistí použitá extrakční

metoda. Její optimalizace je podrobně popsána⁵ a v naší laboratoři se již dříve osvědčila např. při analýzách referenčních skel⁶. S tímto krokem souvisí zajímavým způsobem přítomnost dusičnanů resp. kyseliny dusičné. Při extrakci (a především redukci) dusičnany ruší a musí se odstranit, na druhé straně jejich přítomnost zabezpečí minimální ztráty As, Sb a Sn těkáním při odpařování, odkuřování a rozkladech i se značným množstvím chloridů (případně fluoridů u skla). V některých kolech okružních rozborů ASLAB byly do vzorků úmyslně přidávány velké přebytky chloridů (např. 05/93 - 2000 mg.l⁻¹) a popsaná metoda si s tím bez problémů poradila. Přítomnost kyseliny dusičné a sírové s uvedeným teplotním průběhem stačí v mnoha případech také k mineralizaci přírodních organických látek např. v povrchových vodách. Několikaminutové zvýšení teploty do dýmů kyseliny sírové na závěr odkuřování odstraní poslední zbytky dusičnanů (pokud ne, pozná se to podle zežloutnutí toluenové vrstvy po první extrakci). Obsah dusičnanů v pitné a povrchové vodě (10-50 mg.l⁻¹) při stanovení ještě neruší. Vzorky např. s velkým obsahem Fe po přidání bromidu zežloutnou až



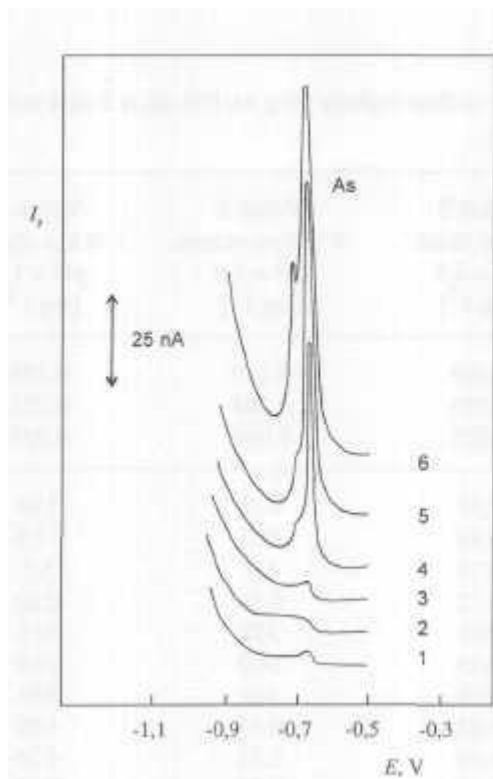
Obr. 2. Ukázka stanovení nízkých koncentrací Sb a Sn (DP ASV na HMDE, amplituda pulsů -25 mV, rychlost polarizace +10 mV.s⁻¹), 1, 2, 3 - vliv nečistot v chemikáliích základního elektrolytu (postupný výběr kvalitnějších), 60 s míchání + 15 s klid při -0,60 V, 4 - jako 3, ale s akumulací 300 s míchání + 15 s klid, 5 - jako 4 + 16 µg Sn a 4 µg Sb.l⁻¹, 6 - jako 4 + 32 µg Sn a 8 µg Sb.l⁻¹

zhnědnou, ale pokud toluenová vrstva zůstává bezbarvá, tak to nevadí. Téměř selektivní oddělení umožňuje stanovit malá množství As, Sb a Sn i ve vodách a materiálech s velkými přebytky jinak rušivých prvků. V tabulkách II až IV jsou uvedeny příklady několika analýz dokumentujících možnosti popsané metody. Při pečlivém zachování podmínek, které budou dále diskutovány, stačí obvykle k sérii vzorků udělat stejným způsobem dva standardy obdobného složení - po extrakci je zaručeno, že v základním elektrolytu je prakticky stále stejná jednoduchá matrice. K potlačení zbytečných chyb na minimum je třeba si krátce povšimnout těchto parametrů měření, respektive vlivů: u všech tří prvků čistoty chemikálií a teplotních koeficientů, u stanovení As potenciálu nahromadění, koncentrace Cu, doby míchání a přítomnosti Sb.

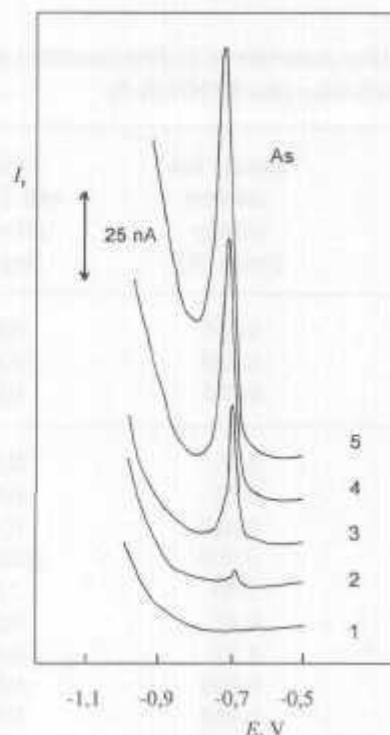
Na obr. 2 ukazují záznamy 1, 2 a 3 postupné snižování linie slepého pokusu výběrem čistějších chemikálií - jednalo se především o pík Sn (nebo Pb, které se redukuje prakticky při shodném potenciálu). Mimo použití chemicky čisté HCl se především osvědčila paradoxně výměna síranu hydrazinia p.a. za hydrazin dichlorid čistý (Merck) a snížení jeho koncentrace z 0,03 na 0,02 mol.l⁻¹ - slepý pokus se pro Sn snížil cca 20 krát, což umožnilo stanovit podstatně nižší koncentrace Sn prodloužením doby akumulace z 60 s na 300 s jak ukazují záznamy 4, 5 a 6 na obr. 2. Na těchto záznamech je také patrný vliv Cu - mimo jejího obsahu v chemikáliích základního elektrolytu je zde rozhodující také důkladné vymytí po stanovení As kdy je její koncentrace v nádobce 5 mg.l⁻¹ což je o 4 řády více než je třeba pro stanovení Sb. Měření ukázala, že několikanásobným opláchnutím nádoby a systému elektrod destilovanou vodou se toho docílí během 5 minut (největším zdrojem je následné uvolňování Cu z frity referenční elektrody).

Značně opomíjeným faktorem při praktických analýzách je vliv teploty na odezvu stanovených prvků. Teplotní koeficient pro rozmezí teplot 15 až 27 °C je pro Sn 3,4 %, Sb 2,6 % a As 8,1 % na °C. Především u As se jedná o neobvykle výraznou závislost. Běžné kolísání teploty v laboratoři o několik °C může způsobit značnou chybu. Je třeba doporučit co nejpečlivější dodržení konstantní teploty při měření i kalibraci nejlépe termostátovanou nádobkou s přesností ± 0,1 °C.

Optimální hodnota potenciálu nahromadění při stanovení As je -0,46 až -0,50 V proti SCE. Mimo tento interval se začne odezva postupně snižovat. Obr. 3 ukazuje velký vliv koncentrace Cu na výšku píku a jeho tvar - při 3 mg.l⁻¹ není ještě prakticky žádná odezva, potom pík prudce stoupá, nad 5 mg.l⁻¹ je vzrůst již pozvolný a pík se začíná



Obr. 3. Vliv Cu na výšku píků arsenu (DP CSV na HMDE, amplituda pulsů -25 mV, rychlost polarizace -10 mV.s⁻¹) 80 (Xg As.l⁻¹, bez přítomnosti Sb a Sn, akumulace 30 s míchání + 15 s klid při -0,48 V; 1,2, 3,4,5 a 6 –přídavek Cu 0, 2, 3, 4, 5 a 8 mg.l⁻¹



Obr. 4. Vliv doby míchání na odezvu arsenu (DP CSV na HMDE, amplituda pulsů -25 mV, rychlost polarizace -10 mV.s⁻¹), 40 µg As, Sb, Sn.l⁻¹; 5 mg Cu.l⁻¹ , 1, 2, 3, 4 a 5 doba akumulace 0, 15,30,45 a 60 s míchám + 15 s klid

zřetelně „rozdujovat“. Pro většinu stanovení je možno doporučit 5 mg.l⁻¹.

Na obr. 4 je ukázka vlivu doby míchání, které má v určitém rozmezí výrazný vliv na odezvu. Za daných podmínek byl nejlépe vyvinutý pík po 30 s míchání a 15 s klidu. Záleží na geometrii nádoby, systému elektrod, velikosti, tvaru a otáčkách míchadla. Při nízkých koncentracích As pod 5 µg.l⁻¹ se lépe osvědčilo zvýšení citlivosti přístroje než prodlužování doby akumulace nad 60 s. Při delším míchání se pík již příliš nezvyšuje, ale opět „rozdujuje“ a navíc se se bez podstatného efektu prodlouží analýza.

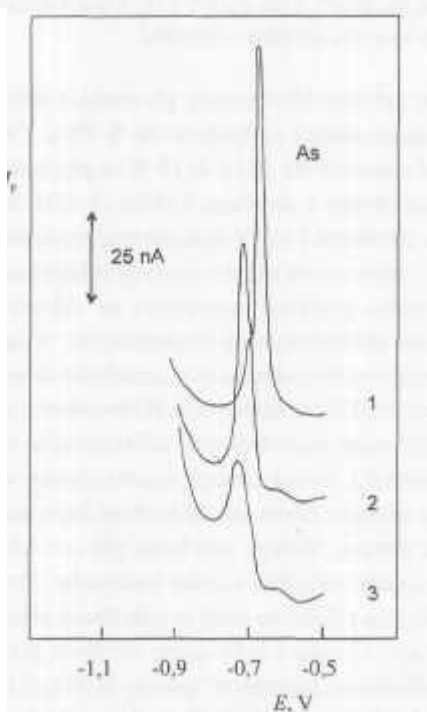
Obr. 5 dokumentuje zatím nepopsaný vliv Sb na odezvu As. Píky As se v přítomnosti Sb snižují, částečně deformují a potenciál vrcholu píku se posunuje k zápornějším hodnotám. Způsobuje to pravděpodobně konkurenční rovnováha na povrchu kapky. Při analýze kombinace těchto prvků je třeba pečlivá kalibrace především vzhledem k poměru As a Sb. U vyššího obsahu Sb lze doporučit takové naředění aby jeho koncentrace nepřekročila 80 µg.l⁻¹ a nesnižovala se příliš odezva As. Obsah Sn stanovení As i Sb prakticky neruší i při více než stonásobném přebytku. Jako příklad extrémních koncentračních poměrů je možno uvést

úspěšnou aplikaci této metody při analýze slitiny do olověných akumulátorů s obsahem 98 % Pb a 1,8 % Sn, ve které byl stanoven As (0,12–0,15 %) a především Sb jako nežádoucí příměs s obsahem 0,0005 až 0,01 %. Příklady analýz v tabulkách I až IV dokumentují možnosti popsané metody - většinou se jedná o analýzy týkající se životního a pracovního prostředí související se zákony, předpisy a normami ekologickými a hygienickými. V tabulce II je příklad rozboru brusného kalu z „umělecké dílny“, ve které zpracovávají různé druhy skel. Při broušení vzniká odpad obsahující velmi malé částičky odbroušeného skla a brusného materiálu. Velmi stručně řečeno obsahy ve výluzích závisí na velikosti částic, druhu loužení, čase, ale také např. způsobu filtrace. Velkou roli hraje pH - v tabulce III je ukázka analýz jednoho vzorku louženého různými způsoby. Alkalita výluhu ve vodě je způsobena přítomností Na a K ve skle. U typu 2 byla snaha udržovat pH v rozmezí 4 až 5 průběžným „titrováním“ pomocí H₂SO₄ (0,001 mol.l⁻¹) (obdobně tabulka II, výluh 2) s cílem simulovat „kyselé deště“. Na rozdíl od většiny klasických kovů (Pb, Zn, Fe, Mn, Ni), u kterých se již při tomto pH rozpustnost značně zvyšuje, bylo u As, Sb a Sn nalezeno v této oblasti mini-

Tabulka II

Příklad analýzy materiálu se složitou maticí a jeho různých způsobů loužení (výluhy 10 g na 100 ml, u 2 až 4 mícháno 4 hodiny, filtrováno přes SYNPOR 5)

Stanovená složka	Brusný kal celkové obsahy [hmot. %]	Výluh 1 zák. 513/92 pH = 9,8 [mg.l ⁻¹]	Výluh 2 „kyselé deště“ pH = 4,8 [mg.l ⁻¹]	Výluh 3 4 % kys. octová pH = 3,6 [mg.l ⁻¹]	Výluh 4 1 % kys. dusičná pH = 1,5 [mg.l ⁻¹]
As	0,016	0,085	0,009	0,110	0,358
Sb	0,053	0,471	0,076	0,362	0,222
Sn	0,035	0,023	0,005	0,009	0,059
Pb	2,76	0,51	1,77	103	150
Zn	0,22	0,018	9,40	19,1	17,6
Cu	0,017	0,110	0,16	1,7	5,7
Cd	0,003	< 0,002	0,12	0,18	0,22
Ca	1,96	1,59	256	378	413
Ba	0,47	0,21	0,15	14,3	19,9
Fe	1,33	0,61	238	340	859
Cr	0,009	0,05	0,21	0,47	1,02
Mn	0,015	0,008	1,95	2,73	4,76
Ni	0,003	0,007	0,19	0,25	0,68
Co	0,004	0,005	0,17	0,32	0,51



Obr. 5. Vliv Sb na odezvu arsenu (DP CS V na HMDE, amplituda pulsů -25 mV, rychlost polarizace -10 mV.s⁻¹), 80 μg As.l⁻¹, 5 mg Cu.l⁻¹, akumulace 30 s mícháno + 15 s klid při -0,48 V, 1, 2 a 3 - 0, 80 a 160 μg Sb.l⁻¹

mum. Cín, známý svojí náchylností k hydrolyze, se ze vzorků uvolňoval nejméně (v rozpustné formě) - teprve ve značně kyselém prostředí jeho koncentrace ve výluzech výrazněji stoupla.

V tabulce IV je shrnuto několik analýz výluhů ze skleněných výrobků - skleničky na pití o objemu cca 300 ml, do kterých byl nalit loužicí roztok (necháno působit při 18 až 23 °C, bez míchání). Je zde vidět značná odolnost skla vůči kyselým roztokům na rozdíl od malé odolnosti proti zásaditému prostředí. Koncentrace As a Sb jsou po 1 dni loužení v 0,5 % NaOH vyšší než po 3 měsíčním působení 4 % kyseliny octové nebo 1 % kyseliny sírové. Obsahy v jednotkách μg.l⁻¹ byly bez problémů stanoveny po odpaření 50 ml vzorku s 5 ml kyseliny sírové. U většiny dalších vzorků stačila pipetáž 10 ml (případně méně).

Pro statistické vyhodnocení metody^{8,9} byla sledována závislost proudové odezvy na obsahu sledovaných prvků pro koncentrace blízké se mezi stanovitelnosti - ta byla potom vypočítána z parametrů kalibračních přímků získaných regresní analýzou. Byly použity vždy čtyři koncentrace, každá měřena 3x (n = 12) v intervalu 2–40 μg.l⁻¹ (0,05–1 μg v odměrné baňce na 25 ml před extrakcí). Tyto výsledky jsou shrnuty v tabulce V. Vypočítané meze stanovitelnosti (3s_a/b) jsou pro As 1,1 μg.l⁻¹, pro Sb 0,8 μg.l⁻¹

a pro Sn $1,4 \mu\text{g.l}^{-1}$. Metoda byla optimalizována pro koncentrace, které vyžaduje současná legislativa. Její požadavky tato metoda se značnou rezervou splňuje. V případě potřeby jsou zde ještě určité možnosti pro stanovení koncentrací pod $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ (např. větší objemy vzorků, reextrakce a měření v malých množstvích základního elektrolytu. U běžných vzorků vod, kde nic nebrání tomu použít ke konzervaci místo kyseliny dusičné kyselinu chloristou a lze je tedy přímo pipetovat k extrakci, trvá analýza všech tří prvků včetně několikanásobného proměření křivek cca 50 minut. Přesnost a správnost popsané metody nejlépe dokazují výsledky okružních rozborů ASLAB uvedené v tabulce I.

Tabulka III

Různé typy výluhů z jemně rozetřeného skla „zlatý rubín“ (0,048 % As; 0,042 % Sb; 0,137 % Sn a 24 % PbO; 5 g/100 ml, 4 hodiny mícháno; 0,5 hodiny necháno sedimentovat, potom filtrace přes SYNPOR 5)

Typ loužení	Konečné pH	As [mg.l ⁻¹]	Sb [mg.l ⁻¹]	Sn [mg.l ⁻¹]
1 – voda	9,87	0,180	0,196	0,015
2 – řízené pH = 4–5	4,97	0,103	0,029	0,010
3 – 0,5 % kyselina sírová	1,74	0,257	0,055	0,061
4 – 5,0 % kyselina sírová	1,24	0,374	0,231	0,170

Tabulka IV

Výluhy ze skleněných výrobků

Druh skla	Loužicí roztok	Doba loužení [dny]	As [mg.l ⁻¹]	Sb [mg.l ⁻¹]	Pb [mg.l ⁻¹]	Zn [mg.l ⁻¹]	Ba [mg.l ⁻¹]
Barnatý kristalín	4 % CH ₃ COOH	1	-	< 0,001	-	-	< 0,02
		90	-	0,008	-	-	0,15
	1 % H ₂ SO ₄	1	-	< 0,001	-	-	< 0,02
		90	-	0,012	-	-	0,11
	0,39 % Sb ₂ O ₃ 6,15 % BaO	1	-	0,025	-	-	0,12
		16	-	0,221	-	-	2,85
Olovnatý křišťál	4 % CH ₃ COOH	1	< 0,001	-	0,45	0,04	
		90	0,003	-	2,28	0,09	
	1 % H ₂ SO ₄	1	< 0,001	-	0,52	0,03	
		90	0,004	-	2,45	0,12	
	0,28 % As ₂ O ₃ 24 % PbO	1	0,006	-	1,05	0,06	
		16	0,053	-	8,57	0,38	

Mimo již zmíněných příkladů bylo metody použito také při analýzách povrchových vod (potoky v okolí sklárny), monitorování skládek, sledování účinnosti čištění odpadních vod a při studiu vlivu vitifikace na schopnost fixovat různé toxické složky včetně As, Sb a Sn převedením odpadních materiálů do skelného stavu.

4. Závěr

Popsaná metoda voltametrického stanovení arsenu, antimonu a cínu je svojí citlivostí, spolehlivostí a schopností analyzovat vzorky se značně složitou matricí vhodná pře-

Tabulka V

Charakteristiky kalibračních přímků pro výpočet meze stanovitelnosti

Prvek	Úsek $a \pm s_a$ [nA]	Směrnice $b \pm s_b$ [nA.l.μg ⁻¹]	Doba akumulace [s]	Mez stanovi- telnosti [μg.l ⁻¹]
As	$0,467 \pm 0,457$	$1,267 \pm 0,021$	30 + 15	1,082
Sb	$-0,208 \pm 0,367$	$1,385 \pm 0,014$	60 + 15	0,795
Sn	$0,169 \pm 0,554$	$1,225 \pm 0,025$	300 + 15	1,357

devším pro rozborů ekologických materiálů. Meze stanovitelnosti kolem $1 \mu\text{g.l}^{-1}$ zaručují s velkou rezervou možnost použití této metody při rozbořech pitných, povrchových a odpadních vod i výluhů z odpadních materiálů, které předepisují příslušné zákony a normy. Přesnost a správnost dokumentuje řada velmi dobrých výsledků při okružních analýzách Akreditačního střediska pro hydroanalytické laboratoře.

LITERATURA

1. ČSN 75 7111 Pitná voda.
2. Nařízení vlády ČR 171/92 - ukazatele přípustného stupně znečištění vod.
3. Nařízení vlády ČR 513/92 - o podrobnostech nakládání s odpady.
4. Zprávy ASLAB, Výsledky okružních rozborů, Speciální anorganická a organická analýza 5/93, 1/94, 3/95, 10/95, 3/96.
5. Lexa J., Stulík K.: Talanta 29, 1089 (1982).
6. Bubník J.: Sklář a keramik 8, 231 (1989).
7. Sadana R. S.: Anal. Chem. 55, 304 (1983).
8. Skogerboe R. K., Grant L. C: Spektrosc. Lett. 7970, 215.
9. Eckschlager K., Horsák J., Kodejš Z.: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod.* SNTL, Praha 1980.

**J. Bubník (Crystalex Co., Laboratories, Nový Bor):
Voltammetric Determination of Small Amounts of As, Sb and Sn in Waters, Leaches and Materials with a Complex Matrix**

A very sensitive method is described for the determination of As, Sb and Sn separately, in a mixture, or in the presence of a large excess of interfering elements. This is enabled by practically selective extractive separation in the form of covalent bromides which, at the same time, transfers quantitatively As, Sb and Sn into a polarographically active form. Final procedure makes it possible to determine, in one solution, first Sb and Sn by anodic stripping voltammetry, after accumulation on a hanging drop Hg electrode at -0.60 V (against SCE), and then As by cathodic stripping voltammetry, after addition of an excess of Cu and accumulation at -0.48 V. The limits of determination are about $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Various interfering effects and their elimination are described. The method has been used for circular analyses of waste and surface waters ASLAB and determinations of the given elements in leaches of glass and waste from glass production.