

Arsen

Obsah arsenu v zemské kůře je 1,8 mg/kg. Vysoké obsahy As jsou charakteristické pro jílové sedimenty, nejnižší obsahy As mají vyvřelé horniny. Obecně platí, že nejvyšší obsahy As jsou v sulfidech. As se v půdním prostředí vyskytuje nejčastěji ve formě arseničnanů nebo arsenitanů železa a hliníku, které jsou málo rozpustné, zvláště v kyselejších půdách. Jsou velmi silně adsorbovány hydratovanými oxidy železa a hliníku, hydroxidy, huminovými látkami, jílovými minerály, ale i kationty těžkých kovů, které se uvolňují oxidací nebo hydrolyzou.

Obě formy výskytu As jsou toxické, arsenitany jsou toxičtější. Protože jsou arseničnany chemicky podobné fosforečnanům je jejich chování v půdách analogické. Stejně jako fosforečnany jsou arseničnany vázány v půdách, a proto jsou relativně imobilní. Železo, hliník a vápník vytváří s arseničnany nerozpustné komplexy. Železo tak představuje jeden z nejvýznamnějších parametrů ovlivňujících mobilitu arseničnanů v půdách. Arsenitany jsou 4 až 10 krát více rozpustné než arseničnany. Adsorpci arsenitanů výrazně ovlivňuje pH. V anaerobních podmínkách jsou arseničnany redukovány na arsenitany, které jsou z hlediska jejich vyšší rozpustnosti snadněji vyluhovatelné.

Mobilita As je dána intenzitou sorpce v půdě a je určována zrnitostí půdy, obsahem humusu, obsahem aktivních oxidů železa a hliníku, pH a vlhkostí půdy. Celková migrační schopnost As je podobná síře. Obecně je obsah As nižší v horizontech eluviálních, vyšší v horizontech iluviálních. Někdy se hromadí v povrchových horizontech, jindy naopak ve spodních horizontech, podle toho, jestli převládá sorpce huminovými látkami nebo oxidy železa. Není-li As v půdě sorbován, zvláště v anaerobních podmínkách velmi snadno dochází k biologické methylaci As, který je uvolňován do ovzduší. Vysoký redox potenciál ovlivňuje mobilitu půdního As (redukcí As^{5+} na As^{3+}). Nejběžnější obsahy As v půdách se pohybují v rozmezí 1 – 30 mg/kg, nejvyšší obsahy byly zjištěny v hnědých půdách na kyselých a vyvřelých horninách. Nejnižší obsahy byly zjištěny v půdách na pararulách, ortorulách, granulitech a svorech.

Extrakční metody

Standardizované metody extrakce/rozkladu

ISO 20280:2007 Soil quality – Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with electrothermal or hydride-generation atomic absorption spectrometry
Norma popisuje specifickou metodiku pro stanovení As, Sb, Se v extraktu lučavky královské, který byl připraven podle ISO 11466 použitím elektrotermického nebo hydridového systému AAS.

U.S. EPA Method 3050B, 1996 Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils
Metoda popisuje rozklad pomocí $HNO_3 - H_2O_2$ pro analýzu GF –AAS nebo ICP MS.

U.S. EPA method 3051:1994 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils

Postup je vhodný pro mikrovlnný rozklad/extrakci v kyselinách pro kaly, sedimenty, půdy a oleje u následujících prvků: Al, Sb, As, B, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Ag, Na, Sr, V a Zn. Reprezentativní vzorek o hmotnosti 0,5g je extrahován v 10 ml konc. HNO_3 po dobu 10 minut při teplotě 175 °C, výkon mikrovlnného zařízení 574 W. Vzorek s kyselinou se vloží do

nádoby s fluorokarbonu, nádobka se zašroubuje a zahřívá se v mikrovlnné peci. Po ochlazení se obsah nádoby zfiltruje nebo centrifuguje. Roztok se doplní na požadovaný objem a analyzuje se vhodnou analytickou technikou (FAAS, GFAAS, ICP-AES). Rozklad v HNO_3 poskytuje informace o celkovém obsahu prvků „v kyselém extraktu“, v tomto případě rozkladu nejsou rozloženy silikáty, křemen a některé oxidy železa, které mohou vázat sledované prvky.

U.S. EPA method 3051A:1994 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils

Postup metody je shodný s metodou 3051 s tím, že se může používat rozklad/extrakce ve směsi kyselin: HNO_3 a HCl . Přídavek HCl je nutný při stanovení Cr . HCl může ovlivnit mez detekce u některých prvků. 5 g vzorku se rozkládá ve směsi kyselin (9 ml konc. HNO_3 a 3 ml konc. HCl) po dobu 10 minut v mikrovlnném zařízení. Postup je stejný jako v případě metody 3051.

Nestandardizované metody extrakce/rozkladu

Uvolnění (vyluhování) arsenu z půd a jiných pevných vzorků může být provedeno různými extrakčními postupy, např. pomocí mokré oxidace (Hasegawa et al., 1994), extrakcí rozpouštědly (Chappell et al., 1995) nebo spálením vzorku (Damkröger et al., 1997). Často se kombinuje technika spálení vzorku s následnou „mokrou“ mineralizací. Většina metod pro úpravu vzorků zahrnuje digesci vzorku, která je časově náročná a velice riziková, neboť během ní může dojít k úniku arsenu těkáním (volatizací). Digesce se obvykle provádí pomocí kyseliny sírové, dusičné, chlorovodíkové, borité, fluorovodíkové a peroxidu vodíku. Účinnost extrakce arsenu pomocí mineralizace kyselin je 74 – 110 % (Kneebone et al., 2002). Účinnost extrakce je dána heterogenitou vzorku a ztrátou arsenu během extrahování (např. těkáním). Těkání může být limitováno kyselinou sírovou, která zabraňuje těkání. Nejčastěji se kyselina sírová používá při mikrovlnné digesci.

Spalovací techniky (Mucci et al., 2003) se provádějí nejčastěji na pomoci mikrovlnných digesčních pecí nebo použitím varných desek. Vhodnější jsou mikrovlnné techniky, které zabraňují těkání arsenu během extrakce, mají nižší analytické blanky. Digesce Goessler et al., 2002) se obvykle provádí v teflonových a fluoropolymerových nádobkách, které jsou schopny snášet vysokou teplotu (až 260 °C) a tlak (až 500 psi). Roztoky po mineralizaci se nejčastěji uchovávají v polyethylenových nebo polypropylenových nádobkách. Sklo není vhodné, neboť arsen obsažený ve skle může být vyluhován a kontaminovat tak vzorek.

Extrakce celkového arsenu podle He et al. (2002)

Část usušeného vzorku je odvážena do plastové centrifugační tuby, přidá se 10 ml extrakčního činidla a vzorek se třepe. Poté se provede odstředění a čirý roztok se transferuje do 100 ml odměrné láhve. Poté se přidá 1 ml koncentrované kyseliny dusičné a 1 ml kyseliny chloristé. Směs se mineralizuje při 60 °C, přičemž objem se redukuje na 2 ml. Objem mineralizátu se upraví 4 ml 20% kyseliny chlorovodíkové. Zbývající rezidua se transferují do 30 ml polytetrafluorethylenové nádoby, přidá se 1 ml koncentrované kyseliny dusičné a chloristé a 20 kapek kyseliny fluorovodíkové, směs se umístí do autoklávu, kde se udržuje při teplotě 180 °C po dobu 8 hod. Po ochlazení se roztok umístí na varnou desku (90 °C) a odpaří se na objem 1 ml, pak se rozředí na 2 ml přídatkem 20% HCl a roztok se použije pro analýzu. Vhodná technika pro analýzu HPLC-AFS.

Extrakce celkového arsenu digescí se směsí HNO_3 – H_2SO_4 – HClO_4 (6:3:1) podle Marín et al., 2001

1 g vzorku půdy se naváží do Kjehdalovy baňky a přidá se 30 ml směsi kyselina dusičná – kyselina sírová – kyselina chloristá (6:3:1). Směs se nechá stát přes noc při pokojové teplotě, pak se zahřívá v tepeném bloku 1 hod. při 50 °C, 1 hod. při 100 °C, 1 hod. při 150 °C a 6 hod. při 200 °C. Po ochlazení se digestát transferuje do 50 ml odměrné baňky a rozředí se vodou.

Extrakce celkového arsenu pomocí směsi HNO₃ – HCl podle Marín et al., 2001

1 g půdy se naváží do Kjedalovy baňky, přidají se 3 ml koncentrované kyseliny dusičné a 10 ml kyseliny chlorovodíkové. Směs se nechá přes noc stát, při pokojové teplotě. Poté se zahřívá v tepelném bloku 1 hod. při teplotě 50 °C, 1 hod. při 100 °C a 1,5 hod. při 150 °C. Po ochlazení se digestát transferuje do 50 ml odměrné baňky a rozředí se vodou na 50 ml. Extrakce pomocí směsi kyseliny dusičné a chlorovodíkové je popsána také Mir et al., 2007.

Extrakce celkového arsenu pomocí Mg(NO₃)₂ – MgO podle Marin et al., 2002

1 g půdního vzorku se naváží do kádinky, přidají se 4 ml Mg(NO₃)₂ – MgO a směs se odpaří do sucha na varné desce při teplotě 100 °C. Kádinka se poté umístí do muflové pece a vzorek se postupným zvyšováním teploty (co hod. o 50 °C) spálí při teplotě 550 °C. Teplota 550 °C se udržuje 12 hod. Pak se kádinka ochladí, digestát se rozředí 6M HCl a přemísť se do 25 ml odměrné baňky.

Metody stanovení As

Vzorky upravené digesčními technikami (Hudson-Edwards et al., 2004) mohou být stanoveny řadou analytických technik, mezi nejdoporučovanější patří ICP – AES, ICP – MS v kombinaci s technikou generováním hydridů (HG techniky). FAAS není pro analýzu arsenu příliš citlivou technikou, objevují se v ní časté interference, detekční limit se pohybuje okolo 1 mg/l. FAAS je vhodnou technikou v případě její kombinace s HG (HG – FAAS), která zlepšuje až 1000 krát detekční limity. HG je účinnou technikou, která využívá metaloidní skupinu prvků (As, Bi, Sb, Te, Ge, Sn) pro tvorbu těkavých hydridů. Mnohem častěji se ale používá GF – AAS, při níž se chemické interference, způsobené heterogenitou matrice, minimalizují použitím vhodných modifikátorů (např. dusičnany Ni, Pd, Mg). Korekce pozadí u AAS je řešena použitím deuteriových výbojek. ICP – MS je vhodnou technikou pro analýzu arsenu, interference se vyskytují jen v případě vysokého obsahu chloru, čímž dochází k nižšímu rozlišení.

Standardizované metody stanovení

ČSN EN 15390 prosinec 2007: Charakterizace odpadů a půd – Stanovení elementárního složení metodou rentgenové fluorescence

Tato evropská norma určuje postup pro kvantitativní stanovení koncentrací hlavních a stopových prvků v homogenních pevných odpadech, půdách a půdě podobných materiálech energiově disperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrií (EDXRF) nebo vlnově disperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrií (WDXRF) s použitím kalibračních standardů s odpovídajícími maticemi. Tato evropská norma se může použít pro následující prvky: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th a U. V závislosti na prvku a použitém přístroji se mohou stanovit koncentrace mezi přibližně 0,0001 % a 100 %. Rentgenová fluorescenční spektrometrie je rychlá a spolehlivá metoda pro kvantitativní analýzu celkového obsahu určitých prvků v různých maticích. Kvalita získaných výsledků je velmi závislá na typu použitého přístroje, např. bench top nebo vysoké výkonnosti energiově disperzních nebo vlnově disperzních přístrojích. Při výběru speciálního přístroje se má vzít v úvahu několik faktorů, jako jsou analyzované matrice, stanovované prvky, požadované meze detekce a čas měření. Kvalita výsledku závisí na stanovovaném prvku a na prostředí matrice. Vzhledem k širokému rozsahu složení matic a nedostatku vhodných referenčních materiálů v případě nehomogenních matic jako jsou odpady, je obtížné všeobecně provést kalibraci s odpovídajícími maticemi referenčních materiálů.

ISO 20287 Soil quality – Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with electrothermal or hydride – generation atomic absorption spectrometry. V tisku.

ISO 22036:2008 Soil quality – Determination of trace elements in extracts of soil by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry (ICP – AES).

Metoda popisuje stanovení stopových prvků pro rozkladu nebo extrakci půd metodou ICP – AES pro 34 prvků. Metoda je použitelná pro extrakty získané použitím lučavky královské podle metodiky ISO 11466, nebo pomocí DTPA (kyseliny diethylentriamin pentaoctové) nebo po celkovém rozkladu v kyselinách podle metody ISO 14869 – 1 nebo alkalickým tavením ISO 14869 – 2.

U.S. EPA Method 6020:1994 Inductively coupled plasma – mass spectrometry

Stanovení stopových prvků ve vodách, extraktech odpadů a po rozkladu vzorků. Metoda umožňuje stanovení obsahu prvků, který je vyloužitelný v kyselém prostředí, případně mohou být analyzovány celkové obsahy prvků při použití metody extrakce 3051. Metoda je vhodná pro stanovení 66 prvků.

U.S. EPA 7010 (SW-846) Stanovení As metodou atomové absorpční spektrometrie s grafitovým atomizérem (GFAA)

Půdní vzorky připravené podle SW 846 Metody 3050 B jsou analyzovány metodou GFAA. Detekční limit je závislý na použitém typu přístroje a mění se také podle typu vzorku. Lze ho upravit ředěním.

U.S. EPA 7061 Stanovení arsenu metodou atomové absorpční spektrometrie

Technika je vhodná pro stanovení arsenu v půdách, odpadech a podzemních vodách. Metoda je vhodná pouze pro matrice bez vysokých obsahů Cr, Cu, Hg, Ni, Ag, Co a Mo po přípravě vzorku digescí s $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Arsen v digestátu je redukován na trivalentní formu s SnCl_2 . As(III) je poté měněn na těkavý hydrid užitím vodíku a je veden do plamene argon – vodík. Při zpracování vzorku je nutné zabránit ztrátě těkáním. Při stanovení arsenu interferují vysoké koncentrace chromu, mědi, niklu, stříbra, kobaltu a molybdenu. Instrumentace: atomový absorpční spektrometr s arsenovou výbojkou s dutou elektrodou nebo s bez – elektrodovou výbojkou. Vlnová délka 193,7 nm, rozsah 2 – 20 $\mu\text{g/l}$, mez detekce 0,002 mg/l .

U.S. EPA 7060 Stanovení arsenu pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací. Nahrazena v roce 2008 metodou EPA 5021.

Technika je vhodná pro půdy, odpady a podzemní vody. Organická forma arsenu ve vzorku je přeměněna na anorganickou, obvykle digescí. Během úpravy vzorku je nutné dávat pozor na ztráty, které vznikají volatizací. Instrumentace: atomový absorpční spektrometr s arsenovou výbojkou s dutou katodou nebo bezelektrodová výbojka, rozsah metody 5 – 100 $\mu\text{g/l}$, mez detekce 1 $\mu\text{g/l}$.

U.S. EPA method 200.7 Metals by inductively coupled plasma (ICP) atomic absorption spectrometry (AES)

Stanovení kovů a stopových prvků ve vodách o odpadech pomocí ICP – AES. Metoda popisuje postup kalibrace, vnitřní kontrolu kvality stanovení (slepá zkouška – duplikát – spikování a kontrolní vzorek).

U.S. EPA method 6200:2005 Field portable X-ray fluorescence spektrometry

Přenosný RTG – fluorescenční spektrometr umožňuje nedestruktivní stanovení 26 prvků v půdách. Metoda optimalizuje podmínky pro stanovení ex situ a in situ v laboratoři po homogenizaci a prosátí vzorku.

Nestandardizované metody stanovení

Metody kombinované

Stanovení arsenu pomocí HPLC – ICP – MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou ve spojení s vysoce účinnou kapalinovou chromatografií) podle Pongratz, 1998

Pro stanovení arseničnanů, arsenitanů, monomethylarsenové kyseliny (MMAA), dimethylarsenové kyseliny (DMAA), arsenocholinu (AsC) a arsenobetainu (AsB) je využívána technika ICP – MS. Pro zavedení vzorku do ICP – MS je využíván Meinhardův rozprašovač ve spojení se Scottovou sprejovou komorou, která je vychlazená na 4 °C. Chromatografická separace je prováděna na DIONEX DX 500 kolonách HPLC. Jako mobilní fáze pro chromatografii byla použita vysoce čistá deionizovaná voda a 30mM fosfátový pufr.

Půdní vzorky se umístí do válce, který je plynotěsně uzavřen. Inkubace probíhá za aerobních podmínek, ventilace se provádí pomocí vzduchu z okolí. Vycházející vzduch prochází filtry z aktivovaného uhlíku, pro zachycení těkavých komponent obsahujících arsen. Čas inkubace se pohybuje okolo jednoho týdne. Na konci experimentu se odebere 5 g půdy, přidá se 25 ml destilované vody a směs se třepe 2 hod., poté se extrakt filtruje přes 0,45 µm filtr.

Pro stanovení jednotlivých forem arsenu byla rychlost průtoku peristaltické pumpy v ICP – MS nastavena na 1,5 ml/min. Připojení HPLC k ICP – MS je provedeno pomocí 30 cm PTFE kapiláry s průměrem 0,25 mm u výstupu kolony ke vstupu do Meinhardova rozprašovače. Postup eluce forem arsenu byl následující: arsenitany, DMAA, AsB, MMAA, AsC a arseničnany. Všechny formy byly separovány během 10 min. Retenční časy pro jednotlivé formy jsou následující 1,1 min. (arseničnany), 1,8 min. (DMAA), 2,6 min. (AsB), 3,8 min (MMAA), 4,5 min. (AsC) a 9,4 min. (arsenitany). Detekční limity jsou pro všechny formy v pikogramech, pouze pro arsenitany je detekční limit vyšší, což je důsledek velkého retenčního času.

Stanovení arsenu a selenu v půdních extraktech pomocí IC – ICP – MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou ve spojení s iontovou chromatografií) podle Vassileva et al., (2001)

Iontová chromatografie (IC) je atraktivní technikou pro speciaci prvků, která umožňuje separovat anorganické a organické formy stejně jako volné ionty. Všeobecně IC nevyžaduje vysoké koncentrace organických rozpouštědel. Koncentrace rozpouštědel se obvykle pohybují do 5 %. IC využívá nízkých koncentrací pufrů, které redukují efekty matrice a problémy spojené s depozicí solí na měřicím zařízení. Proto tedy kombinace IC s ICP – MS (IC – ICP – MS) poskytuje vysoké rozlišení a stanovení jednotlivých forem arsenu.

Extrakce As z půdních vzorků: 5 g půdy se vloží do 100 ml polyethylenové nádoby, přidá se 50 ml extrakčního roztoku (0,3M octan amonný (pH = 4,6), 0,3M šřavelan amonný (pH = 3), 0,3M hydrogenuhličitan sodný (pH = 8) a 0,3M uhličitan sodný (pH = 11) a destilovaná voda. Extrakce probíhala mícháním při pokojové teplotě, po dobu 4 hod. Poté se vzorek zfiltruje přes 0,45 µm filtr a extrakty se bezprostředně poté ihned analyzují IC – ICP – MS. Během měření nejsou pozorovány interference ⁴⁰Ar, ³⁵Cl a ⁷⁵As. Procedura vykazuje snadnou opakovatelnost a přesnost. Detekční limity pro arsen jsou 0,4 – 0,8 µg/l.

Stanovení arsenu pomocí HPLC (vysoce účinné kapalinové chromatografie) spojené s HG – AFS (atomová fluorescenční spektrometrie s generováním těkavých hydridů) podle Vergara Gallardo et al., (2001)

HPLC umožňuje dokonalou separaci jednotlivých forem arsenu, ve spojení s HG – AFS, je zaručeno spolehlivé kvantitativní stanovení. Analytická metoda využívá iontově-výměnnou kapalnou chromatografii spojenou online s atomovou fluorescenční spektrometrií prostřednictvím hydridové generace. Tato technika byla využita pro stanovení arsenu v extraktech kyseliny orthofosforečné připravených pomocí mikrovlnného záření. Pro extrakci se použije 0,15 – 0,30 g na vzduchu usušeného vzorku půdy, který se umístí do digescí tuby s 25 nebo 50 ml extrakčního roztoku a směs se

ozařuje 40 W po dobu 20 min. Poté se směs ochladí a propláchne se vodou do centrifugační tuby. Směs se centrifuguje 20 min. při 3400 rpm, supernatant se rozředí v 50 až 100 ml odměrné baňce a filtruje se přes 0,2 µm filtr před chromatografickou analýzou. Sekundární rozředění extraktu před analýzou se provede 10 – 50 krát.

100 µl vzorku se injektuje do HPLC systému. Eluce se provádí gradientovým programem za použití dvou pufrů – amonno-fosfátového o koncentraci 5mM, pH = 4,7 (roztok A) a o koncentraci 30mM, pH = 8 (roztok B). Rozpouštědlo A se pumpuje v rozmezí 0 až 4,1 min., rozpouštědlo B poté v intervalu 4,1 až 10,1 min. poté se pumpuje rozpouštědlo A od 10,1 do 20 min. pro vytvoření rovnováhy v koloně před následující analýzou. Do eluentu jsou kontinuálně přidány roztoky HCl a NaBH₄ peristaltickou pumpou pro vytvoření hydridů arsenu, které jsou následně čištěny v separátoru plyn-kapalina. Jako plyn se využívá argon. V těchto podmínkách dochází k eluci: As(III), DMAA, MMAA, As(V) s retenčními časy 2,9; 5,9; 8,7; 12,8 min. Retenční časy mohou být silně ovlivněny vysokými koncentracemi kyseliny ortofosforečné. Kyselina ortofosforečná je „měkkým“ extrahovadlem v nízkých koncentracích (0,2; 1, 3 mol/l). Účinnost extrakce pro půdní vzorky ortofosforečné kyseliny pro jednotlivé formy arsenu je závislá na povaze analyzovaného materiálu, pro půdy dosahuje cca 62 %. Stanovení arsenu pomocí HPLC spojené s AFS je popsáno i v dalších metodách, např. He et al. (2002) včetně možnosti využití i jiných extrakčních procedur.

Stanovení arsenu pomocí laserové ablační hmotnostní spektrometrie (LAMS) podle Beccaglia et al., 2006

Laserová štěpicí spektroskopie (LIBS) je často využívána pro detekci kovů v půdách. Minimální detekční limit pro metodu je silně závislý na emisním koeficientu analyzovaného prvku. Minimální detekční limit je také funkcí dalších proměnných jako jsou teplota plasmy, vlhkost půdy a velikost zrn. Detekční limity (Koskelo et al., 1994) pro arsen se pohybují okolo 705 ppm (0,0705 mg/kg). Hlavní výhodou laserové ablace je jednoduchost, rychlá příprava vzorků a potenciální užití in situ jako detekční metody. Hlavní nevýhodou je závislost signálu užitého pro detekci na vlastnostech matrice. Změny ve složení (prvku) ovlivňují absorpční proces, a také množství hmoty, která je odstraněna pulsem laseru. Z tohoto důvodu je výběr matrice důležitý pro analýzu. Výše zmíněný problém může být překonán pomocí interní standardní metody. Navíc, ablační proces je spojen s elementární frakcionací, např. analytický signál nereprezentuje přímo složení vzorku v důsledku nestechiometrické ablace. Brinckerhoff vyvinul LA – TOF – MS spektrometr (laserová ablační metoda spojená s hmotnostní spektrometrií s průletovým analyzátozem).

Stanovení arsenu v této technice je založeno na laserové ablací pevného vzorku a kvadrupólové hmotnostní analýze, označované také jako LAMS – laserová ablační hmotnostní spektrometrie. Problémy s matricí vzorku jsou řešeny pomocí včlenění zinku do půdní matrice (do vzorku) a použitím zinku jako standardu. LAMS se skládá z laseru, vakuové komory, kvadrupólového hmotnostního spektrometru, kontrolní elektroniky a řídicí jednotky (počítač). Laser je typu Nd – YAG (nejpoužívanější pevnolátkový laser, aktivním materiálem je ytrium aluminium granátu – dopovaný ionty neodymu Nd³⁺). Laserový svazek je zaostřen na cílený povrch pomocí 7,5 cm čočky. Vzorky stlačené do peletek jsou připevněny k ablačnímu disku, jehož pozice je řízena motorizovanou jednotkou. Celý systém je umístěn ve vakuové komoře při tlaku 10⁻⁶ Torr. Osa hmotnostního kvadrupólového spektrometru je nastavena na detekci ablatovaného materiálu. Kvadrupólový spektrometr je ve vzdálenosti 30 cm od ablačního bodu po sběrač (skimmer) s 2 mm otvorem. Tento rozdíl od ablačního bodu a sběrače je nastaven za účelem redukce obrovského množství částic produkovaných v ablačním vstupu do kvadrupólového spektrometru. Atomy jsou ionizovány dopadem energie o hodnotě 70 eV.

Vzorek byl připraven ve formě peletek za použití zinkového prášku, uhličitanu vápenatého, zásobního roztoku arsenu a půdy. Peletky byly připraveny smícháním všech komponent, které jsou následně rozemlety a vylisovány, při dvou tlacích 36 kpsi (10 min.) a 54 kpsi (5 min.). Laserová ablace půdních vzorků je komplexním procesem, který je závislý na laserových parametrech (délka pulsu, intenzita a profil svazku), a také na fyzikálně-chemických vlastnostech různých komponent ve vzorku (absorpční vlastnosti, struktura, homogenita a orientace povrchu).

Metody atomové spektrometrie

Stanovení anorganického arsenu (As(III)+As(V) a celkového arsenu) v půdách pomocí atomové fluorescenční spektrometrie s generováním hybridů (HG – AFS) podle Barra et al., (2000)

Tato metodika popisuje využití nenáročných mikrovlnných destilačních procedur pro kvantitativní stanovení anorganického arsenu v půdách atomovou fluorescenční spektrometrií (AFS). Podstatou techniky je redukce As(V) na As(III) jodidem draselným, anorganický arsen je poté destilován jako AsCl_3 . Po hybridizaci NaBH_4 v HCl médiu je arsen stanoven atomovou fluorescenční spektrometrií. Mikrovlnné záření zlepšuje digesce kyseliny a suchou mineralizaci, navíc je alternativou pro přípravu vzorků pro analýzu atomovou spektrometrií. Mikrovlnné metody jsou méně časově náročné než tradiční a redukuje digesční krok z několika hodin na pár minut. Pro vytvoření hybridů byl použit segmentovaný systém toku páry vybavený separátorem plyn – kapalina. Měření arsenové fluorescence se uskutečňuje při rezonanční vlnové délce 197,3 nm za použití fluorescenčního detektoru (např. Excalibur PS Analytical Mo. 10033). Měřicí systém je vybaven katodovou lampou (výbojkou pro excitaci As) a vodíkovým plamenem. Destilační aparatura se skládá z polytetrafluorethylenové (PFTE) nádoby o objemu 120 ml, tloušťka 10 mm a z 60 ml sběrné láhve pro separaci arsenu ve formě AsCl_3 po následující mikrovlnnou proceduru. Generace a destilace AsCl_3 se uskutečňuje v PFTE nádobce. Pro rozklad je používána mikrovlnná pec (trouba) o výkonu 700 W.

Mikrovlnná destilace anorganického arsenu jako AsCl_3 – je prováděna z navážky 0,25 g půdy, která je umístěna do PFTE nádoby. Ke vzorku se přidá 35 ml 10M HCl a 5 ml 30% KI. Nádobka se poté uzavře a umístí se do mikrovlnné trouby (pece). Zároveň se vzorkem se do pece umístí 50 ml vody. Vzorek se ozařuje maximálně 700 W po dobu 6 min., poté následuje 2 min. ozáření a 1 min. přestávka, 2 min. ozáření a 1 min. přestávka, 1 min. ozáření a 1 min. přestávka. V každém kroku programu se nahradí 50 ml vody novou chladnou vodou. Tímto procesem dojde k vydestilování arsenu ze vzorku do HCl – vznikne AsCl_3 , který je následně hydrolyzován v nádobě s 10 ml vody a 5 ml 25% (w/v) roztoku $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Konečný objem roztoku se upraví vodou na 100 ml. Mikrovlnná destilace pro stanovení celkového arsenu: 0,20 g půdy se naváží do PFTE nádoby, přidají se 3 ml směsi HCl:HNO₃ (3:1), vše se dobře promíchá. Nádobka se uzavře a vloží se do mikrovlnné trouby, vzorek se ozařuje 50% (350 W) výkonem po dobu 3 min., po tomto se vzorek ochladí na pokojovou teplotu a otevře se. Přidají se 2 ml směsi HCl:HNO₃ (3:1) vzorek se ozáří 70% výkonem po dobu 3 min. Poté se vzorek ochladí, přidá se 1 ml 30% H₂O₂ a provede se třetí digesce 70% výkonem po dobu 3 min., poté se vzorek ochladí na pokojovou teplotu a doplní se na konečný objem (50 ml) vodou.

Stanovení arsenu AFS: provede se generace AsH_3 z digestovaných vzorků. Po digesci, alikvotu (0,5 – 1 ml) se rozředí s 1,25% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 1 % KI a 2M HCl, tento roztok byl kontinuálně vstříkovan rychlostí 6 ml/min. a míchán byl s redukcujícím roztokem (NaBH_4 , 3% v 0,5% NaOH) o rychlosti 1,3 ml/min. Vznikající AsH_3 byl transferován pomocí argonu (400 ml/min.) do spektrometru. Fluorescenční měření bylo interpolováno kalibračními liniemi As(III) standardů. Destilace je ovlivněna koncentrací kyseliny chlorovodíkové, která ovlivňuje redukci As(V) na As(III). Redukční reakce pro kompletní průběh vyžaduje vyšší koncentrace kyseliny chlorovodíkové.

Stanovení arsenu a antimonu pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS s elektrotermickou atomizací, GFAAS, ETAAS) podle López-García et al., 1997

Úprava vzorků na kaše (Epstein et al., 1989) je zvláště vhodná pro elementární analýzu půd a sedimentů. Vzorky půdy se rozemelou na jemný prášek. 10 – 200 mg půdy se odváží do plastové kádinky a přidá se 50 ml roztoku obsahujícího otestované množství kyseliny fluorovodíkové. Suspenze se 15 min. míchá magnetickou míchačkou, poté se přidá 0,5 g hydrogenuhličitanu sodného. Ze vzorku se odebere 10 μl alikvotu, který se manuálně injektuje do grafitové píčky a provede se zahřátí. Kalibrace pro arsen se provede pomocí vodných standardů arsenu o koncentraci 5 – 100 μl . Při analýze se nesmí používat velká množství koncentrované kyseliny fluorovodíkové – hrozí nebezpečí požáru.

Pro vzorky obsahující velké množství křemíku se používá 5 až 40% kyselina fluorovodíková. Experimenty prokázaly, že je nezbytný chemický modifikátor, který se přidá ke kyselině fluorovodíkové. Přídavek 0,1% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ do suspenze je vhodný pro získání časových absorbančních

profilů. Vhodnou atomizační teplotou pro arsen je teplota 2300 °C, vyšší teploty způsobují zvýšení hodnot pozadí. Zahřátí vzorku v přítomnosti velké koncentrace kyseliny fluorovodíkové přispívá k anomálním výsledkům, z tohoto důvodu je možné přidávat místo kyseliny fluorovodíkové fluorid sodný a malé množství kyseliny dusičné do suspenze. Fluorid sodný je ovšem u některých vzorků slabým extrakčním činidlem, zvláště u vzorků, které obsahují velká množství křemene (křemíku), proto se jako vhodnější jeví použití kyseliny fluorovodíkové. Suspenze musí mít pH blízké k neutrálnímu před jejím zavedením do elektrotermálního atomizéru se, proto musí upravit pH pomocí hydrogenuhličitanu sodného. Zahřátí se provádí rychle, bez pyrolýzního kroku pro zamezení interferencí křemíku, a také pro redukci vlivů pozadí.

Stanovení As(III) a As(V) v půdách pomocí atomové fluorescenční spektrometrie s generováním hybridů s proudovou kontinuální injektáží (FI – HG – AFS) podle Shi et al., 2003

Atomová fluorescenční spektrometrie s generováním hybridů patří mezi prestižní metody pro stanovení jednotlivých forem arsenu. HG – AFS vykazuje vysokou účinnost, nízkou spotřebu vzorku, malou spotřebu chemikálií, zlepšenou toleranci k interferencím a rychlou determinaci. HG – AFS (Vilano et al., 2000; Vanelder et al., 1997) je široce využívána v analýze arsenu, díky online spojení s FI (kontinuální injektáží) a zkoncentrováním vzorku snadno překoná nedostatky, které se vyskytují při diskontinuálním provozu. FI – HG – AFS je založena na pH – selektivním stanovení As(III) a online redukci As(V) L-cysteinem.

Největší extrakční účinnost byla získána pro koncentraci 0,6M KH_2PO_4 a NaOH. Vyšší koncentrace HCl, NaOH způsobují zvýšení efektu matrice – As(III) se mění na As(V) při vyšších hodnotách pH. Jako nejvhodnější čas extrakce pro roztoky NaOH, HCl je doba 3 hod. Extrakční účinnost NaOH se zvyšuje, maximum dosahuje v čase 4 hod. Po extrakci, se zbytky půdy usuší na vzduchu a poté se provede jejich digesce pro stanovení celkového obsahu arsenu. 0,25 g vzorku se umístí do 25 ml testovací tuby, přidá se 10 ml lučavky královské a roztok se zahřívá ve vroucí vodní lázni po dobu 1 hod. Roztok se poté ochladí a rozředí se na objem 25 ml destilovanou vodou. Roztok se může nechat odstát přes noc, a poté se může stanovit celkový obsah arsenu pomocí FI – HG – AFS.

Stanovení As(III) a celkového arsenu: 5 ml extraktu se odpipetuje do 10 ml tuby a přidají 2 ml 0,5M kyseliny citronové. Roztok se upraví se destilovanou vodou na objem 10 ml. Celkový arsen se poté stanoví FI – HG – AFS online redukcí As(V) s L-cysteinem. Jako redukční agent se použije 0,1M kyselina citronová. Časový krok pro stanovení As (III) je 5 s. Celkový obsah As(V) je vypočten na základě odečtení As(III) z obsahu celkového arsenu.

Stanovení arsenu pomocí atomové absorpční spektrometrie s generováním těkavých hydridů (HG-AAS) podle Dahal et al., 2008

0,5 g vzorku půdy vysušené při 105 °C se umístí do teflonové nádoby a přidá se 5 ml kyseliny dusičné (65%), 1 ml peroxidu vodíku (30%) a směs se digestuje mikrovlnným rozkladem. Po ukončení digesce se směs přemísť do 100 ml odměrné baňky a přidá se 100 ml redestilované vody a provede se filtrace. Z filtrátu se odebere 1 ml, přidá se 1 ml HF (37%) a 1 ml 5% KI a 1 ml roztoku kyseliny askorbové (1:1), směs se promíchá a nechá se stát přes noc. Poté se provede stanovení celkového arsenu pomocí HG – AAS.

Metody molekulové spektrometrie

Stanovení arsenu pomocí arsenomolybdenové modři podle Marczenko, 1986

Arsen je separován oxidací na As(V), například odpařením do sucha s kyselinou dusičnou. Po úpravě se přidá molybdenanové činidlo, při této reakci vzniká kyselina molybdoarsenová, která je poté redukována na arsenomolybdenovou modř. Poté je měřena absorbance, buď ve vodném roztoku nebo po extrakci do organického rozpouštědla obsahujícího kyslík. Ve výše uvedené reakci nedochází k úplné redukci iontů molybdenu, proto je nutné přidat látky typu hydrazin, chlorid cínatý a kyselinu askorbovou. Tyto sloučeniny zajistí dokonalou redukci. V případě použití hydrazinu je nutné, aby reakce proběhla v horkém prostředí. Nejvhodnějším rozpouštědlem pro extrakci arsenomolybdenové

modři je butylalkohol (může být ve formě n-butylakohol, isobutylalkohol), dále je možné použít ether, octan ethylnatý, pentylalkohol. Molární absorptivita arsenomolybdenové modři v butanolu je $2,5 \times 10^4$ při $\lambda = 730$ nm. Molární absorptivita komplexu závisí na redukujícím agentu a na použitém rozpouštědlu. Arsen může být extrahován alternativně jako molybdoarsenová kyselina a redukující agent může být organická fáze.

Vzorek se odpaří do sucha při teplotě 130 °C s kyselinou dusičnou nebo sírovou (nutné je aby roztok obsahoval halidy). K ochlazenému roztoku se přidá 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové bez arsenu a 2 kapky 1% roztoku KI. Směs ponecháme stát 5 min., poté ji umístíme do separační nádoby a přidáme 3 x 5 ml benzenu a 2 x 5 ml vody. Stanovení se provede přidáním 2 ml koncentrované kyseliny dusičné, směs promícháme, odpaříme do sucha. Poté přidáme 25 ml roztoku molybdenanu, promícháme a umístíme do vodní lázně (vroucí) na 10 min. Po ochlazení umístíme do děličky a přidáme dvě dávky (10 ml) butylalkoholu. Vzniklý extrakt doplníme na objem 25 ml vodou a měříme $\lambda = 730$ nm.

Stanovení arsenu pomocí Ag-DDTC (diethyldithiokarbamat stříbrný) podle Marczenko, 1986.

Ag-DDTC reaguje s arsenem v roztoku pyridinu za vzniku intenzivního barevného červeno-fialového komplexu. Molární absorptivita barevného produktu je $1,4 \times 10^4$ při $\lambda = 535$ nm. Sekvenční spektrofotometrické stanovení As(III) a As(V) je možné s použitím hydroxidu sodného. Při pH = 6 je As(-III) vytvářen z As(III) a po acidifikaci AsH_3 je vytvářen z As(V). V reakci interferuje H_2S , který je separován na skelnou vatu impregnovanou octanem olovnatým. Během extrakce AsCl_3 , zůstává ve vodné fázi antimon, pokud je množství antimonu rovno arsenu, nedochází k interferenci. Místo roztoku pyridinu, je možné použít 1-efedrin nebo ethanolamin.

Literatura

- Damkröger G., Grote M., Janben E., 1997. *Fresenius J.Anal.Chem.*357, 817.
- Davidson C.M., Urquhart G.J., Ajmone-Marsan, Biasioli M., Duarte A.C., Diaz-Barrientos E., 2006.
- Goessler W., Kuehnelt D., 2002 in: *Environmental Chemistry of Arsenic*, Frankenberger W.T. (ed.) Marcel Dekker, New York, USA, 27 p.
- Hasegawa H., Sohrin Y., Matsui M., Hojo M., Kawashima M., 1994. *Anal.Chem.* 66, 3247.
- He B., Fang Y., Jiang G., Ni Z., 2002. Optimization of the extraction for the determination of arsenic species in plant materials by high-performance liquid chromatography coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 57, 1705-1711 pp.
- Hudson-Edwards K.A., Houghton S.L., Sborn A., 2004. Extraction and analysis of arsenic in soil and sediments, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 23, No. 10-11, 745-752 pp.
- Kneebone P.E., O'Day P.A., Jones N., Hering J.G., 2002. *Environ. Sci. Technik.* 36,381 pp.
- López-García I., Sánchez-Merlos M. and Henández-Córdoba M., 1999. Slurry sampling for the rapid determination of kobalt, nickel and copper in soils and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta* 130, 295-300 pp.
- Marín A., López-Gonzálves A., Barbar C., 2001. Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound. Application to heavy metal study in mud and soils, *Analytica Chimica Acta* 442, 305-318 pp.
- Wenzel W.W., Kirchbaumer N., Prohaska T., Stingeder G., Lombi E., Adriano D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure, *Analytica Chimica Acta* 436, 309-323 pp.
- Yang L. and Donahoe R.J., 2007. The form, distribution and mobility of arsenic in soils contaminated by arsenic trioxide at sites in southeast USA, *Applied Geochemistry* 22 (2), 320-341 pp.