

Arsen a jeho sloučeniny

Stanovení arsenu a sloučenin (jako As)

Arsen se v odpadních plynech vyskytuje ve formě oxidů (zpravidla As_2O_3) a dále ve formě arsenitanů či arseničnanů. Složitá speciace tohoto analytu vyžaduje:

- izokinetický odběr vzorků;
- odběr vzorků zahrnujících všechny fáze výskytu analytu, tzn. pevnou i kapalnou;
- poměrně složitou úpravu vzorku před analýzou.

S ohledem na chemické a fyzikální vlastnosti sloučenin arsenu je jejich stanovení poměrně obtížné. V odpadních plynech se vyskytují v rozsahu jednotek až desítek mg/m^3 a ve volném ovzduší v jednotkách až desítkách mikrogramů na metr krychlový.

Manuální metody stanovení

Pro stanovení arsenu společně s celou řadou dalších kovů byla vypracována evropská norma (ČSN EN 14385) popisující manuální metodu stanovení založenou na kombinovaném odběru vzorků odpadních plynů.

Z potrubí či komína se v určitém časovém intervalu odebere izokineticky vzorek odpadního plynu známého objemu v souladu s ustanovením EN 13284-1 (ČSN EN 13284-1). Prachové částice v odebraném vzorku plynu se zachytí na filtru. Proud plynného vzorku je dále veden sérií absorberů obsahujících absorpční roztoky, v nichž se zachytí materiál prošlý filtrem. Absorpční roztok je tvořen vodným roztokem kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Filtr, absorpční roztok a oplachové roztoky se shromažďují k analýze. Exponovaný filtr se mineralizuje v uzavřené PTFE nádobě a stejně jako exponované absorpční roztoky a oplachové roztoky se připravuje k vlastní analýze.

S ohledem na různorodost analytického vybavení evropských laboratoří a odpovídajících hodnot meze detekce lze používat celého rozsahu těchto metod od AAS přes ICP-OES až po ICP-MS. Výsledkem tohoto uspořádání je mez detekce pro celou vzorkovací trať odpovídající $5 \mu g/m^3$. Tento požadavek odpovídá mezním hodnotám $0,05 mg/m^3$ (pro sumu Cd a Tl) a $0,5 mg/m^3$ (pro sumu As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni a V). Analyzované vzorky a konečné výsledky se vyjadřují jako celková hmotnostní koncentrace pro každý určený prvek a nerozlišuje se podíl zachycený na filtru a v absorpčním roztoku.

Uvedené evropské normě odpovídá metoda zavedená US EPA *Method 29 Determination of metals emissions from stationary sources* (Code of Federal Regulations US EPA 1999).

US EPA věnuje stanovení arsenu mimořádnou pozornost, zavedla proto mimo uvedenou manuální spektroskopickou metodu ještě speciální metody. US EPA *Method 108 Determination of particulate and gaseous arsenic emissions* (Code of Federal Regulations US EPA 1999) je věnována pouze stanovení As metodou plamenové AAS s mezí detekce $10 \mu g/ml$ vzorku vzniklého spojením absorpčního roztoku pro záchyt plynných forem arsenu (demineralizovaná voda) a produktu mineralizace depozitu na filtru po izokinetickém odběru pevných forem analytu.

S ohledem na svou toxicitu jsou arsen a jeho sloučeniny rovněž předmětem celé řady metodik určených pro analýzu pracovního ovzduší.

Pro stanovení As metodou ICP byla zavedena mezinárodní norma ISO 15202 sestávající ze tří částí podrobně uvádějících postup odběru, úpravy a analýzy vzorku pracovního ovzduší pro stanovení souboru kovových prvků a metaloidů (Al, Sb, As, Ba, Be, Bi, B, Cs, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Hf, In, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, Pt, K, Rh, Se, Ag, Na, Sr, Ta, Te, Tl, Sn, Ti, W, U, V, Ty, Zn a Zr) (ISO 152002-1), (ISO 15202-2), (ISO 15202-3).

Další sérii postupů uvádí NIOSH – stanovení pomocí AAS (NIOSH method 7900 1994), (NIOSH method 7901 1994), (NIOSH method 6001 1994) a stanovení pomocí ICP (NIOSH method 7300 1994), (NIOSH method 7301 1994), (NIOSH method 7303 1994).

Instrumentální *on-line* metody stanovení

Instrumentální metody stanovení arsenu dosud nebyly vyvinuty.

Literatura

Code of Federal Regulations, Title 40, 40CFR60 *Standard of Performance for new stationary sources*, 1999.

ČSN EN 14385 *Kvalita ovzduší - Stacionární zdroje emisí – Stanovení celkových emisí As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl a V*, ČNI Praha 2004.

ISO 15202-1 *Workplace air -- Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry -- Part 1: Sampling*, ISO Geneve 2000.

ISO 15202-2 *Workplace air -- Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry -- Part 2: Sample preparation*, ISO Geneve 2001.

ISO 15202-3 *Workplace air -- Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry -- Part 3: Analysis*, ISO Geneve 2004.

NIOSH method 6001, *Arsine*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 7300, *Elements by ICP (nitric/perchloric acid ashing)*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 7301, *Elements by ICP (aqua regia ashing)*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 7303, *Elements by ICP (hot block/HCl/HNO₃ digestion)*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 7900, *Arsenic and compounds, as As (except AsH₃ and As₂O₃)*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.

NIOSH method 7901, *Arsenic trioxide, as As*, Manual of Analytical Methods (NMAM), 4. vydání 1994.