# LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

## ŠPECIÁCIA CHRÓMU A ANORGANICKÝCH FORIEM ARZÉNU VO VODÁCH S VYUŽITÍM EXTRAKCIE TUHOU FÁZOU A ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE

**MÁRIA ŽEMBERYOVÁ[a], OĽGA CHROMÁ[a], ADRIANA SHEARMAN[b] a INGRID HAGAROVÁ[a]**

[a] *Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie, Mlynská dolina, CH-2, 842 15 Bratislava,* [b] *Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábrežie arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, Slovenská republika*
*zemberyova@fns.uniba.sk*

Došlo 1.3.06, prijaté 31.8.06.

Kľúčové slová: špeciácia, chróm, arzén, SPE, voda, atómová absorpčná spektrometria

## Úvod

Stupeň toxicity niektorých prvkov závisí od chemických foriem, v ktorých sa prvok nachádza. Ku prvkom, u ktorých toxicita súvisí s jeho oxidačným stupňom, patrí aj chróm a arzén. V trojmocnej forme je chróm biogénny prvok, zatiaľ čo chróm šesťmocný je toxický[1]. Rozlíšenie jednotlivých foriem arzénu je tiež veľmi dôležité, pretože anorganické špécie arzénu sú toxickejšie než organické formy, a toxicita trojmocného arzénu je vyššia než u formy päťmocnej[2,3].

Trendom v oblasti techník zaoberajúcich sa prekoncentráciou a špeciáciou chrómu a arzénu pred ich stanovením technikami AAS, je extrakcia tuhou fázou (SPE – solid phase extraction) a príprava nových sorbentov pre použitie na túto extrakciu.

Materiál, z ktorého je tuhý sorbent vyrobený, môže byť anorganický ($SiO_2$, $TiO_2$, $Al_2O_3$, $ZrO_2$, $Mg(NO_3)_2$), alebo organický (polystyrén-divinylbenzén, aktívne uhlie, C18, celulóza, mikrokryštalický naftalén, rôzne polyméry ako napr. polyakrylátové, polyuretánové, polyetylénové, polyamidové, polystyrénové)[4–6].

Iónovýmenné a chelatačné náplne sú dve najdôležitejšie skupiny materiálov používaných na extrakciu tuhou fázou. Chelatačné tuhé fázy sú zaujímavé svojou vysokou selektivitou. Príslušné chelatačné činidlá môžu byť chemicky naviazané, alebo inak imobilizované na nosných matriciach, poskytujúc tak komplexačnú alebo chelatačnú matricu[7].

Väčšina prác sa zaoberá Cr(VI), ktorý sa vyskytuje vo forme aniónu, nakoľko Cr(III) je značne inertný. Jednoduchú, citlivú a finančne nenáročnú metódu špeciácie Cr s využitím polyuretánovej peny opísali Anthemidis a spol[8]. Často sa používajú aniónovýmenné alebo katiónovýmenné sorbenty. Cr(VI) sa vo forme aniónu zachytáva na anexe. Medzi najčastejšie používané sorbenty patria DEAE-Sephadex A-25 (cit.[9]), Bio-Rad 1-X4 (cit.[10]), Amberlite La-2 (cit.[11]), Chelex 100 a Lewatit TP 207 (cit.[12]).

Rôznorodosť materiálov umožňuje zakoncentrovanie ako Cr (III), tak aj Cr(VI)[13,14].

Amónium pyrolidín ditiokarbamát (APDC) je známe chelatačné činidlo, ktoré bolo využité na extrakciu a separáciu Cr (III) a Cr(VI) (cit.[15,16]). Prekoncentráciu a špeciáciu obidvoch foriem Cr uvádzajú vo svojej práci Adriá-Cerezo a spol.[17], ktorí použili kolónky Lichrolut.

Prekoncentráciu a špeciáciu anorganických a organických foriem arzénu na tuhých sorbentoch rôznych druhov uskutočnili Chunhai Yu a spol[6]. Úspešne sa v praxi využili cenovo nenáročné extrakcie tuhou fázou na reverzne fázovej náplni C18 a na silnom aniónovýmennom sorbente QMA (cit.[18]). Aniónovýmenné materiály separujú As(V) a As(III) z roztoku tak, že As(V) sa sorbuje a As(III) prechádza cez kolónku bez retencie. Prehľadný článok venovaný špeciácii As v rôznych matriciach opísal Burguera[19].

Cieľom predkladanej práce je špeciácia chrómu a anorganických foriem arzénu použitím kolónky Lichrolut obsahujúcej silný anex SAX (trimetylaminopropylchlorid) 500 mg, ktorý umožňuje špeciáciu Cr(III) a Cr (VI), a skoncentrovanie Cr(VI), a tiež špeciáciu anorganických foriem arzénu As(III) a As(V) vo vzorkách vôd.

Na stanovenie arzénu metódou AAS bola použitá technika generovania hydridov (HGAAS) a na stanovenie chrómu technika plameňovej atomizácie AAS.

## Experimentálna časť

### Použité prístroje a zariadenia

Na stanovenie chrómu bol použitý atómový absorpčný spektrometer Solaar 939 (Ati Unicam) s plameňovou atomizáciou s deutériovým korektorom pozadia. Ako zdroj žiarenia bola použitá výbojka s dutou katódou, napájací prúd výbojky 12 mA, vlnová dĺžka 357,8 nm, šírka štrbiny 0,2 nm, plameň zmes acetylén – vzduch.

Na stanovenie arzénu bol použitý ten istý atómový

absorpčný spektrometer v spojení s generátorom hydridov VP s kontinuálnym prívodom vzorky. Ako zdroj žiarenia bola použitá výbojka s dutou katódou, napájací prúd výbojky 12 mA, vlnová dĺžka 193,7 nm, šírka štrbiny 0,5 nm, rýchlosť nasávania vzorky 2,5 ml $min^{-1}$, prietok argónu 150 ml $min^{-1}$, čas stabilizácie signálu 40 s. Nosným roztokom bola 10% HCl a pre tvorbu hydridu bol použitý 1% $NaBH_4$ v 1% NaOH.

Ďalej boli použité analytické váhy Sartorius 1702 (SRN), pH meter Radelkis (Budapešť, Maďarsko), zariadenie používané na extrakciu tuhou fázou (Merck, SRN) a kolónky Lichrolut SAX obsahujúce 500 mg trimetylaminopropylchloridu (Merck, SRN).

### Chemikálie, roztoky a vzorky

Všetky použité chemikálie boli čistoty p.a. Koncentrovaná kyselina chlorovodíková, koncentrovaná kyselina dusičná, tetrahydroboritan sodný, dichroman draselný, dusičnan chromitý, kyselina arzeničná s koncentráciou As 1000 mg $l^{-1}$ (Merck, SRN); hydroxid sodný, jodid draselný, kyselina askorbová, chlorid vápenatý, chlorid sodný, chlorid draselný, chlorid amónny, síran horečnatý, hydrogénfosforečnan amónny, TRIS (trishydroxymetylaminometán) $NH_2C(CH_2OH)_3$ (Lachema Brno, ČR); metylalkohol (Slavus, SR); oxid arzenitý (UCB, Belgicko); deionizovaná voda (Water Pro PS, Labconco, USA).

Na prípravu modelovej riečnej vody bolo navážených 0,2942 g $CaCl_2 . 2 H_2O$; 0,2160 g NaCl; 0,0862 g $MgSO_4 . 7 H_2O$; 0,0097 g KCl a 0,0073 g $(NH_4)_2HPO_4$. Zložky boli rozpustené v deionizovanej vode a po rozpustení bol objem doplnený na 1000 ml deionizovanou vodou.

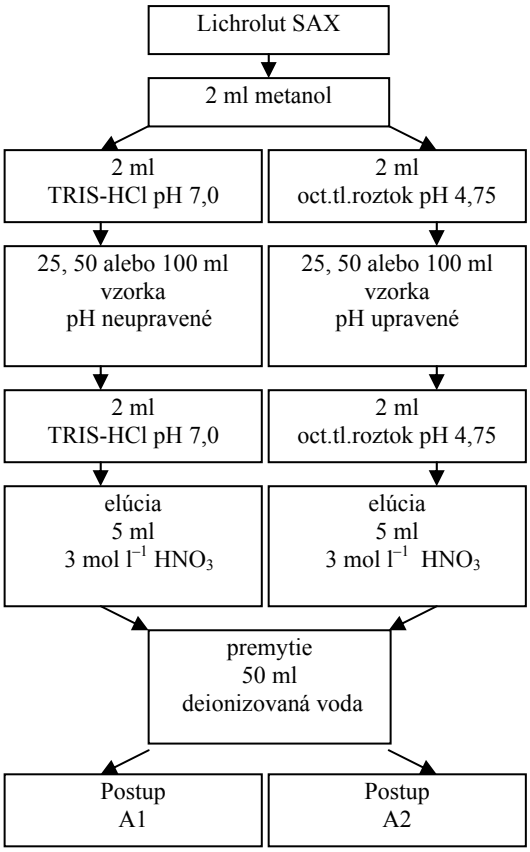
Kalibračné roztoky Cr(VI) (1–4 mg $l^{-1}$) boli pripravené riedením zásobného roztoku $K_2Cr_2O_7$ s koncentráciou Cr(VI) 1000 mg $l^{-1}$ v 1% $HNO_3$. Roztoky Cr(III) boli pripravené zo zásobného roztoku $Cr(NO_3)_3$ s koncentráciou Cr(III) 1000 mg $l^{-1}$ v 1% $HNO_3$. Ako elučné roztoky boli použité: $HNO_3$ s rôznymi koncentráciami (1; 2; 3; 4 a 5 mol $l^{-1}$) a roztok 0,5 mol $l^{-1}$ NaCl. Roztok TRIS-HCl s pH 7 obsahoval ekvimolárny podiel zložiek s koncentráciami 0,05 mol $l^{-1}$. Bol použitý roztok octanového tlmivého roztoku s pH 4,75.

Kalibračné roztoky As(V) (1–20 μg $l^{-1}$) boli pripravené riedením zásobného roztoku As(V) s koncentráciou 1000 mg $l^{-1}$ v deionizovanej vode. Zásobný roztok As(III) s koncentráciou 1000 mg $l^{-1}$ bol pripravený z $As_2O_3$ rozpustením 0,1320 g $As_2O_3$ v 2 ml 1 mol $l^{-1}$ NaOH. Po rozpustení bolo pridaných 5 ml 0,5 mol $l^{-1}$ HCl a objem bol doplnený do 100 ml deionizovanou vodou. Na získanie elučných kriviek boli použité modelové roztoky As(V) s koncentráciou 8 μg $l^{-1}$ a roztoky $HNO_3$ s koncentráciami 1–7 mol $l^{-1}$.

Na prípravu kalibračnej krivky pre stanovenie As bolo odpipetovaných 25 ml zo štandardných kalibračných roztokov, ku ktorým bolo pridaných 5 ml koncentrovanej HCl a 4 ml z roztoku obsahujúceho 20 % KI a 10 % kyseliny askorbovej. Uvedené roztoky sa premiešali a nechali stáť pri laboratórnej teplote minimálne 45 min. Rovnaký postup sa zopakoval aj so vzorkami a slepými pokusmi, avšak v týchto prípadoch bolo odpipetovaných 10 ml a pridaných 2 ml koncentrovanej HCl a 1,6 ml z roztoku obsahujúceho 20 % KI a 10 % kyseliny askorbovej.

Na overenie spoľahlivosti merania boli analyzované štandardné referenčné materiály vôd s certifikovanými obsahmi celkového arzénu a celkového chrómu, a to Slovenský referenčný materiál 12-3-10 „Stopové prvky vo vode“, kde je certifikovaný obsah As 21 ± 5 μg $l^{-1}$ (Výskumný ústav závlahového hospodárstva v spolupráci so Slovenským metrologickým ústavom, Bratislava, SR) a Kanadský referenčný materiál TMDA-54.3, kde je certifikovaný obsah Cr 0,456 ± 0,0391 mg $l^{-1}$ (National Water Research Institute, Kanada).

Analyzované boli vzorky povrchovej vody z rieky Hron (odobraná v obci Kamenica) a z rieky Dunaj (odobraná v Bratislave). Vzorky boli odobrané a dodané Výskumným ústavom vodného hospodárstva (Bratislava, SR).



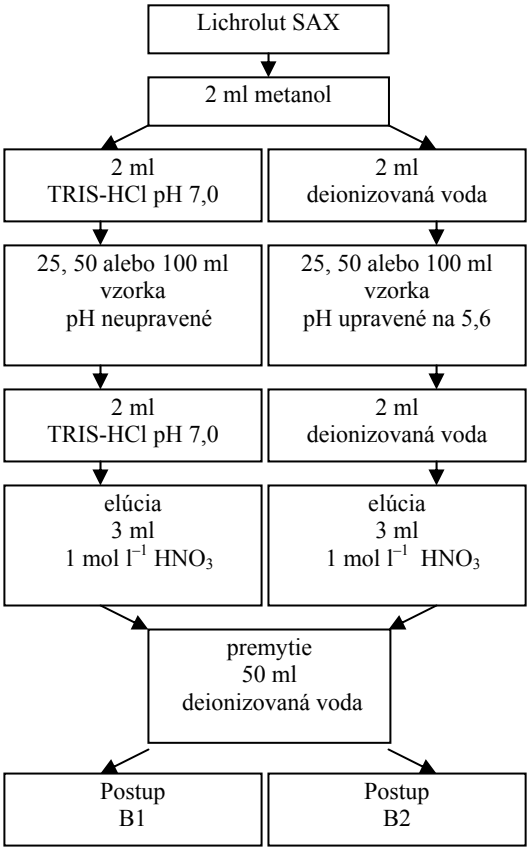

Obr. 1. **Schématické znázornenie postupov použitých na špeciáciu a prekoncentráciu Cr(VI) z vodných vzoriek s využitím extrakcie tuhou fázou na kolónkach Lichrolut SAX**

Špeciácia a prekoncentrácia chrómu a arzénu s využitím extrakcie tuhou fázou (SPE)

Schématické znázornenie konkrétnych postupov použitých na špeciáciu Cr(III) a Cr(VI) a prekoncentráciu Cr (VI) z vodných vzoriek s využitím extrakcie tuhou fázou na kolónkach Lichrolut SAX je uvedené na obr. 1 a schématické znázornenie konkrétnych postupov použitých na špeciáciu As(III) a As(V) a prekoncentráciu As(V) z vodných vzoriek s využitím extrakcie tuhou fázou na kolónkach Lichrolut SAX je uvedené na obr. 2.

## Výsledky a diskusia

Aj napriek tomu, že citlivosť techník atómovej absorpčnej spektrometrie (HGAAS, ETAAS) je pre mnohé analyty značne vysoká, v prípade analýzy vodných vzoriek je zaradenie kroku spojeného s nakoncentrovaním mnohých analytov častokrát nutné. V prípade použitia FAAS, ktorá sa vyznačuje značne nižšou citlivosťou v porovnaní s už spomenutými technikami AAS, je zaradenie tohoto kroku nevyhnutné v prípade stanovenia takmer všetkých prvkov nachádzajúcich sa na stopových a ultrastopových úrovniach. Práve extrakcia tuhou fázou (SPE) patrí v posledných rokoch k technikám používaným nielen na nakoncentrovanie analytu, odstránenie mnohých nežiadúcich doprevádzajúcich zložiek matrice, ale aj na špeciáciu rôznych foriem sledovaných analytov. V uvedenej práci bola technika SPE použitá na špeciáciu chrómu a nakoncentrovanie Cr(VI) pred jeho stanovením technikou FAAS, a na špeciáciu arzénu a nakoncentrovanie As(V) pred jeho stanovením technikou HGAAS. Boli použité kolónky Lichrolut SAX, ktoré obsahovali silný anex (trimetylaminopropylchlorid).




Obr. 2. **Schématické znázornenie postupov použitých na špeciáciu a prekoncentráciu As(V) z vodných vzoriek s využitím extrakcie tuhou fázou na kolónkach Lichrolut SAX**

Špeciácia, prekoncentrácia a stanovenie chrómu vo vodách

Chróm sa vo vzorkách životného prostredia vyskytuje predovšetkým v dvoch oxidačných stupňoch, a to Cr(III) a Cr(VI). Zatiaľ čo Cr(III) je esenciálny, Cr(VI) je toxický, karcinogénny a mutagénny vďaka svojim silným oxidačným vlastnostiam. Z uvedeného vyplýva, že vypracovanie takých postupov, ktoré umožnia jednoducho, rýchlo a spoľahlivo stanoviť chróm v jeho rôznych oxidačných stupňoch, je veľmi dôležité. Väčšina postupov SPE využíva relatívne inertné správanie Cr(III) a vysokú reaktivitu Cr(VI). Aj pri použití kolónky obsahujúcej Lichrolut SAX dochádza k zachyteniu Cr(VI), ktorý sa vo väčšine prípadov v roztoku nachádza vo forme chrómanového aniónu a k pretečeniu Cr(III), ktorý sa v roztoku nachádza ako katión.

V prípade kolónky Lichrolut SAX odporúčaným činidlom pre kondiciovanie je metanol, ktorý bol použitý aj v tejto práci. Nasledovalo premytie kolónky v postupe A1 tlmivým roztokom TRIS-HCl s pH 7,0 a v postupe A2 octanovým tlmivým roztokom s pH 4,75. Na takto pripravenú kolónku bolo možné aplikovať vzorku.

V uvedenej práci boli objemy vzorky 25, 50 alebo 100 ml. Väčšie objemy odskúšané neboli.

Optimálna prietoková rýchlosť vzorky bola 2 ml min$^{-1}$.

Pri špeciácii a prekoncentrácii chrómu pH vzoriek bolo upravované v postupe A2, kde sa ku vzorke alebo k modelovému roztoku pridalo 2,5 ml octanového tlmivého roztoku v prípade 25 ml vzorky, 5 ml v prípade 50 ml vzorky alebo 10 ml v prípade 100 ml vzorky. Vzorky v postupe A1 neboli upravované. Kolónka však bola premytá tlmivým roztokom TRIS-HCl pred aplikovaním vzorky ako aj po aplikovaní vzorky. Obidva uvedené postupy umožnili kvantitatívne zachytiť Cr(VI).

Na elúciu Cr(VI) boli v našom prípade odskúšané tieto elučné činidlá: $HNO_3$ s koncentráciami 1; 2; 3; 4 a 5 mol l$^{-1}$ a 0,5 mol l$^{-1}$ NaCl . Kvantitatívna elúcia pri použití $HNO_3$ bola dosiahnutá od koncentrácie 3 mol l$^{-1}$. Kyselina dusičná s uvedenou koncentráciou bola použitá v ďalších experimentoch. Následne bolo možné z elučnej krivky zistiť, že na kvantitatívnu elúciu je potrebných minimálne 5 ml uvedenej kyseliny (čo pri 25 ml vzorky zabezpečilo

prekoncentračný faktor 5, pri 50 ml vzorky prekoncentračný faktor 10 a pri 100 ml vzorky prekoncentračný faktor 20). Výťažnosti pri použití 3 mol $l^{-1}$ $HNO_3$ sa pohybovali v rozmedzí 94–103 %. Použitím elučného činidla 0,5 mol $l^{-1}$ NaCl sa výťažnosti pohybovali v rozmedzí 95 až 105 %, avšak citlivosť stanovenia bola značne nižšia.

Aj napriek tomu, že obidva postupy (postup A1 s tlmivým roztokom TRIS-HCl a postup A2 s octanovým tlmivým roztokom) poskytovali kvantitatívne výsledky (výťažnosti Cr(VI) sa pohybovali v rozmedzí 93–107 % pre postup A1 a 94–103 % pre postup A2, ako je to uvedené v tabuľke I) a možno ich považovať za vhodné na špeciáciu a prekoncentráciu Cr(VI), bol pri ďalších experimentoch prednostne použitý postup A2 s octanovým tlmivým roztokom. V tomto prípade možno hovoriť o postupe, v ktorom je zabezpečená vyššia odolnosť systému na zmeny pH, a to z toho dôvodu, že octanový tlmivý roztok sa dávkoval nielen na kolónku, ale sa pridával aj do vzorky, a preto je jeho použitie na špeciáciu, prekoncentráciu a separáciu Cr(VI) z modelových a reálnych vodných roztokov zárukou stability pH prostredia počas celého procesu.

Postup A2 bol využitý na špeciáciu a prekoncentráciu Cr(VI) nielen v modelových roztokoch štandardov s rôznymi koncentráciami Cr(III) a Cr(VI), ale aj v modelovej riečnej vode a v reálnej vzorke povrchovej vody z Dunaja. Vzhľadom na to, že vo vzorke povrchovej vody z Dunaja bol obsah chrómu pod detekčný limit použitej metódy, nasimulovali sme prítomnosť chrómu prídavkami

Tabuľka I
Výťažnosti Cr(VI) získané po prekoncentrácii postupmi A1 a A2 v modelových roztokoch štandardov

| Koncentrácia Cr(VI) [mg $l^{-1}$] | | Výťažnosť [%] | Koncentrácia Cr(VI) stanovená po postupe A2 [a] [mg $l^{-1}$] | Výťažnosť [%] |
|---|---|---|---|---|
| v kalibračnom roztoku | stanovená po postupe A1 [a] | | | |
| 0,2 | 0,99 | 99 | 1,02 | 102 |
| 0,2 | 1,06 | 106 | 1,01 | 101 |
| 0,4 | 2,00 | 100 | 1,97 | 99 |
| 0,4 | 2,05 | 103 | 1,87 | 94 |
| 0,6 | 2,87 | 96 | 2,82 | 94 |
| 0,6 | 3,21 | 107 | 2,82 | 94 |
| 0,8 | 3,69 | 93 | 4,13 | 103 |
| 0,8 | 3,69 | 93 | 4,06 | 102 |

[a] Prekoncentračný faktor pre Cr(VI) je v tomto prípade rovný 5

Tabuľka II
Stanovenie Cr(VI) vo vzorke povrchovej vody z Dunaja, v modelovej riečnej vode (MRV) a v modelových roztokoch štandardov (MRŠ) za prítomnosti Cr(III) pri použití postupu A2

| Vzorka | Pridaný [mg $l^{-1}$] | | Stanovený [mg $l^{-1}$] | | Výťažnosť [%] |
|---|---|---|---|---|---|
| | Cr(III) | Cr(VI) | Cr(III) | Cr(VI) | Cr(VI) |
| Dunaj | 0,50 | 0,05 [a] | 0,469 | 0,487 [c] | 97 |
| Dunaj | 0,50 | 0,05 [a] | 0,476 | 0,519 [c] | 104 |
| Dunaj | 0,50 | 0,01 [b] | 0,454 | 0,097 [c] | 97 |
| Dunaj | 0,50 | 0,01 [b] | 0,523 | 0,098 [c] | 98 |
| MRV | 0,50 | 0,05 [a] | 0,480 | 0,495 [c] | 99 |
| MRV | 0,50 | 0,05 [a] | 0,513 | 0,496 [c] | 99 |
| MRV | 0,50 | 0,01 [b] | 0,488 | 0,096 [c] | 96 |
| MRV | 0,50 | 0,01 [b] | 0,475 | 0,094 [c] | 94 |
| MRŠ | 1,50 | 0,60 | 1,57 | 2,98 [d] | 99 |
| MRŠ | 1,50 | 0,60 | 1,61 | 3,01 [d] | 100 |

[a] Medzná limitná hodnota pre celkový obsah chrómu v pitnej vode; [b] medzná limitná hodnota pre Cr(VI) v povrchovej vode; [c] prekoncentračný faktor pre Cr(VI) je v tomto prípade rovný 10; [d] prekoncentračný faktor pre Cr(VI) je v tomto prípade rovný 5

Tabuľka III
Výťažnosti As(V) získané po prekoncentrácii postupmi B1 a B2 v modelových roztokoch štandardov

| Koncentrácia As(V) [μg $l^{-1}$] | | Výťažnosť [%] | Koncentrácia As(V) stanovená po postupe B2 [a] [μg $l^{-1}$] | Výťažnosť [%] |
|---|---|---|---|---|
| v kalibračnom roztoku | stanovená po postupe B1 [a] | | | |
| 0,2 | 1,87 | 94 | 2,08 | 102 |
| 0,2 | 2,11 | 105 | 2,08 | 101 |
| 2,0 | 20,0 | 100 | 19,6 | 98 |
| 2,0 | 18,1 | 91 | 19,1 | 96 |

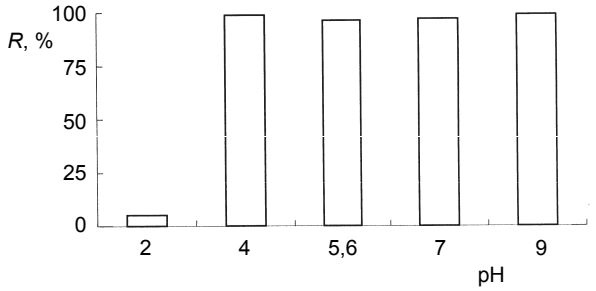
[a] Prekoncentračný faktor pre As(V) je v tomto prípade rovný 10

Cr(III) a Cr(VI) do tejto reálnej vzorky a to tak, aby obsah celkového alebo šesťmocného chrómu zodpovedal medzným limitným hodnotám pre pitnú a povrchovú vodu[20,21]. Rovnaké koncentrácie Cr(III) a Cr(VI) boli pridané aj k modelovej riečnej vode. Výsledky sú uvedené v tabuľke II.

Detekčný limit (3SD) pre postup A1 bol 0,016 mg $l^{-1}$ a presnosť (RSD) pri tomto postupe sa pohybovala medzi 3–8 %. Detekčný limit (3SD) pre postup A2 bol 0,044 mg $l^{-1}$ a presnosť (RSD) pri tomto postupe sa pohybovala medzi 2–6 %. Správnosť stanovenia celkového Cr technikou FAAS za podmienok uvedených v úvode experimentálnej časti bola overená analýzou Kanadského referenčného materiálu TMDA-54.3, pričom certifikovaná hodnota pre Cr ± SD je 0,456 ± 0,039 mg $l^{-1}$ a stanovená hodnota ± SD bola 0,453 ± 0,048 mg $l^{-1}$ ($n$ = 6).

### Špeciácia, prekoncentrácia a stanovenie anorganického arzénu

Toxicita, bioprístupnosť, ale aj fyziologické správanie arzénu závisí od chemických foriem a oxidačného stavu, v ktorom sa arzén nachádza. Anorganický As(III) je toxickejší ako As(V) a metylované formy arzénu sú menej toxické ako anorganické soli. Z uvedeného vyplýva, že pre zhodnotenie rizika, ktoré môže arzén a jeho zlúčeniny predstavovať v prípadoch kontaminácie životného prostredia arzénom, je stanovenie celkového arzénu nepostačujúce. Otázka špeciácie v takýchto prípadoch je vysoko aktuálna a viac-menej nevyhnutná. Pre jednoduché rozlíšenie medzi anorganickými formami arzénu možno aj tu využiť extrakciu tuhou fázou. Keďže p$Ka_1$ hodnota kyseliny arzenitej je 9,2, bude sa táto kyselina vo väčšine prípadov nachádzať vo svojej nedisociovanej forme a bude bez zadržania prechádzať aniónovo-výmennou kolónkou. Na rozdiel od kyseliny arzeničnej, ktorej p$Ka_1$ je 2,3, bude táto kyselina pri pH nad uvedenú hodnotu disociovaná do prvého stupňa, čo umožní jej zadržanie na anexe. Vplyv pH na sorpciu As(V) na kolónkach Lichrolut SAX je uvedený na obr. 3. Ako je z uvedného obrázku zrejmé, pri pH 2 bola výťažnosť pre As(V) minimálna. Pri vyšších hodnotách pH sa výťažnosť pohybovala v rozmedzí 97 až 103 %.




Obr. 3. **Vplyv pH na výťažnosť sorpcie As(V) na kolónkach Lichrolut SAX**

Kroky použité v postupe SPE pre Cr(VI) platia aj v postupe pre As(V). Kondicionácia kolónky bola robená aj v tomto prípade metanolom a následne premytá v postupe B1 tlmivým roztokom TRIS-HCl s pH 7,0 a v postupe B2 deionizovanou vodou. Na takto pripravenú kolónku bolo možné aplikovať vzorku. Objemy vzorky boli 25, 50 alebo 100 ml. Aj pri použití 100 ml vzorky dochádzalo ku kvantitatívnej retencii As(V). Prietoková rýchlosť vzorky bola 2 ml $min^{-1}$. Pred aplikovaním bolo pH vzorky upravené v postupe B2 na hodnotu 5,6 a bez úpravy bola vzorka použitá v postupe B1. Kolónka však bola v postupe B1 premytá tlmivým roztokom TRIS-HCl pred aplikovaním vzorky ako aj po aplikovaní vzorky. Obidva uvedené postupy umožnili kvantitatívne zachytiť As(V). Na elúciu pri špeciácii a prekoncentrácii As(V) bola odskúšaná $HNO_3$ s koncentráciami 1–7 mol $l^{-1}$. Kvantitatívna elúcia bola dosiahnutá už od koncentrácie 1 mol $l^{-1}$ . Kyselina dusičná s uvedenou koncentráciou bola použitá v ďalších experimentoch.

Následne bolo možné z elučnej krivky zistiť, že na kvantitatívnu elúciu sú potrebné minimálne 3 ml uvedenej kyseliny (čo pri 25 ml vzorky zabezpečilo prekoncentračný faktor 8,3, pri 50 ml vzorky prekoncentračný faktor 16,7 a pri 100 ml vzorky prekoncentračný faktor 33,3). V tomto prípade však pre stanovenie As technikou HGAAS bolo potrebné použiť 10 ml vzorky, čo znamenalo následné zriedenie z dosiahnutých 3 ml na 10 ml, čo v konečnom dôsledku predstavovalo prekoncentračné faktory 2,5 pri

Tabuľka IV
Stanovenie As(V) v modelovej riečnej vode (MRV) za prítomnosti As(III) pri použití postupu B1 a B2

| Vzorka | Pridaný [μg $l^{-1}$] | | Stanovený [μg $l^{-1}$] | | Výťažnosť [%] |
|---|---|---|---|---|---|
| | As(III) | As(V) | As(III) | As(V) | As(V) |
| MRV [a] | 20 | 20 | 20,1 | 19,5 | 98 |
| MRV [a] | 20 | 20 | 20,3 | 19,5 | 98 |
| MRV [b] | 20 | 20 | 19,2 | 19,4 | 97 |
| MRV [b] | 20 | 20 | 19,0 | 19,2 | 96 |

[a] Použitý postup B1; [b] použitý postup B2

Tabuľka V
Stanovenie As(V) vo vzorke povrchovej vody z rieky Hron pri použití postupu B1 a B2

| Vzorka | Pridaný As(V) [μg $l^{-1}$] | Stanovený As(V) [μg $l^{-1}$] | Výťažnosť [%] |
|---|---|---|---|
| Hron [a] | – | 8,43 | – |
| Hron [a] | – | 8,05 | – |
| Hron [a] | 2,0 | 10,3 | 102 |
| Hron [a] | 2,0 | 10,1 | 92 |
| Hron [b] | – | 8,34 | – |
| Hron [b] | – | 7,88 | – |
| Hron [b] | 2,0 | 10,3 | 109 |
| Hron [b] | 2,0 | 9,99 | 94 |

[a] Použitý postup B1; [b] použitý postup B2

25 ml vzorky, 5 pri 50 ml vzorky a 10 pri 100 ml vzorky.

Postupy B1 a B2 boli využité na špeciáciu As(V) v modelových roztokoch štandardov (výsledky sú uvedené v tabuľke III), v modelovej riečnej vode (výsledky sú uvedené v tauľke IV) a v reálnej vzorke povrchovej vody z Hrona (výsledky sú uvedené v tabuľke V).

Obidva postupy (postup B1 aj postup B2) je možné považovať za vhodné na špeciáciu anorganického arzénu a prekoncentráciu As(V). Obidva postupy poskytovali kvantitatívne výsledky (výťažnosti As(V) sa pohybovali v rozmedzí 91–105 % pre postup B1 a 94–109 % pre postup B2). Vzorka bola v tomto prípade upravovaná (na pH 5,6) len v postupe B2.

Detekčný limit (3SD) pre postup B1 bol 0,15 μg $l^{-1}$ a presnosť (RSD) pri tomto postupe sa pohybovala medzi 4–9 %. Detekčný limit (3SD) pre postup B2 bol 0,33 μg $l^{-1}$ a presnosť (RSD) pri tomto postupe sa pohybovala medzi 2–6 %. Správnosť stanovenia celkového As technikou HGAAS za podmienok uvedených v úvode experimentálnej časti bola overená analýzou Slovenského referenčného materiálu 12-3-10, pričom certifikovaná hodnota pre As ± SD je 21,0 ± 5,0 μg $l^{-1}$ a stanovená hodnota As ± SD bola 21,3 ± 1,8 μg $l^{-1}$ ($n$ = 12).

## Záver

Techniku extrakcie tuhou fázou je možné použiť nielen na nakoncentrovanie analytu, odseparovanie mnohých nežiadúcich doprevádzajúcich zložiek matrice, ale aj na špeciáciu rôznych foriem sledovaných analytov. V uvedenej práci bola technika SPE použitá na špeciáciu Cr(III) a Cr(VI) a nakoncentrovanie Cr(VI) pred jeho stanovením technikou FAAS, a na špeciáciu As(III) a As(V) a nakoncentrovanie As(V) pred jeho stanovením technikou HGAAS. V práci boli použité kolónky Lichrolut SAX, ktoré obsahovali 500 mg trimetylaminopropylchloridu. Pre každý analyt boli v princípe zoptimalizované dva rôzne postupy. Navrhnuté a zoptimalizované postupy poskytovali kvantitatívne výsledky, je možné ich použiť na špeciáciu chrómu a arzénu a nakoncentrovanie Cr(VI) a As(V) v rôznych typoch vodných vzoriek.

*Práca bola vypracovaná v rámci projeku VEGA č. 1/2466/05 a v rámci slovensko-nemeckého projektu DAAD č. 13/2004.*

LITERATÚRA

1. Bencko V., Cikrt M., Lener J.: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Publishing, Praha 1995.
2. Impellitteri Ch. A.: Water Res. *38*, 5 (2004).
3. Ferguson J. F., Gavis J.: Water Res. *6*, 1259 (1972).
4. Klouda P.: *Moderní analytické metody*. Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003.
5. Camel V.: Spectrochim. Acta, Part B *58*, 7 (2003).
6. Yu Ch., Cai Q., Guo Z., Yang Z., Khoo S. B..: Spectrochim. Acta, Part B *58*, 7 (2003).
7. Pozebon D., Dressler V. L., Neto J. A. G., Curtius A. J.: Talanta *45*, 1167 (1998).
8. Anthemidis A. N., Zachariedis G. A., Stratis J. A.: Talanta *58*, 831 (2002).

9. Hiraide M., Mznike A.: Fresenius' J. Anal. Chem. *335*, 924 (1989).
10. Johnson A.: Anal. Chim. Acta *238*, 273 (1990).
11. Brescianini C., Mazzucoteli A., Valerio F., Scarponi G.: Fresenius' J. Anal. Chem. *332*, 34 (1988).
12. Baffi F., Cardinale A. M., Bruzzone R.: Anal. Chim. Acta *270*, 79 (1992).
13. Manzoori J. L., Sorouraddin M. H., Shemirani F.: Talanta *42*, 1151 (1995).
14. Hu G., Deming L.: Anal. Chim. Acta *535*, *1* (2005).
15. Baraszkiewicz D., Siepak J.: Chem. Anal. *44*, 879 (1999).
16. Chwastowska J., Skwara W., Sterlinska E., Pszonicki L.: Talanta *66*, 5 (2005).
17. Adriá-Cerezo M., Llobat-Estelles M., Maurí-Aucejo A. R.: Talanta *51*, 531 (2000).
18. Yalçin S., Le X. Ch.: Talanta *47*, 787 (1998).
19. Burguera M., Burguera J. L.: Talanta *44*, 1581 (1997).
20. Vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 151 *o požiadavkách na pitnú vodu a kontrolu kvality pitnej vody*,(§ 3, odst. 1). Zbierka zákonov *2004*, čiastka 70, str.1692.
21. Nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 296, *ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd*, (§ 2, odst. 1). Zbierka zákonov *2005*, čiastka 127, str. 2928.

**M. Žemberyová[a], O. Chromá[a], A. Shearman[b], and I. Hagarová[a],** *([a] Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Department of Analytical Chemistry, [b] Water Research Institute, Bratislava, Slovak Republic):* **Speciation of Chromium and Inorganic Arsenic in Waters Using Solid Phase Extraction and Atomic Absorption Spectrometry**

Procedures for speciation of chromium and inorganic arsenic in water by AAS and solid phase extraction using Lichrolut cartridges are described. The procedure enables speciation of chromium and arsenic and preconcentration of Cr(VI) and As(V) in model and real water samples.

**VŠCHT Praha přijme odborného pracovníka/ci do akreditované laboratoře pro Ústav chemie a analýzy potravin.**

Hlavní náplň práce:
provádění rozborů vzorků potravin a plodin
zajišťování provozu výzkumné a zkušební laboratoře
vedení laboratorní dokumentace a záznamů
technické zabezpečení seminářů a konferencí

Požadovaný profil vhodného uchazeče:
vysokoškolské vzdělání (praxe výhodou)
zkušenosti v analytické (chemické) laboratoři
základní schopnost práce s PC (MS Office)
časová flexibilita a samostatnost
znalost angličtiny vítána

Nabízíme:
samostatnou práci na špičkovém pracovišti
příležitost k profesnímu rozvoji
pracoviště v blízkosti metra
pružnou pracovní dobu
příspěvek na stravování, návštěvu kulturních a sportovních zařízení, rekreaci,
penzijní připojištění

Nástup: dle dohody

Kontakt: jana.hajslova@vscht.cz