

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

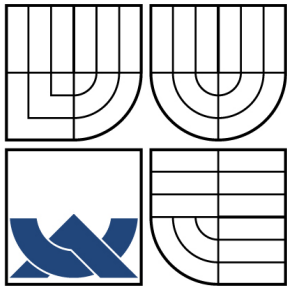
KOLOBĚH ARSENU A JEHO SPECIÍ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

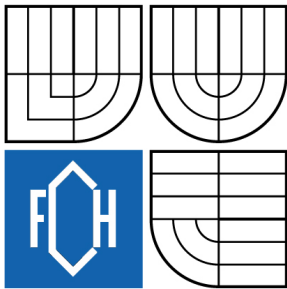
KATEŘINA ŠEVČÍKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

KOLOBĚH ARSENU A JEHO SPECIÍ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

ARSENIC AND ARSENIC SPECIES CYCLE IN ENVIRONMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

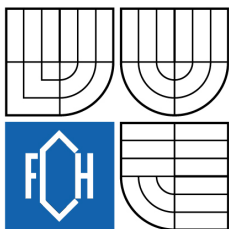
KATEŘINA ŠEVČÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. HANA DOČEKALOVÁ,
CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0390/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Kateřina Ševčíková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)
Vedoucí bakalářské práce: **prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.**
Konzultanti bakalářské práce:

Název bakalářské práce:

Koloběh arsenu a jeho specií v životním prostředí

Zadání bakalářské práce:

Rešeršní studie zaměřená na pohyb arsenu a jeho specií v životním prostředí.

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Kateřina Ševčíková
Student(ka)

prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce, která je z velké části rešeršní, se zabývá sledováním jednotlivých sloučenin arsenu ve složkách životního prostředí a metodami jejich stanovení (speciační analýza).

V experimentální části práce byly ve vzorku pstruha duhového hledány jednotlivé specie arsenu metodou HPLC-UV-HG-AFS. Výsledky prokázaly, že se arsen v tkáni pstruha duhového nachází ve formě arsenobetainu, který je pro ryby a vodní živočichy přirozený a není toxický ani pro konzumenty.

ABSTRACT

This bachelor thesis, based mostly on literature retrieval, deals with monitoring of individual arsenic compounds in the environment and is also reviewing methods used for their analysis.

The experimental part is focused on determination of various arsenic in the *Oncorhynchus mykiss* tissue by HPLC-UV-HG-AFS. Obtained results showed that the arsenic was present in the tissue of the *Oncorhynchus mykiss* in form of arsenobetaine, which is common for fishes and other aquatic animals and is not toxic even for consumers.

KLÍČOVÁ SLOVA

Arsen, životní prostředí, metody stanovení, speciační analýza, toxicita, pstruh duhový.

KEYWORDS

Arsenic, environment, methods of determination, speciation analysis, toxicity, *Oncorhynchus mykiss*.

ŠEVČÍKOVÁ, K. *Koloběh arsenu a jeho specií v životním prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 52 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Velice ráda bych poděkovala vedoucí své bakalářské práce prof. RNDr. Haně Dočekalové za to, že mi ochotně poskytla odborné rady a ve všem mi pomohla. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Veronice Harkabusové též za odbornou pomoc.

OBSAH

1. ÚVOD.....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1. Arsen a jeho vlastnosti	8
2.1.1. Úvod.....	8
2.1.2. Atomové a fyzikální vlastnosti.....	8
2.1.3. Chemická reaktivita.....	9
2.1.4. Výskyt, rozšíření, výroba, využití	10
2.1.5. Sloučeniny.....	11
2.1.5.1. Arsan AsH_3	11
2.1.5.2. Oxid arsenitý As_2O_3	11
2.1.5.3. Kyselina trihydrogenarsenitá H_3AsO_3 a její soli	11
2.1.5.4. Oxid arseničný As_2O_5	11
2.1.5.5. Kyselina trihydrogenarseničná H_3AsO_4	12
2.1.5.6. Sulfidy arsenu.....	12
2.2. Toxikologie arsenu	12
2.2.1. Akutní otrava.....	13
2.2.2. Chronická otrava	13
2.2.3. Arsen v malých dávkách	13
2.2.4. Expozice a vylučování	14
2.2.5. Transformace.....	14
2.2.6. Koncentrace a limity	14
2.3. Výskyt ve složkách životního prostředí	14
2.3.1. Voda	15
2.3.1.1. Úvod.....	15
2.3.1.2. Formy výskytu ve vodách	15
2.3.1.3. Chování ve vodách	17
2.3.1.4. Přírodní zdroje.....	17
2.3.1.5. Antropogenní zdroje.....	18
2.3.1.6. Pitná voda.....	19
2.3.2. Ovzduší.....	19
2.3.2.1. Zdroje emisí.....	19
2.3.3. Půda.....	19
2.3.3.1. Přírodní zdroje.....	19
2.3.3.2. Antropogenní zdroje.....	20
2.3.3.3. Arsen a mikroorganismy	20
2.3.3.4. Půda v České republice	21
2.3.3.5. Arsen v rostlinách.....	21
2.4. Koloběh ve složkách životního prostředí	22
2.4.1. Mobilita arsenu v půdě.....	23
2.4.2. Mobilita arsenu ve vodách	24
2.4.3. Mobilita arsenu v ovzduší	24
2.5. Metody stanovení arsenu.....	24
2.5.1. Atomová spektrometrie	25
2.5.1.1. Atomová emisní spektrometrie	25
2.5.1.2. Atomová absorpční spektrometrie	27
2.5.1.3. Atomová fluorescenční spektrometrie	31
2.5.2. Speciační analýza	31
2.5.2.1. Speciace arsenu	31
2.5.2.2. Využití techniky ETA-AAS ve speciační analýze arsenu.....	31

2.5.2.3.	Využití techniky HG-AAS ve speciální analýze arsenu.....	32
2.5.2.4.	Využití spojení HG-ETA-AAS ve speciální analýze arsenu.....	33
2.5.2.5.	Speciální analýza půdy	34
2.5.2.6.	Stopová speciální analýza sloučenin arsenu v biologickém materiálu	34
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	35
3.1.	Použité přístroje a chemikálie	35
3.1.1.	Použité přístroje.....	35
3.1.1.1.	Kapalinový chromatograf.....	35
3.1.1.2.	Atomový fluorescenční spektrometr	35
3.1.2.	Použité chemikálie	35
3.2.	Pracovní postupy	35
3.2.1.	Zpracování vzorku pstruha duhového	36
3.2.2.	Extrakce vzorku.....	36
3.2.3.	Stanovení specií arsenu spojenými metodami HPLC-UV-HG-AFS	36
3.2.3.1.	Schéma zapojení metod HPLC-UV-HG-AFS.....	36
3.2.3.2.	Podmínky HPLC	37
3.2.3.3.	Podmínky HG-AFS	37
3.2.3.4.	Příprava standardních roztoků.....	38
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	38
5.	ZÁVĚR.....	43
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	44
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	48

1. ÚVOD

Arsen je toxický polokov široce rozšířený v životní prostředí. Může se do prostředí dostávat přirozenou cestou jako např. zvětráváním hornin, biologickou aktivitou či vulkanickou aktivitou. Mezi primární antropogenní vstupy může patřit spalování pevného odpadu, fosilních paliv, uvolnění z těžby, zpracovávání kovů a další, které budou zmíněny v této práci.

Kontaminace složek životního prostředí toxickými látkami je v dnešní době velice aktuální. Znečištění arsenem patří v naší republice k těm méně závažným, ale v některých zemích např. v Bangladéši se lidé denně setkávají s problémem kontaminace pitné vody.

Velice důležité je sledovat, v jaké formě se prvek ve sledovaných materiálech vyskytuje, protože jednotlivé specíe se liší svou toxicitou pro člověka i životní prostředí. Z toho důvodu nabývá neustále na důležitosti speciální analýza, která určuje jednotlivé formy (specie) prvku. Pro speciaci arsenu je využíváno např. spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) s atomovou fluorescenční spektrometrií (AFS). V tomto případě je vhodné použít metodu generování hydridů, která převede sloučeniny arsenu na těkavé sloučeniny, jež je možné stanovit. Vzhledem k tomu, že sloučeniny jako arsenobetain nelze převést na těkavé hydridy, je nutné provést fotooxidaci, která tento problém řeší.

Experimentální část této práce je zaměřena na speciální analýzu arsenu v rybě pstruh duhový, který byl zakoupen v komerční nákupní síti.

V rybách a vodních živočiších má dle literatury hlavní zastoupení ze sloučenin arsenu arsenobetain (AsB), lze tedy možné očekávat, že největší obsah ve zkoumaném vzorku bude mít právě tato sloučenina.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Arsen a jeho vlastnosti

2.1.1. Úvod

Arsen tvoří spolu s antimonem, bismutem, dusíkem a fosforem skupinu VB periodické tabulky. Vlastnosti sulfidu arsenitého a odvozených sloučenin byly známy lékařům a profesionálním travičům již od 5. století př. Kr. Dnes však ztratily svůj dřívější význam. Izolování elementárního arsenu je někdy připisováno Albertu Magnusovi, který jej získal zahříváním auripigmentu (As_2S_3) s mýdlem. Znalost arsenu jako kovu se rozšířila v průběhu 13. až 15. století. Arsen se však řadí mezi polokovy [1].

2.1.2. Atomové a fyzikální vlastnosti

Arsen podobně jako fosfor má jen jeden stabilní izotop a v přírodních zdrojích tohoto prvku je pro izotopické zastoupení nuklidu 100 %. Vzhledem k tomu je i jeho atomová relativní hmotnost známa s velkou přesností. Elektronová konfigurace prvků skupiny VA v základním stavu je $ns^2 np^3$ se třemi nepárovými elektrony v orbitalu p. Na základě tohoto uspořádání může být z větší části přímo interpretována chemie prvků této skupiny. Chemické vlastnosti prvků se postupně mění v závislosti na atomovém čísle. Změna vlastností od dusíku k bismutu však není vždy zcela plynulá. Nepravidelnosti ve změně vlastností u As, Sb a Bi vznikají v důsledku odpuzujícího účinku zcela zaplněných orbitalů d a f s nižší energií. Arsen se vyskytuje ve třech alotropických modifikacích, z nichž nejběžnější je kovový, šedý arsen s romboedrickou mřížkou (α -modifikace). Tato modifikace je při normální teplotě nejstálější. Je tvořena zvrásněnými plochami kovalentně vázaného As, které jsou poskládány do vrstev kolmých k hexagonální ose. Arsen tvoří v plynné fázi tetraedrické molekuly As_4 (vzdálenost As–As je 243,5 pm). Sublimací arsenu se získává žlutá kubická modifikace, která pravděpodobně rovněž obsahuje jednotky As_4 , struktura však nebyla dosud určena, protože krystaly se působením rentgenových paprsků rozkládají. Další modifikace arsenu, ϵ -As, se vyskytuje jako minerál arsenolamprit. Je pravděpodobně izostrukturální s „kovovým“ romboickým fosforem. Krystalický arsen je dost těkavý a jeho tenze par dosahuje při 615 °C hodnoty 0,1013 MPa, tj. asi 200 °C pod jeho teplotou tání 816 °C (za tlaku 3,91 MPa). Arsen tvoří křehké, ocelově šedé krystaly kovového vzhledu. Vzhledem k tomu, že není kujný, má velký měrný odpor (33,3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$), je amfoterní a jeho chemické vlastnosti jsou na rozhraní mezi vlastnostmi kovů a nekovů, řadí se spíše mezi polokovy než mezi nekovy [1]. Některé fyzikální a chemické vlastnosti arsenu jsou uvedeny v Tabulce 1.

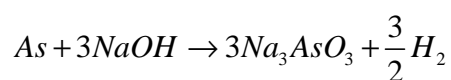
Tabulka 1. Atomové a fyzikální vlastnosti As (fyzikální vlastnosti pro α -As) [1]

atomové číslo	atomová hmotnost	elektronová konfigurace
33	74,9216	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
ionizační energie (I) [MJ·mol ⁻¹]	ionizační energie (II) [MJ·mol ⁻¹]	ionizační energie (III) [MJ·mol ⁻¹]
0,947	1,798	2,736
ionizační energie součet (I + II + III) [MJ·mol ⁻¹]	ionizační energie součet (IV + V) [MJ·mol ⁻¹]	elektronegativita χ
5,481	10,88	2
$r_{\text{koval.}}$ (M ^{III} jednoduchá vazba) [pm]	$r_{\text{iont.}}$ (k. č. 6, M ^{III}) [pm]	$r_{\text{iont.}}$ (k. č. 6, M ^V) [pm]
120	58	46
teplota tání [°C]	teplota varu [°C]	hustota (při 25 °C) [g·cm ⁻³]
816 (3,91 MPa)	615 (subl.)	5,778 ^{a)}
tvrdost (podle Mohse)	měrný odpor (při 20 °C) [μΩ·cm]	kontrakce při tuhnutí [%]
3,5	33,3	10

^{a)} Žlutý As má při 25 °C hustotu 1,97 g cm⁻³; srov. rozdíl mezi hustotou romboedrického černého P (3,56 g cm⁻³) a bílého P₄ (1,823 g cm⁻³).

2.1.3. Chemická reaktivita

Arsen je na suchém vzduchu stálý, ale na vlhkém vzduchu dostává jeho povrch v důsledku jeho oxidace bronzově matný odstín a při delší expozici se na něm vytváří černý povlak. Při zahřívání na vzduchu sublimuje a oxiduje se na jedovatý As₄O₆ česnekového zápachu. Při teplotách nad 250 až 300 °C je reakce provázána fluorescencí. Zapálen v kyslíku hoří arsen oslnivým plamenem za tvorby As₄O₆ a As₄O₁₀. S kovy tvoří arsenidy. Fluor jej zapaluje za vzniku AsF₅, s ostatními halogeny dává sloučeniny typu AsX₃. Špatně reaguje s vodou, s roztoky hydroxidů a s neoxidujícími kyselinami. Zředěnou kyselinou dusičnou se však oxiduje na kyselinu trihydrogenarsenitou, horkou koncentrovanou kyselinou dusičnou na kyselinu trihydrogenarseničnou. Horká koncentrovaná H₂SO₄ jej oxiduje na As₄O₆. Reakcí s roztaveným NaOH uvolňuje H₂ (Rovnice 1) [1]:



(Rovnice 1. Reakce arsenu s roztaveným hydroxidem sodným [1])

Důležitou vlastností arsenu, kterou má tento prvek společnou se sousedními prvky bezprostředně následujícími za přechodnými prvky 3d (tj. s Ge, Se, Br) a kterou se liší od svých homologů ve skupině VB (P a Sb), je jeho zřetelná neochota k oxidaci do maximálního možného oxidačního stavu, tj. V. Sloučeniny arsenu v tomto oxidačním stavu, tj. As₄O₁₀ a H₃AsO₄, mají oxidační účinky a arseničnany se proto používají jako oxidační činidla v odměrné analýze. Elektronová konfigurace As v základním stavu obsahuje 3 nepárové elektrony p (ns²np³). Projevuje se u něj výrazná elektronová afinita k získání jednoho elektronu, ale pro přijetí dalších dvou elektronů se musí překonat značný coulombický odpor a tvorba As(-III) je tedy silně endotermická. V souladu s tím neexistují žádné iontové sloučeniny, které by obsahovaly arsenikový anion, a sloučeniny jako Na₃As jsou buď intermetalické sloučeniny nebo slitiny. Ale i přes metaloidní charakter volného

prvku je ionizační energie a elektronegativita podobná jako u fosforu a As snadno vytváří s většinou kovů silné kovalentní vazby. Sloučeniny typu AsX_3 (kde $X = H$, halogen, alkyl, aryl, atd.) jsou kovalentní molekuly podobně jako sloučeniny PX_3 . Terciární arsany se široce využívají jako ligandy v komplexních sloučeninách s přechodnými prvky třídy b. As_4O_6 a As_4O_{10} mají podobnou strukturu jako analogické sloučeniny fosforu. Sulfidy jsou také kovalentní heterocyklické sloučeniny, jejich stechiometrie a struktura se však od sloučenin fosforu liší [1].

2.1.4. Výskyt, rozšíření, výroba, využití

Arsen není v zemské kůře příliš rozšířen, i když tvoří hlavní složku některých minerálů. Pokud jde o jeho zastoupení, nachází se v řadě prvků, jejichž obsah v zemské kůře je kolem 2 ppm, což je 51. místo ve výskytu prvků v horninách zemské kůry. Podobně jako všechny kovy podskupin B je arsen chalkofilní, tzn., že se v přírodě vyskytuje spíše ve sloučeninách s chalkogeny S, Se a Te, než jako oxid nebo křemičitan. Minerály arsenu jsou rozšířeny po celém světě a v malém množství byl arsen nalezen také ve volném stavu. K běžným minerálům patří dva sulfidy realgar (As_4S_4) a auripigment (As_2S_3) a oxid arsenolit (As_2O_3). Další skupinu minerálů tvoří arsenidy Fe, Co, a Ni a podvojně a směsné sulfidy a arsenidy těchto kovů, např. loellingit ($FeAs_2$), safflorit ($CoAs$), smaltin ($CoAs_2$), nikelin ($NiAs$), rammelsbergit ($NiAs_2$), arsenopyrit ($FeAsS$), kobaltin ($CoAsS$), enargit (Cu_3AsS_4), gersdorffit ($NiAsS$) a směsný glaukodot [$(Co, Fe)AsS$]. Kovový arsen se v průmyslovém měřítku získává tavením $FeAs_2$ nebo $FeAsS$ při 650 až 700 °C bez přístupu vzduchu a kondenzací par sublimujícího prvku (Rovnice 2.) [1]:



(Rovnice 2. Tavení $FeAsS$ [1])

Zbývající arsen lze ze sulfidických zbytků uvolnit pražením na vzduchu a zachycováním sublimujícího As_2O_3 v systému kouřovodů. Oxid pak může být buď redukován při 700 až 800 °C dřevěným uhlím na elementární arsen, nebo může být použit přímo v chemické výrobě. Oxid arsenitý se také získává ve velkých množstvích jako létatavý prach odpadávající při tavení koncentrátů Cu a Pb. Protože tyto technologie se provozují ve velkém měřítku, představuje létatavý prach největší průmyslový zdroj arsenu. Hlavními producenty „bílého arseniku“, tj. As_2O_3 , jsou USA, Švédsko, Francie, bývalá SSSR, Mexiko a jihozápadní Afrika.

Elementární arsen se používá hlavně ve slitinách s olovem a v menším rozsahu ve slitinách s mědí. Přídavek malého množství arsenu zlepšuje vlastnosti slitiny Pb/Sb používané v akumulátorech, zvyšuje tvrdost a slévatelnost liteřiny (do 0,75 % As) a zlepšuje kulatost olovených broků při jejich výrobě (0,5 až 2,0 % As). Mezi intermetalickými fázemi As s Al, Ga a In jsou polovodiče typu $A^{III}B^V$, z nichž jsou zvláště významné GaAs a InAs, které se používají při výrobě diod emitujících světlo (LED), tunelových diod, infračervených zářičů, okének laserů a zařízení pro sledování Hallova jevu. Sloučeniny arsenu nalézají široké uplatnění v zemědělství. Používají se jako herbicidy, např. MSMA (methylarsonát sodný $NaMeHAsO_3$), DSMA (methylarsonát disodný Na_2MeAsO_3), dimethylarsinová kyselina (kakodylová kyselina, kyselina dimethylarseničná $Me_2AsO(OH)$). Kyselina trihydrogenarseničná H_3AsO_4 slouží jako vysoušecí prostředek při defoliaci bavlníkových lusků před sklizní a ke konzervaci dřeva. Z arsenitanu sodného se připravují lázně pro odhmyzování ovcí a hovězího dobytka a používá se též v boji proti vodním plevelům. V lékařství se od použití sloučenin arsenu upouští, protože téměř všechny látky obsahující arsen jsou jedovaté. Toxické účinky nebyly zaznamenány pouze u samotného elementárního arsenu a jeho velmi málo rozpustného sulfidu As_2S_3 . Oxid arsenitý se také používá k odbarvování lahvového skla [1]. V Tabulce 2. je uvedeno využití sloučenin arsenu.

Tabulka 2. Využití sloučenin arsenu [1]

Využití	Pesticidy	Konzervace potravin	Sklo	Slitiny a elektronika	Různé
As ₂ O ₃ [t]	34000	9500	5000	1500	2000
As ₂ O ₃ [%]	65	18	10	3	4

2.1.5. Sloučeniny

Vzhledem k tomu, že existuje velké množství sloučenin arsenu, uvedla jsem zde jen ty, které jsou vzhledem k mojí práci nejdůležitější [1].

2.1.5.1. Arsan AsH₃

Arsan je mimořádně jedovatý, tepelně nestálý, bezbarvý plyn. V této sloučenině neexistuje vodíková vazba, a protože nemá prakticky žádnou afinitu k protonům, nejeví tendenci k tvorbě arsoniových iontů analogických NH₄⁺. Při teplotě 250 – 300 °C se rozkládá na prvky. Vzniká redukcí mnoha sloučenin nascentním vodíkem a jeho rozklad na vnitřním povrchu vyhřívané skleněné trubice za tvorby kovového zrcátka je základem Marshovy zkoušky na přítomnost arsenu. AsH₃ lze s dobrým výtěžkem získat redukcí AsCl₃ tetrahydrohlinitanem lithným v diethyletheru nebo hydrolyzou řady arseniků elektropozitivních prvků (Na, Mg, Zn atd.) zředěnými kyselinami. AsH₃ se snadno oxiduje na As₂O₃ a vodu. Při zahřívání s kovy tvoří arsan arsenidy. Tato reakce se využívá v technologii výroby polovodičů [1].

2.1.5.2. Oxid arsenitý As₂O₃

Je to nejdůležitější sloučenina arsenu, lze jej získat spalováním arsenu, hydrolyzou AsCl₃ nebo průmyslově pražením sulfidických rud, jako je např. arsenopyrit FeAsS·Sb₂O₃. Oxid arsenitý existuje v několika modifikacích. V plynné fázi existuje ve formě molekul As₄O₆, které jsou izostrukturální s P₄O₆ a tato jednotka je také přítomna v krystalické kubické formě. Plynný As₄O₆ při teplotách nad 800 °C částečně disociuje na rovnovážnou směs As₄O₆ a As₂O₃. Oxid arsenitý je vhodným výchozím materiálem pro přípravu mnoha jiných sloučenin (některé reakce jsou uvedeny ve schématu). Rozpustnost oxidu arsenitého ve vodě i charakter látek přítomných v roztoku je výrazně závislý na pH. V čisté vodě se při 25 °C rozpouští 2,16 g As₂O₃ ve 100 g vody, přidáváním HCl se rozpustnost snižuje a minimální hodnoty 1,56 g As₂O₃ ve 100 g vody dosahuje v HCl o koncentraci přibližně 3 mol/l. Další zvyšování koncentrace HCl vede opět ke zvyšování rozpustnosti As₂O₃ zřejmě v důsledku tvorby chlorokomplexů. V neutrálních nebo kyselých roztocích je převládající částicí pravděpodobně pyramidální As(OH)₃, „kyselina trihydrogenarsenitá“, která nebyla nikdy izolována ani z roztoků ani získána jiným způsobem. V zásaditých roztocích je rozpustnost As₂O₃ mnohem větší a spektroskopická měření ukazují na přítomnost takových iontů, jako AsO(OH)₂⁻, AsO₂(OH)²⁻ a AsO₃³⁻, které odpovídají postupné deprotonizaci H₃AsO₃ [1].

2.1.5.3. Kyselina trihydrogenarsenitá H₃AsO₃ a její soli

Kyselina trihydrogenarsenitá je velmi slabá kyselina srovnatelná s kyselinou trihydrogenboritou. Arsenitany alkalických kovů jsou ve vodě dobře rozpustné, méně rozpustné jsou arsenitany kovů alkalických zemin a arsenitany těžkých kovů jsou prakticky nerozpustné [1].

2.1.5.4. Oxid arseničný As_2O_5

Tento oxid je jedním z nejdéle známých oxidů. Obtížně se krystalizuje a lze jej připravit zahříváním arsenu s kyslíkem za zvýšeného tlaku, nebo dehydratací krystalické kyseliny trihydrogenarseničné asi při 200 °C. Na vzduchu se rozplývá, je mimořádně rozpustný ve vodě (230 g ve 100 g vody při 20 °C), tepelně nestálý a je silným oxidačním činidlem (z HCl uvolňuje Cl_2) [1].

2.1.5.5. Kyselina trihydrogenarseničná H_3AsO_4

Kyselinu trihydrogenarseničnou ve vodném roztoku lze získat oxidací oxidu arsenitého koncentrovanou kyselinou dusičnou nebo rozpuštěním oxidu arsenitého ve vodě. Je to trojsytná kyselina. Arseničnany mají oxidační účinky [1].

2.1.5.6. Sulfidy arsenu

Žlutý minerál auripigment As_2S_3 lze připravit zahříváním oxidu arsenitého se sírou nebo zaváděním sulfanu do okyseleného roztoku oxidu. Snadno sublimuje ještě pod svou teplotou tání. Sulfid arseničný vzniká jako žlutá pevná látka při rychlém propouštění proudu sulfanu ledově studeným roztokem arseničnanu v koncentrované HCl. As_2S_5 se na vzduchu rozkládá při teplotě nad 95 °C za vzniku sulfidu arsenitého a síry [1].

2.2. Toxikologie arsenu

Arsen je toxický prvek, který se může ve vzorcích vyskytovat ve formě anorganických i organických sloučenin ve čtyřech oxidačních stupních +V, +III, 0, -III, přičemž nejčastěji zastoupené oxidační stupně jsou +III a +V. Toxicita arsenu závisí na chemických formách a oxidačním stavu, ve kterém se nachází. Anorganický As(III) je toxičtější než anorganický As(V) a methylované formy arsenu jsou méně toxické než anorganické soli [4].

V současné době jsou akutní otravy spíše vzácné, nicméně předmětem intenzivního zájmu jsou pozdní účinky expozice arsenu, zejména jeho účinky karcinogenní. Arsen je fyziologickým antagonistou jódu. Sloučeniny arsenu jsou vysoce jedovaté, akutně i chronicky, některé jsou prokázány karcinogeny. Za netoxický bývá považován kovový arsen, který je však v organismu přeměňován na své toxické sloučeniny [2].

2.2.1. Akutní otrava

Akutní otrava arsenem závisí od cesty expozice a dávky. Toxicky začíná arsen působit v dávkách 30 – 50 mg, nejmenší letální dávky se udávají okolo 60 – 80 mg pro dospělého člověka [2]. Příklady letálních dávek pro některé živočichy a člověka je uveden v Tabulce 3. Po velmi vysoké dávce může proběhnout jako paralytická forma s prudkou bolestí hlavy a kolapsem krevního oběhu. Smrt může nastat za několik hodin bez příznaků postižení zažívacího traktu. Při nižších dávkách probíhá nejčastěji gastrointestinální formou otravy se silnými zažívacími příznaky. Pokud došlo k otravě inhalací prachu, může nastat až edém plic. Zvracení, průjem a jiné zažívací příznaky mohou být při tomto typu otravy slabší a jejich výskyt při inhalační otravě potvrzuje, že nejsou při požití jen důsledkem místního působení, ale že jde o celkový účinek arsenu [3].

Oxid arsenitý a arsenitany poškozují zažívací ústrojí a jsou neurotoxické [5]. Například LD₅₀ pro krysy jsou pro oxid arsenitý 5 mg/kg a pro kyselinu 4-aminofenylarseničnou 165 mg/kg [2]. Arsenovodík (arsan, arsin) je vysoce toxický plyn, akutní otrava se začne projevovat až po určitém stadiu latence. Způsobuje hemolýzu. Příznaky jsou hemoglobinurie, nevolnost, zažívací potíže, poškození ledvin a periferních nervů [5].

2.2.2. Chronická otrava

Chronická otrava má velmi pestrý obraz. Jsou to projevy podráždění až zápalu kůže, které mohou vést k tvorbě hlubokých vředů. Typické je hyperkeratické zhrubnutí kůže na dlaních a chodidlech. Často bývá popisována ztráta vlasů a poškození nebo ztráta nehtů. Pro otravu As je příznačné tmavé, bronzové zabarvení kůže (melanóza). Asi v jedné třetině případů se chronická otrava projevuje zažívacími příznaky. Při otravách arsenem jsou důležité nervové příznaky – bolesti hlavy, kloubů, snížená citlivost na některých místech těla a mravenčení a palčivé bolesti v končetinách. Často se vyskytuje stres, může se vyvinout encefalopatie a nastat úpadek duševních schopností [3].

Zvláštní význam byl věnován karcinogennímu, mutagennímu a teratogennímu účinku arsenu. Pro průmyslnou toxikologii je důležitý karcinogenní účinek As. Připisují se mu nádory kožní, nádory plic a vedlejších nosních dutin, vzácnější nádory jiných orgánů. Při nádorech kůže se jako podpůrný faktor pro jejich tvorbu udává tření, zranění a sluneční záření [3].

2.2.3. Arsen v malých dávkách

Účinek malých dávek arsenu je možné označit za příznivý. Používá se na zlepšení tělesné hmotnosti a celkového stavu. Považuje se za jednu z nejstarších forem dopingů. Individuální citlivost na As je velmi rozdílná, vytváří se na něj i návyk. V této souvislosti je důležitá forma nebo typ sloučeniny, v které je arsen vázaný. Tolerance na arsen může být zapříčiněná rychlejší přeměnou As(III) na As(V) v těle. Sloučeniny As(III) jsou 5 – 20krát toxickejší než sloučeniny As(V) [3].

2.2.4. Expozice a vylučování

Vznik akutní i chronické otravy arsenem je možný po inhalační perorální a parenterální expozici. Kůži se arsen nevstřebává. Z těla se vylučuje v závislosti na formě výskytu a velikosti expozice různou rychlostí a to zejména močí. Výzkumy na různých druzích živočichů ukázaly, že jsou poměrně konstantní vztahy mezi toxicitou a stálostí vazby a mezi vylučováním arsenových preparátů. Toxicke sloučeniny jsou vázané rychleji a pevněji a jsou vylučované pomaleji než méně toxicke. Například organicky vázaný arsen se v požitém masu krabů u člověka vyloučil v nezměněné formě. Anorganický arsen je vylučovaný s biologickým poločasem okolo 10 hodin, jeho větší část se však vyloučí ve formě mono- a dimethylarseničné kyseliny s poločasem okolo 30 hodin, tedy po biotransformaci. Arsen se akumuluje ve vlasech a nehtech [3].

2.2.5. Transformace

V přírodních podmínkách se podobně jako rtuť arsen transformuje biochemickými reakcemi za vzniku různých methylderivátů, např. dimethylarsenové kyseliny $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, kyseliny methylarsenové $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, dimethylarsinu $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ a trimethylarsinu $(\text{CH}_3)_3\text{As}$. Příčinou je pravděpodobně detoxifikační mechanismus, podobně jako v případě rtuti. Vznik těchto derivátů může např. v přírodních vodách ovlivňovat distribuci arsenu mezi kapalnou fází a sedimenty a nebo mezi kapalnou a plynnou fází [3].

2.2.6. Koncentrace a limity

Tabulka 3. uvádí příklady letálních dávek některých sloučenin arsenu pro různé živočichy včetně člověka. Mořská voda obsahuje arsen v koncentračním rozsahu od 1 – 9 $\mu\text{g/l}$. Obsah arsenu ve finálních potravinách živočišného původu nesmí překročit hodnotu 0,2 mg arsenu na 1 kg. Vliv arsenu na zdravotní stav nejvíce exponované populace zjišťovali zejména u pracujících v elektrárnách. U některých pracovníků (čističi kotlů, zedníci) se vyskytly příznaky expozice arsenu s obsahem As ve vlasech až 5,9 mg na 100 g a v moči až 1,16 mg/l. Byla studována i expozice dětské populace. V oblasti nadměrně znečištěné emisemi ze spalování uhlí s vysokým obsahem arsenu dokázal epidemiologický výzkum na základě analýz biologického materiálu (vlasy, moč) nadměrnost expozice uvedené populační skupiny. Kontaminace arsenem vznikala v minulosti často při postřiku ovoce (jablka) arseničnanem olovnatým a při ošetřování vinné révy arsenovými pesticidy (kontaminace vína a vinného moštu) [3].

Tabulka 3. Příklady letálních dávek [6]

Oxid arsenitý – As_2O_3	Oxid arseničný – As_2O_5	Arsenvodík – AsH_3
LD_{50} (orálně, člověk) = 1,43 mg/kg	LD_{50} (orálně potkan) = 8 mg/kg	TC_{50} (inhalačně, člověk) = 3 ppm
LD_{50} (orálně potkan) = 20 mg/kg	LD_{50} (orálně myš) = 55 mg/kg	-

2.3. Výskyt ve složkách životního prostředí

Arsen se v přírodě vyskytuje zejména ve formě sulfidů (arsenopyrit FeAsS , reagliaru As_4S_4 , auripigmentu As_2S_3). V malých množstvích doprovází téměř všechny sulfidické rudy a je častou součástí různých hornin a půd, jejichž zvětráváním se dostává do podzemních a povrchových vod. Antropogenním zdrojem arsenu je spalování fosilních paliv, hutní a rudný průmysl, koželužny, aplikace různých insekticidů a herbicidů aj. Značné množství arsenu je obsaženo ve vylučích z elektrárenských popílků (drenážní vody z odkališť mohou obsahovat až jednotky mg/l) a v některých důlních vodách. Oxid arsenitý se používá také ve sklářském průmyslu. Protože arsen doprovází fosfor, je obsažen i v odpadních vodách z praní prádla. Bylo zjištěno, že v pracích prostředcích se nachází až 13 mg/kg arsenu, přičemž na 1 obyvatele za 1 den připadá v městských odpadních vodách asi $2,6 \text{ mg As}$ [9].

2.3.1. Voda

2.3.1.1. Úvod

Ve vzorcích přírodních vod jsou toxické prvky přítomny v různých formách jednak v kapalně fázi, jednak vázané v suspendovaných tuhých částicích. Mezi oběma fázemi se ustavuje rovnováha závislá na chemických vlastnostech vzorku (zejména na pH, koncentraci aniontů, rozpustných plynů a dalších látek). Tyto procesy často vedou u kontaminovaných vod k přechodu iontů těžkých kovů do tuhých částic postupnou precipitací (např. ve formě sulfidů) a adsorpcí, takže o úhrnném zatížení dané části hydrosféry vypovídá spíše koncentrace prvků v sedimentech. Nicméně i přechodně zvýšený obsah toxických stopových prvků v důsledku jednorázového znečištění může vést k poškození či úhynu vodních organismů [10].

2.3.1.2. Formy výskytu ve vodách

Arsen se vyskytuje ve vodách v oxidačním stupni III a V. Bývá také organicky vázán. Nejčastější formy arsenu ve vodách jsou zobrazeny na Obrázku 1. Na Obrázku 2. je zobrazeno schéma biomethylace arsenu.

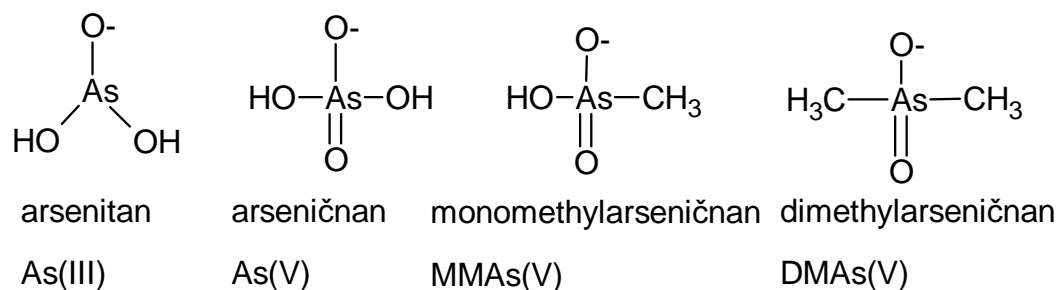
Z diagramu oblastí převažující existence (Obrázek 3.) vyplývá, že za oxických podmínek v neutrálním a alkalickém prostředí je ve vodě nejstabilnější formou As(V) . Přibližně v neutrálním prostředí přicházejí v úvahu iontové formy H_2AsO_4^- a HAsO_4^{2-} . V anoxických až anaerobních podmínkách dochází k redukci na As(III) a dominuje především nedisociovaná kyselina trihydrogenarsenitá H_3AsO_3 . Je zřejmé, že v oxickém a anoxickém prostředí je arsen obvykle přítomen v obou oxidačních stupních. V anaerobním prostředí za přítomnosti sulfidů se mohou tvořit málo rozpustné sulfidy As_2S_3 , resp. As_4S_4 , které jsou v rovnováze s rozpuštěnými formami HAsS_2 a AsS_2^- [9].

Oxidace As(III) na As(V) probíhá chemickou nebo i biochemickou cestou, avšak rychlost oxidace kyslíkem rozpuštěným ve vodě je velmi pomalá. To se týká i redukce v anoxických podmínkách. Proto dosažení rovnovážného stavu trvá ve stojatých vodách poměrně dlouho, a As(III) lze proto prokázat i v oxických podmínkách epilimnia a As(V) naopak i v anoxických podmínkách hypolimnia. V závislosti na složení vody se doba oxidace nebo redukce pohybuje v desítkách dní. Oxidace rozpuštěným kyslíkem lze katalyzovat sloučeninami mědi. Oxidace při úpravě vody chlorací je velmi rychlá, v případě použití chloraminů se však zpomaluje. Redukovat As(V) na As(III) lze poměrně snadno přidávkem síranu železnatého nebo přidávkem sulfidů, což je jednou z příčin redukce As(V) v hypolimniu nádrží a jezer [9].

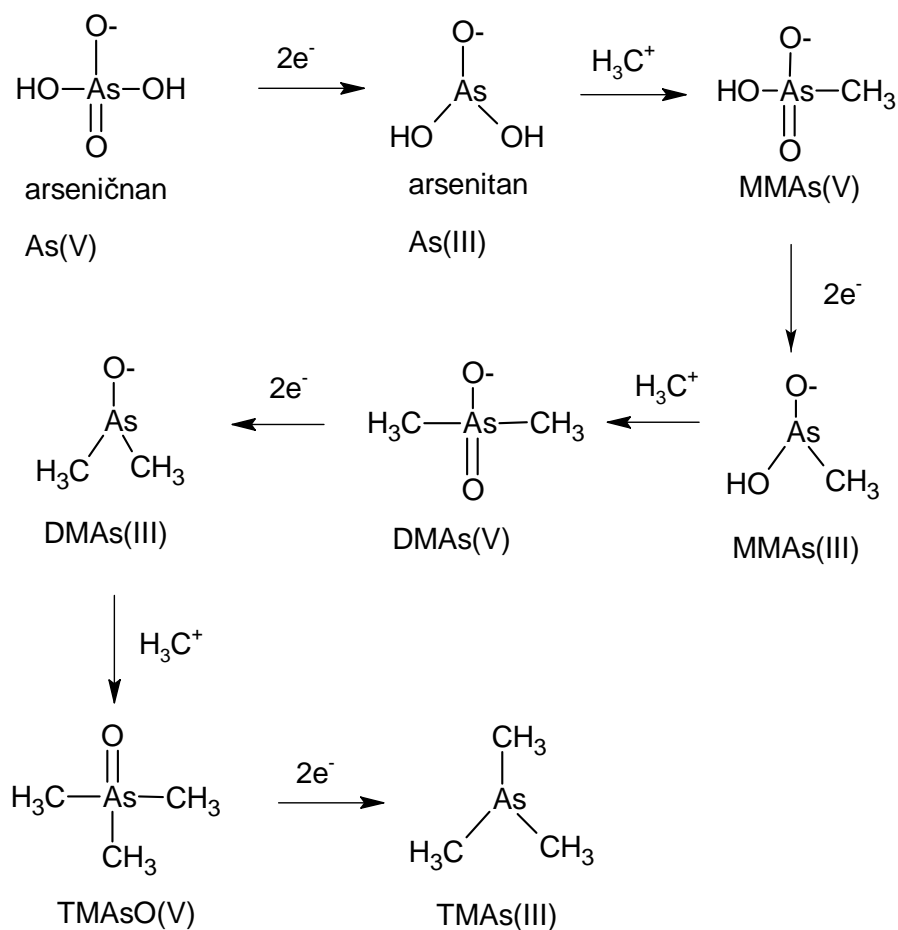
Stejně jako u rtuti se mohou biochemickou cestou tvořit různé methylderiváty (Viz kapitola 2.2.5.). Tvorba těchto methylarsinů může v přírodních v přírodních vodách ovlivňovat distribuci arsenu mezi kapalnou fází a sedimenty. Organické methylderiváty se tvoří

především v eutrofních vodách, méně v oligotrofních. Mechanismus jejich tvorby není dosud dostatečně prozkoumán. Kromě toho se může arsen vázat i v biomase (vznikají např. arsenobetain, arsenocholin, arsenofosfolipidy).

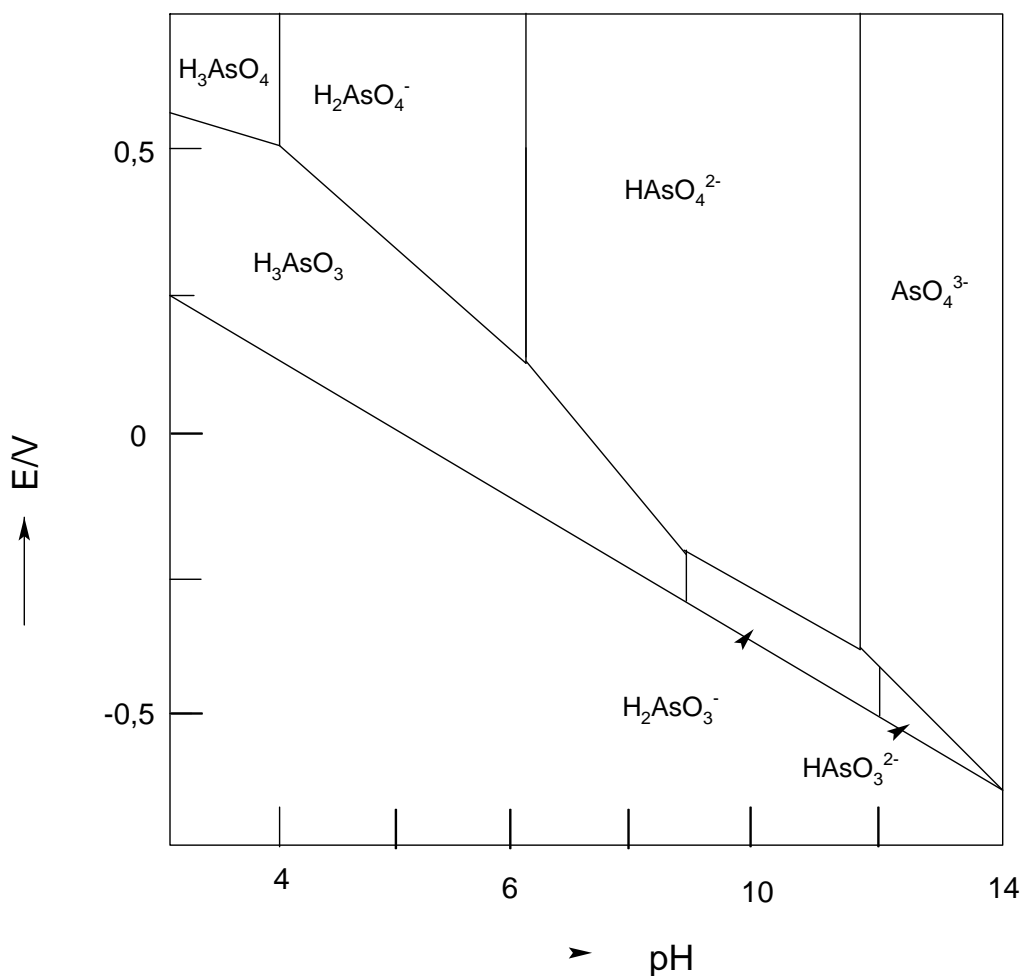
Kromě již zmíněných tuhých fází přicházejí v úvahu málo rozpustné arseničnany různých kovů, které mohou za určitých podmínek limitovat rozpustnost arsenu ve vodách [9].



Obrázek 1. Nejčastější formy arsenu ve vodách [4]



Obrázek 2. Schéma biomethylace arsenu [4]



Obrázek 3. Diagram oblasti převažující existence (E-pH diagram) systému As(III) – As(V) při koncentraci veškerého arsenu 0,01 mmol/l (0,75 mg/l), $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 0$ [9]

2.3.1.3. Chování ve vodách

Arsen má značnou schopnost kumulovat se v říčních sedimentech. Adsorpce a zpětné uvolňování arsenu ze sedimentů do kapalné fáze může být v některých případech určujícím faktorem jeho koncentrace v této fázi. Je však podstatně mobilnější než rtuť. Nehromadí se příliš v rybách, takže nebezpečí otrav při jejich konzumaci nebylo zaznamenáno [9].

Mimořádná pozornost byla věnována odstranitelnosti arsenu při úpravě vody na vodu pitnou. Bylo prokázáno, že arsen se velmi značně sorbuje na hydratovaných oxidech Fe a Al, přičemž As(V) se zadržuje podstatně více než As(III). Podle očekávání leží optimum adsorpce As(V) v kyselé oblasti pH, protože As(V) se zde vyskytuje převážně jako anion a jeho adsorpce vyžaduje naopak kladně nabitý povrch hydratovaného oxidu. Menší adsorpce As(III) může být způsobena tím, že je přítomen převážně v neiontové formě. Proto je výhodné převést předem všechny formy arsenu oxidací na As(V). Další příčinou je, že arseničnan železitý je méně rozpustný než arsenitan železitý. Účinnější je adsorpce na hydratovaném oxidu železitém než hlinitém [9].

2.3.1.4. Přírodní zdroje

Protože arsen je v přírodě v malých množstvích značně rozšířen, je běžnou součástí podzemních i povrchových vod. Jde obvykle o koncentrace v jednotkách až desítkách $\mu\text{g/l}$ [9]. V mořské vodě se koncentrace arsenu obvykle pohybuje v rozmezí od 1 $\mu\text{g/l}$ do 9 $\mu\text{g/l}$ [9]. Za přirozené pozadí v podzemních vodách se považuje koncentrace asi 5 $\mu\text{g/l}$ [9].

Pramenité vody obsahují vyšší koncentrace arsenu jen vzácně. V literatuře je uváděna oblast termálních pramenů Vaiotapu (Reporea, Nový Zéland), kde byla zaznamenána endemická otrava mlékem krav napájených z minerálních pramenů v této oblasti [11].

K nejznámější otravě arsenem dochází v Bangladéši (Obrázek 4.). Počet otrávených osob není znám. V současné době zde přibližně 57 milionu lidí pije vodu přesahující koncentrací arsenu limity pro pitnou vodu. V rámci programu UNICEF pro prevenci mikrobiálních chorob, např. cholery, bylo ve 20. století vybudováno zásobování obyvatel podzemní vodou. Tato voda neobsahuje mikrobiální kontaminaci, obsahuje však vysoké koncentrace arsenu [8].



Obrázek 4. Mapa Bangladéše [67]

2.3.1.5. Antropogenní zdroje

Nejčastěji jsou jak pramenité, tak i povrchové vody kontaminovány arsenem v okolí dolů, hald, hutí apod. Byly popsány případy značného až toxického znečištění povrchových toků odpadními vodami z dolu na arsen a odpadními vodami ze složité elektrárenského popílku pocházejícího z uhlí mimořádně bohatého na arsen [11]. V odpadních vodách z velkoprádelny je arsen obsažen v koncentracích dosahujících až 100 $\mu\text{g/l}$ [9].

2.3.1.6. Pitná voda

Maximální přípustné koncentrace As v pitné vodě byly legislativou mnohých zemí (Evropská unie) stanovené na 10 µg/l [7]. Světová zdravotnická organizace (WHO) snížila tuto koncentraci z 50 µg/l v roce 1993 [7]. V České republice je mezní hodnota pro pitnou vodu a balenou vodu 10 µg/l [12], [69]. Arsen v kojenecké je limitován hodnotou 5 µg/l [69]. Průměrná koncentrace v pitných vodách ČR je asi 2 µg/l [9]. Uvedené koncentrační limity platí pro celkový obsah arsenu nacházejícího se ve vodách. Poznatky o rozdílné míře toxických účinků jednotlivých sloučenin arsenu ukazují, že limitní koncentrace by měly být uzákoněny pro rozdílné formy tohoto analytu [4]. Ve vodárenských tocích je nejvyšší přípustná koncentrace As 50 µg/l a v ostatních tocích 100 µg/l [9].

2.3.2. Ovzduší

2.3.2.1. Zdroje emisí

As netvoří těkavé sloučeniny, do ovzduší se dostává prakticky pouze lidskou činností (např. spalováním fosilních paliv a dřeva konzervovaného přípravky obsahující arsen). Arsen je uvolňován především ve formě vázané na popílek, značné množství zůstává také ve škváře. Významné je hlavně spalování v elektrárnách, protože při spalování uhlí v domácích topeništích zůstává značná část As v popelu. Vysoké koncentrace As mohou být také v okolí metalurgických závodů zpracovávajících Cu, Pb a jiné kovy, které ve svých rudách obsahují stopy As. Přírodním zdrojem arsenu v ovzduší je vulkanická činnost. Atmosférickým spadem se As dostává do vody nebo půdy [13]. Tabulka 4. zobrazuje příklady limitů v ČR.

Tabulka 4. Příklady limitů v ČR [5]

Škodlivina	NPK-P průměrná [mg/m ³]
Arsen a sloučeniny	0,2
Arsenvodík	0,1

2.3.3. Půda

Variabilita obsahů arsenu v těchto materiálech (půda, říční a jezerní sedimenty, apod.) je určována především geologickými charakteristikami podloží [15]. Je ale známo, že se arsen v různých složkách životního prostředí vyskytuje ve velkém počtu anorganických i organických sloučenin, které se od sebe liší chemickými vlastnostmi, toxikologickými charakteristikami, biopřístupností pro rostliny a chováním v systému půda – rostlina [14].

2.3.3.1. Přírodní zdroje

Hlavními zdroji arsenu v půdě jsou arsenopyrit a další sulfidy obsahující As jako hlavní nebo stopovou komponentu, např. lölingit (FeAs₂) nebo pyrit (FeS₂) s obsahem arsenu. Po uvolnění ze sulfidů je As(III) oxidován na As(V) a v závislosti na jeho koncentraci mohou sloučeniny arsenu koprecipitovat s nově tvořenými hydro-oxidy železa (HFO) nebo mohou být adsorbovány na povrchu těchto minerálů, popřípadě se mohou zapojit do obou procesů. HFO jsou nejdůležitějšími sorbety As v půdách, ale svůj význam mají i oxohydroxidy hliníku a jílové minerály [16], [17].

V prostředí s vysokou primární koncentrací As a současně Ba, Ca, Fe, K, Mg a Pb mohou zvětváním sulfidů vznikat sekundární minerály, zejména arseničnany. Nejčastěji jsou zmiňovány karminit ($\text{Pb}(\text{Fe}(\text{III}))_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$), kaňkat ($\text{Fe}(\text{III})_2(\text{AsO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$), farmakosiderit ($\text{K}(\text{Fe}(\text{III}))_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 6 - 7\text{H}_2\text{O}$), pikrofarmakolit ($\text{H}_2\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{AsO}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), talmesit ($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tilasit ($\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$) a skodorit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Stupeň oxidace sulfidů závisí na koncentraci kyslíku, počtu iontů železa, teplotě a přítomnosti acidofilních mikroorganismů [14].

2.3.3.2. *Antropogenní zdroje*

Zemědělství rovněž představuje možné riziko vstupu organických i anorganických sloučenin arsenu do životního prostředí, protože se tyto sloučeniny používají jako pesticidy a též jako přídavky do krmných směsí v drůbežářském průmyslu. Tyto přípravky nejsou v Evropě schváleny k používání, ale studium transformací těchto sloučenin může dokázat nepříznivé dopady jejich aplikace [14].

V půdě se mohou obvyklé koncentrace zvýšit na stovky mg/kg po několikaletém používání postřiků arsenovými pesticidními preparáty, v okolí hutí zpracovávajících rudy barevných kovů, případně při jejich těžbě nebo v okolí tepelných elektráren spalujících uhlí s vyšším obsahem arsenu. Arsen se hromadí v povrchových vrstvách půdy a může ji časem sterilizovat pro růst některých rostlin, zejména motýlokvetých. K úplné sterilizaci jsou však nutné koncentrace, které v praxi nepřicházejí v úvahu a vyskytují se jen mimořádně. Do souvislosti s masovým používáním arsenových pesticidních preparátů v zemědělství v USA se dával vysoký obsah arsenu v tabáku amerických cigaret, na rozdíl od tabáku pocházejícího z Bulharska, Turecka a jiných zemí, kde pesticidní přípravky tohoto druhu nebyly masově používány. Problému obsahu arsenu v cigaretách byla věnována publicita, zvláště z hlediska jeho předpokládaných karcinogenních účinků u kuřáků [11].

Pro zemědělské použití půdy značně kontaminované arsenem se doporučovalo několik postupů, které měly snížit jeho toxicitu. Bylo to především přidáním většího množství fosfátů, což se příliš neosvědčilo, protože arsen uvolněný na základě kompetice z míst sorpce v půdě byl pro rostliny ještě toxičtější. Tento postup je možné použít v lehkých písčitéch půdách umožňujících vyplavení arsenu z ornice do hlubších vrstev. Neosvědčilo se ani přidání železitých či hlinitých solí, protože potřebné množství je neekonomicky velké a vyžaduje důkladné vápnění. Jednou z nejúčinnějších metod je zatím hluboká orba, která rozptyluje arsen ve větším množství sorpčního substrátu a urychluje tak průnik do hlubších vrstev. Doporučuje se i použití odolnějších polních plodin, např. žita [11].

2.3.3.3. *Arsen a mikroorganismy*

Důležitou roli při oxidaci a redukci arsenu v půdě, sedimentech, čistírenských kalech apod. hraje aktivita mikrobiální biomasy [18], [19]. Půdní bakterie jsou také schopny redukovat arseničnany na arsenitany a poté je methylovat na dimethylarsan. Rovněž houby jsou schopny konvertovat organické i anorganické sloučeniny arsenu na methylarsany [14]. Metabolická aktivita specifických mikrobiálních populací půdní biomasy hraje významnou roli ve speciaci anorganického arsenu v půdním roztoku. V aerobních půdních podmínkách byla v modelovém experimentu pozorována rychlá mikrobiální oxidace arsenitanu na arseničnan; redukce arseničnanu však zaznamenána nebyla [20].

Možnost ztrát arsenu z půdy tvorbou těkavých arsanů byla studována v průběhu anaerobní inkubace čistírenských kalů a byla prokázána přítomnost arsenovodíku, methylarsanu, dimethylarsanu a trimethylarsanu. Rovněž studium tvorby těkavých sloučenin arsenu čistými kulturami mikrofily anaerobního čistírenského kalu (*Methanobacterium formicicum*, *Methanosarcina barkeri*, *Methanobacterium thermo-autotrophicum*, *Desulfovibrio vulgaris*, *D. giga* a *Clostridium collagenovorans*) prokázalo přítomnost všech výše uvedených sloučenin arsenu a navíc jedné sloučeniny, kterou se nepodařilo identifikovat [21]. Bylo zjištěno, že dominantní podíl mobilního arsenu v čistírenském kalu tvořila DMA. Lze tedy potvrdit, že mikrobiální transformace sloučenin arsenu hraje velmi významnou roli ve změnách mobility tohoto prvku v půdě [22].

2.3.3.4. Půda v České republice

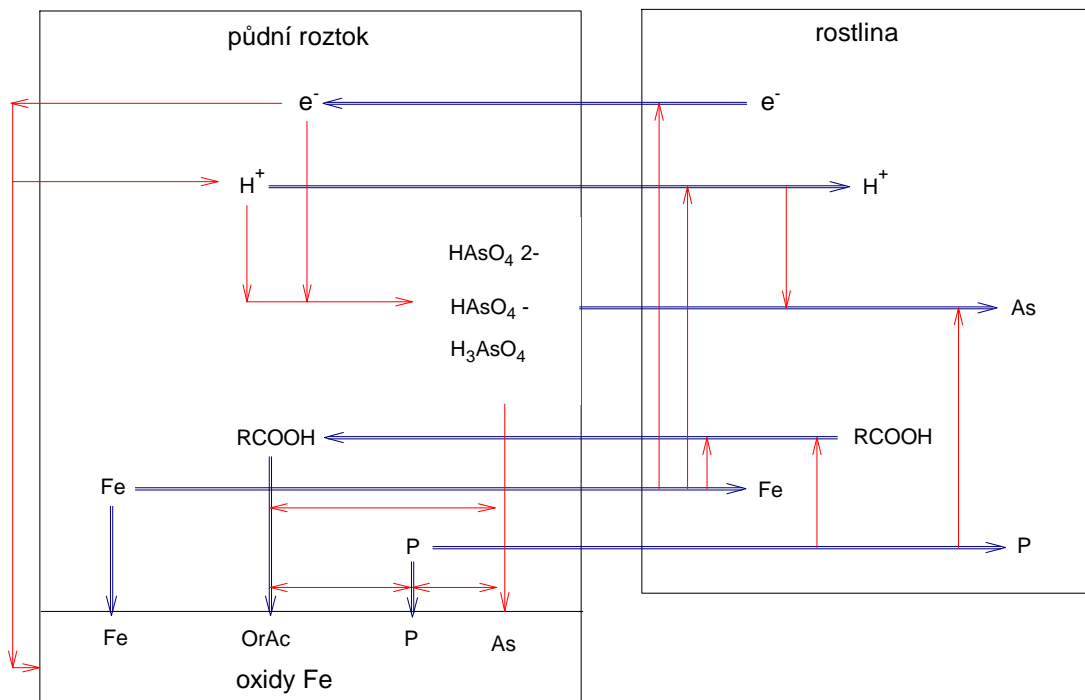
V České republice nepřestává být problematika kontaminace zemědělské půdy arsenem nejaktuálnější problém, ale je nutno vzít v úvahu vliv spalování hnědého uhlí, které má po celém světě mimořádně vysoké obsahy arsenu [23]. Dalším problémem jsou pak jednotlivé lokality, kde se nacházejí ložiska barevných a vzácných kovů, které jsou doprovázeny zvýšenými obsahy arsenu. Nejznámější z těchto lokalit je oblast Kutné Hory, kde středověká těžba stříbra zanechala poměrně masivní kontaminaci životního prostředí arsenem. Hlavním zdrojem arsenu je zde arsenopyrit a různé sekundární minerály [14]. Oblast Mokrsko je pak jedním z největších ložisek zlata v oblasti Českého masivu, která představuje 80 – 100 tun. Ruda obsahuje zvýšená množství arsenu (až 1), který je obsažen zejména v arsenopyritu a arsenem bohatého pyritu [14].

2.3.3.5. Arsen v rostlinách

Arsen patří mezi nejintenzivněji studované rizikové prvky z důvodu jeho toxicity pro člověka i ostatní živočichy. Rovněž fytotoxicita tohoto prvku je známa [14]. Hladina 0,01 – 1 mg/kg As je považována za normální a obsah 3 – 10 mg/kg za fytotoxický [14]. Ze zemědělských plodin jsou na účinky As nejcitlivější luštěniny. Fytotoxicita arsenu se u rostlin projevuje plasmolýzou pletiv kořenů a žloutnutím listů vedoucím až k nekróze špiček a okrajů listů [14]. Byl prokázán vliv zvýšené koncentrace As na snížení absorpce některých mikroprvků jako B, Cu, Mn, Zn rostlinami [24]. Hlavní roli při příjmu arsenu rostlinami hrají půdní vlastnosti a zdroj kontaminace arsenem [14]. Na Obrázku 5. je vidět model chování As v systému půda-rhizosféra-rostlina.

Toxicita pro rostliny je také modifikována rozpustností použitého preparátu, obsahem železa v půdě, případně použitými druhy průmyslových hnojiv [11]. Ukázalo se např. že anorganické sloučeniny arsenu jsou pětkrát toxičtější na písčitéch než na jílovitých půdách. Byla také zaznamenána vyšší fytotoxicita DMA po experimentálním přidavku této sloučeniny do písčité půdy ve srovnání s půdou hlinitou. Při tomto experimentu se také anorganické sloučeniny projeví jako méně toxické ve srovnání s DMA. Důvodem však byla zejména vyšší mobilita DMA v půdě a tedy vyšší podíl biopřístupného arsenu ve srovnání s anorganickými sloučeninami [25]. Výskyt jednotlivých sloučenin arsenu ve vyšších rostlinách a jejich distribuce do vyšších částí těchto rostlin jsou jednoznačně ovlivněny druhem rostliny [26]. Distribuce arsenu v jednotlivých částech rostlin je ovlivněna celkovým obsahem arsenu v rostlině a také stavem výživy rostliny. V této souvislosti jsou významné zejména obsahy fosforu, které významně ovlivňují příjem a transformaci jednotlivých sloučenin arsenu [27], [28].

Na silně kontaminovaných půdách rostliny absorbují větší kvanta arsenu, avšak v množství, které nepředstavuje akutní zdravotní nebezpečí pro člověka [11].



Obrázek 5. Model chování v systému půda-rhizosféra-rozlina [68]

2.4. Koloběh ve složkách životního prostředí

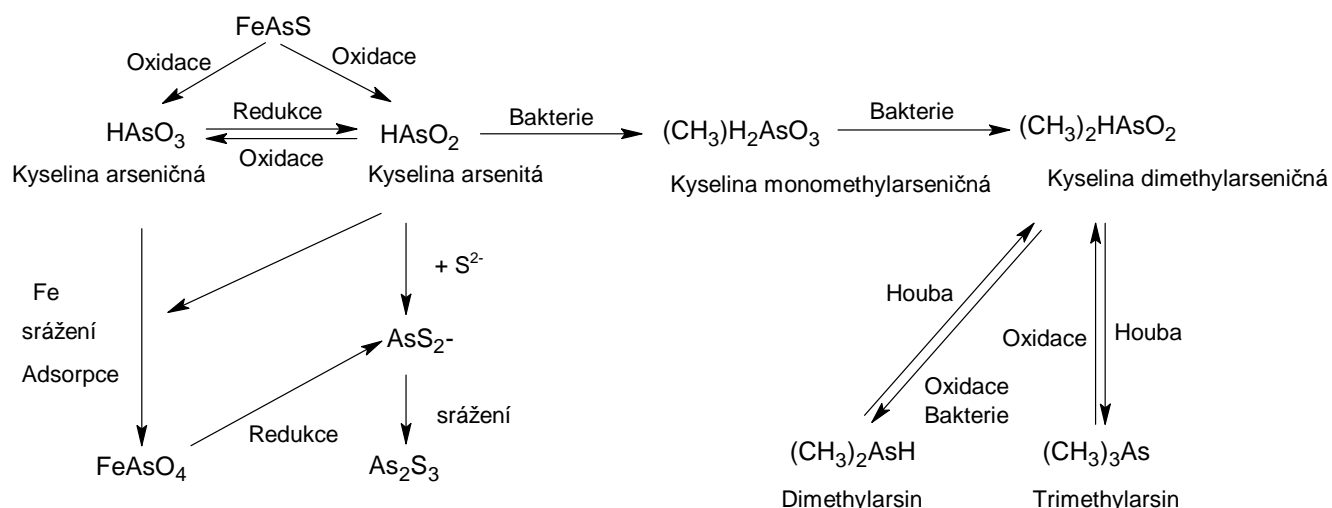
Hlavním cílem analytického stanovení rizikových prvků je získání podkladů pro hodnocení vlivu kontaminace na lidskou populaci i další složky životního prostředí, identifikace možných zdrojů znečištění a hledání souvislosti mezi úrovní kontaminace a případným vlivem na zdraví člověka nebo životní prostředí. Je tedy nutno zkoumat a pochopit transportní mechanismy, aby bylo možno pochopit chemický cyklus v biosféře. V biologických systémech jsou však mobilita a transport závislé zejména na chemické formě daného elementu. Stanovení celkového obsahu prvků ve vzorcích není tedy v tomto případě dostačující [14]. Důležitá je biopřístupnost prvků, která charakterizuje takový podíl prvku, který je v daném systému biologicky aktivní [29]. U suchozemských rostlin jde např. o takové formy prvku v půdě, které mohou být přijímány kořeny rostlin během vegetačního cyklu a mohou ovlivnit životní cyklus daných rostlin [14].

2.4.1. Mobilita arsenu v půdě

Pro odhad mobility těžkých kovů v životním prostředí je u půd a sedimentů důležité vyhodnocení jejich obsahu v půdním roztoku, resp. určení jejich vyluhovatelnosti ze vzorku působením různých extrakčních činidel. Extrakční pokusy mohou simulovat vymývání toxických prvků z půd nebo sedimentu, ke kterému dochází v přírodním prostředí, případně mohou poskytnout informace o podílu prvků přístupného rostlinám absorpcí kořenovým systémem [10].

Mobilita arsenu v půdě je velmi nízká ve srovnání s mobilnějšími elementy, jako jsou kadmium nebo zinek [14]. Z literatury je známo, že arsen je v půdě přítomen zejména ve formě arseničnanu, ale v redukčních podmínkách se snadno přeměňuje na arsenitan [30], [31], [32], [33]. Pokud hodnota redox potenciálu půdní suspenze poklesla pod 0 mV, pak byl přítomný arsen převážně ve formě As(III). Za oxidačních podmínek byl přítomen As(III) i As(V) [33]. Byla prokázána i přítomnost malého množství methylovaných sloučenin v půdě [32], [34]. Ve vodním extraktu nekontaminované půdy bylo nalezeno 91 % arseničnanu, 6 % arsenitanu a 3 % dimethylarsinátu (DMA) [35]. V této souvislosti byl diskutován i vliv typu a původu půdy, a také hladiny celkového arsenu v půdě [36], [37]. Byly také popsány rozdílné sorpční charakteristiky jednotlivých sloučenin arsenu v závislosti na fyzikálně-chemických vlastnostech půdy [38], [39].

Chování methylovaných sloučenin arsenu v půdě se liší od anorganických sloučenin tohoto prvku, přičemž zejména adsorpční charakteristiky DMA na oxidy železa (goethit a ferrihydrid) ukázaly nižší schopnost adsorpce této sloučeniny ve srovnání s As(V) a methylarsonátem (MA) [40]. Na Obrázku 6. je zobrazen metabolismus arsenu v půdě.



Obrázek 6. Metabolismus arsenu v půdě [41]

2.4.2. Mobilita arsenu ve vodách

Vzhledem k rozdílným oxidačně-redukčním podmínkám dochází ve vodách hlubších nádrží a jezer k vertikální stratifikaci As(III) a As(V). Na distribuci arsenu se může v létě do značné míry podílet i biologická redukce fytoplanktonem v epilimniu, ve kterém pak převažuje As(III). Kromě toho se může As(III) oxidovat nejenom rozpuštěným kyslíkem, ale také působením oxidů manganu. Redukce As(V) v bezkyslíkatém hypolimniu probíhá jen zvolna, avšak je urychlována přítomností sulfidů a Fe(II). Byl prokázán také vznik methylderivátů, kyseliny dimethylarsinové a methylarsonové [9].

Vertikální stratifikaci As v eutrofizovaných jezerech a nádržích v období letní stagnace lze znázornit takto [9]:

- Epilimnion (oxické podmínky): postupná oxidace na As(V), vznik methylderivátů (především kyseliny dimethylarsinové a methylarsonové) biologickou činností fytoplanktonu, adsorpce na hydratovaných oxidech Mn a Fe [9].
- Hypolimnion (anoxické podmínky): postupná redukce na As(III), desorpce z hydratovaných oxidů Fe a Mn, uvolňování As při destrukci biomasy [9].
- Sedimenty (anaerobní podmínky): další redukce na As(III), srážení As jako málo rozpustné sulfidy, koprecipitace s FeS, vlivem mikrobiální činnosti vznik organických methylderivátů, které přecházejí zpět do hypolimnia [9].

2.4.3. Mobilita arsenu v ovzduší

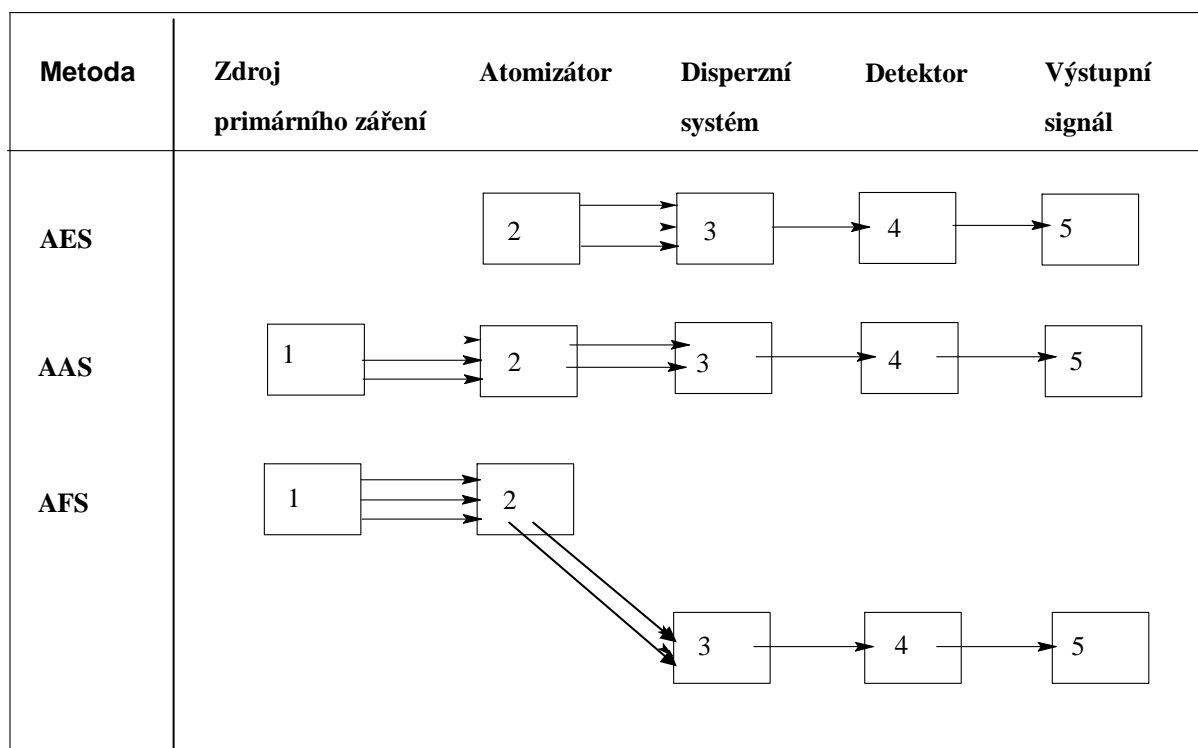
Arsen se do vzduchu uvolňuje především lidskou činností. Z ovzduší se potom buď spadem nebo vymytím deštěm dostává do půdy nebo vody, kde může přetrvávat velice dlouhou dobu, protože má značnou schopnost kumulovat se v sedimentech [13].

2.5 Metody stanovení arsenu

Pro stanovení arsenu lze použít celou řadu metod, nejčastěji jsou to však metody optické a to metody atomové spektrometrie.

2.5.1. Atomová spektrometrie

Všechny metody optické atomové spektrometrie jsou založeny na interakcích atomů a elektromagnetického záření. Podle toho, jestli sledujeme emisi ze zdroje záření, či absorpci zdroje záření prostředím nebo atomovou fluorescenci, jsou uspořádány jednotlivé konstrukční prvky měřicího zařízení. Základní funkční schéma metod optické spektrometrie je na Obrázku 7. Schematicky zobrazuje atomovou emisní spektrometrii (AES), atomovou absorpční spektrometrii (AAS) a atomovou fluorescenční spektrometrii (AFS). Je vidět, že řada instrumentálních prvků je pro jednotlivé metody společná. V každé metodě má jednotlivá funkce obdobné části zařízení (zdroj záření, detektor, atomizátor apod.) trochu odlišný charakter a význam [42].



Obrázek 7. Blokové schéma metod optické atomové spektrometrie [42]

2.5.1.1. Atomová emisní spektrometrie

Princip metody

Emisní atomová spektrometrie (AES nebo také optická emisní spektrometrie OES) je založena na sledování emise elektromagnetického záření volnými atomy látek v plynném stavu [43].

Instrumentace

Optické emisní spektrometry je možné rozdělit do dvou skupin:

- Podle počtu kanálů a způsobu zpracování signálu na simultánní, sekvenční a kombinované.
- Podle prostředí v optické části na evakuované, vzduchové a plynem plněné [42].

Atomový emisní spektrometr se skládá z budícího zdroje, optického spektrometru a elektroniky s výpočetním systémem [43].

Budící zdroj

Ten dodává energii potřebnou pro vyvolání emise záření atomy vzorku. Vzorek převádí z tuhé fáze nebo z roztoku do plynné fáze, ve které nastane atomizace a excitace elektronů [43]. Budícím zdrojem mohou být např. *jiskrový*, *obloukový* nebo *plazmový výboj*.

Jiskrový výboj je opakující se krátkodobý vysokonapěťový elektrický výboj. V jiskře dosahuje teplot více než 12000 K. Používá se hlavně v kvantitativní analýze kovů [43].

Obloukový výboj je trvalý elektrický výboj mezi dvěma elektrodami, z nichž katoda je z kovového vzorku. Dosahuje teplot 4000 až 8000 K. Vzhledem k citlivosti je vhodný ke stanovení stopových prvků a kvalitativní analýze. Stálý obloukový výboj dává hůře reprodukovatelné výsledky a již se nepoužívá. Používá se tzv. řízený elektrický oblouk, který je až 600krát za sekundu přerušovaný [43].

Plazmový zdroj dovoluje analyzovat vzorky v roztoku. Nejčastěji se používá argon-argonové indukčně vázané plazma (ICP). Plazma vzniká působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole pomocí indukční cívky v prostředí argonu a její teplota je až 10000 K. Do plazmatu je vnášen aerosol roztoku vzorku v toku argonu. Plazmový hořák z taveného křemene je chlazen argonem nebo dusíkem. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je v současnosti velmi často používanou technikou pro stanovení řady prvků v nejrůznějších materiálech s vysokou citlivostí [43].

Optický spektrometr

Optický spektrometr se skládá z optických součástí, monochromátoru a detektoru.

Monochromátory

V metodě OES se vyžaduje vymezení úzkého spektrálního intervalu monochromátorem s vysokou rozlišovací schopností. Disperzním prvkem současných spektrometrů je difrakční rovinná mřížka s profilovanými vrypky na odraz. Dopadá-li na mřížku rovnoběžný svazek paprsků, dochází difrakcí k odrazu pod různými úhly v závislosti na vlnové délce. Mřížka se chová jako řada úzkých štěrbin. V současné době se vyrábějí difrakční mřížky z keramického materiálu ZENODUR, který má téměř nulový koeficient tepelné roztažnosti. Dalšími typy mřížek mohou být interferometricky zhotovené mřížky, či echelle-mřížka [42].

Čím větší je počet vrypů, tím se dosáhne větší disperze, tj. oddělení sousedních spektrálních čar od sebe [42].

Optické spektrometry

Záření se šíří z bodového zdroje a vstupuje přes čočku na vstupní štěrbinu. Její šířka je v rozmezí 10 – 25 nm a její délka je až 5 cm. Ze vstupní štěrbinu záření dopadá na difrakční mřížku. Na výstupní ploše se objeví obraz vstupní štěrbinu pro jednotlivé spektrální čáry záření dopadajícího na vstupní štěrbinu. Za výstupními štěrbinami je umístěn detektor [42].

Detektory

Detektory slouží k měření intenzity záření, které vzorek emituje nebo které vzorkem prošlo. Základem detektoru elektromagnetického záření je čidlo, které převádí elektromagnetické záření vycházející z měřeného objektu jako vstupní neelektrický signál na signál výstupní, který je elektrický. Vystupující signál je upraven vhodnými obvody (zesilovač, filtry, apod.) na potřebný tvar pro vyhodnocovací zařízení [43].

- Emisní fotoelektrické články: Mezi emisní fotoelektrické články patří *fotonky* a *fotonásobiče*. Dopadající fotony vyrážejí z fotocitlivého povrchu fotokatody elektrony. Jejich proud směřuje k anodě [43].

U fotonásobičů je proud zesilován zařazením dynod mezi katodu a anodu. Elektron vyražený fotonem z fotokatody míří na první dynodu. Dopadající elektron z jejího povrchu vyráží až dva nové elektrony. Ty potom míří na další dynodu, atd. Na anodu dopadá $10^6 - 10^7$ násobný proud než ve fotonce bez použití dynod [43].

- Polovodičové fotoelektrické články: Na krystal křemíku křemíkové *photodiody* je připojeno vnější napětí v závěrném směru. Vyskytují se zde dvě oblasti. Jedna, kde je přebytek děr a druhá, kde je přebytek elektronů. Dopadající záření uvolňuje elektrony uvnitř materiálu polovodiče, které míří do oblasti s přebytkem děr a umožňuje vést elektrický proud, který je měřen [43].

Diodové pole je seskupení několika set až tisíc fotodiod, které úplně pokrývají vymezený interval vlnových délek. Foton po dopadu na fotodiodu vyvolá fotoelektrický proud. Tento proud vybije kondenzátor, se kterým je dioda spojena. Měří se proud, který je nutný na opětné dobití kondenzátoru [43].

Detektor CCD je křemíkový polovodičový čip, který obsahuje diskrétní čtvercové fotocitlivé jednotky (pixely) o šířce 10 – 30 μm , které pak tvoří jednotlivé body výsledného obrazu. Každý pixel má citlivost fotonásobiče [43].

Dopad fotonu na vstupní část generuje elektron, který je uchován v „potenciálové jámě“ těsně pod povrchem, kde je obsažen SiO_2 . Počet nábojů v jámě kumulativně narůstá s množstvím fotonů dopadajících na povrch, tedy větší osvětlení znamená větší náboj. Přenosovou částí je náboj přenášen pomocí elektrického pole k výstupní části. Odtud elektrony projdou na zesilovač čipu. Individuální náboj pixelu je konvertován na výstupní napětí [43].

Součástí spektrometru jsou pomocné jednotky pro zajištění evakuování spektrometru, pro optické seřízení, pro regulaci průtoku argonu a pneumatický systém upínání vzorku a ovládání poklopu jiskřiště [42].

2.5.1.2. Atomová absorpční spektrometrie

Princip metody

Podstatou metody je absorpce vhodného elektromagnetického záření volnými atomy v plynném stavu. Absorbovat se bude záření, které splňuje podmínku (Rovnice 3.):

$$E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_1}, \quad E_2 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_2} \quad \text{atd.}$$

(Rovnice 3. Definice rozdílu energií [43])

kde E_0 je energie základní hladiny a E_1, E_2 jsou energie excitovaných hladin. Sleduje se absorbance, která je podle Lambert-Beerova (Rovnice 4.) zákona přímo úměrná koncentraci stanovovaného prvku. S výhodou je možné použít metody kalibrační křivky, která je lineární [43].

$$I = I_0 \cdot \exp(-\kappa \cdot n \cdot l),$$

(Rovnice 4. Lambert-Beerův zákon [42])

kde I_0 a I je intenzita čáry před průchodem a po průchodu absorbující vrstvou tloušťky l , κ je atomový absorpční koeficient pro danou čáru, n je počet volných atomů v jednotce objemu (rozměr cm^{-3}) [42].

Instrumentace

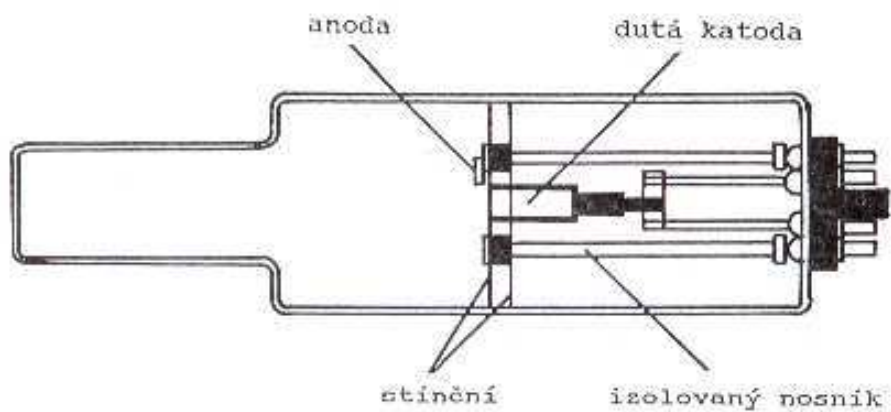
Atomové absorpční spektrometry jsou konstruovány nebo pracují jako:

- Jednopaprskové přístroje, které měří sekvenčně nejdříve neabsorbovanou čáru a pak absorbovanou.
- Dvoupaprskové přístroje, které porovnávají dva paprsky získané dělením zdrojového záření rotujícími zrcadlovými segmenty. Jeden paprsek prochází přes absorbující prostředí a druhý, srovnávací, mimo [43].

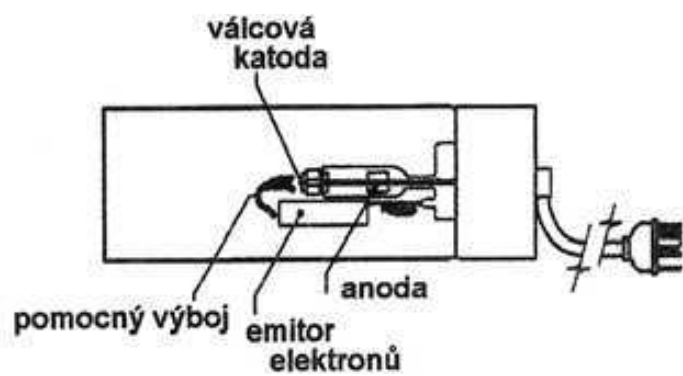
Štěrbina monochromátoru propouští interval vlnových délek o šířce 0,5 nm, zatímco absorpční čára je široká jen asi 0,002 nm. Znamená to, že kdyby se použil polychromatický zdroj, na detektor by procházelo ve značné míře neabsorbované záření blízké absorbované vlnové délce. Takový přístroj by byl málo citlivý. Z toho důvodu se v AAS používají speciální výbojky [43].

Zdroj

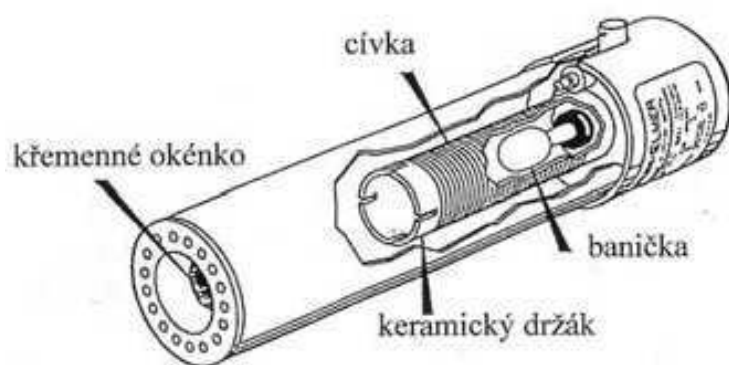
Čárovým zdrojem mohou být tzv. *výbojky s dutou katodou*, *bezelektrodové výbojky* či *superlampy*. Např. u *výbojky s dutou katodou* (Obrázek 8.) je katodou dutý váleček ze stejného kovu, který se stanovuje, anodou je wolframový nebo molybdenový drát. Lampa obsahuje argon (neon) tlaku do 1 kPa. Vložení napětí 400 V vyvolá doutnavý výboj, při němž vznikají ionizované atomy vzácného plynu, které bombardují kov. Uvolněné atomy kovu se srážkami excitují a při deexcitaci vysílají potřebné záření [43]. *Bezelektrodové výbojky* (Obrázek 10.) jsou křemenné či skleněné baňky naplněné vzácným plynem, uvnitř je zatavená elektroda s miligramovým množstvím halogenidu příslušného kovu. Buzení je zprostředkováno generátorem v radiofrekvenčním nebo mikrovlnném poli. Záření výbojky je závislé na teplotě výbojky, tedy na tenzi par. Výhodou těchto výbojek je jejich vysoká intenzita a dlouhá životnost [70]. U *superlampy* (Obrázek 9.) je vnitřní prostor katody bombardován elektrony z editoru, což vyvolá intenzivní buzení. Je nutné mít přídatný elektrický zdroj. Při tomto procesu je potlačena samoabsorpce a to vede k vyšší intenzitě záření [71].



Obrázek 8. Výbojka s dutou katodou [71]



Obrázek 9. Superlampa [71]



Obrázek 10. Bezelektrodová výbojka [71]

Atomizátor

Atomizátor slouží k převedení vzorku do stavu volných atomů. Jeho teplota by měla být dostatečná k atomizaci, ale nižší, než je třeba k výraznější excitaci atomů. Potřebná teplota je zpravidla 2000 – 3000 °C [43].

AAS lze rozdělit podle typu atomizátoru na tři techniky: *plamenovou* (F-AAS), *elektrotermické atomizace* (ETA-AAS), *techniku studených par* (CV-AAS) a *techniku generování hydridů* (HG-AAS).

Plamenový atomizátor tvoří plamen, do kterého je pneumatickým zmlžovačem nebo pomocí ultrazvukového rozprašování vnášen roztok vzorku. Aerosol vzorku je smíšen s topným plynem a oxidovadlem a je vnášen do plamene, kde se atomizuje. Délka plamene zajišťuje dostatečnou absorpční dráhu. Často se používají univerzální hořáky délky 100 mm (pro nejčastěji užívané plameny acetylen/vzduch, acetylen/oxid dusný). Podle druhu a poměru paliva a okysličovadla dosahuje různých teplot. Generování atomů zlepšují redukční podmínky, proto je vhodný nadbytek paliva. Vysoký podíl paliva však snižuje teplotu plamene. Směsi paliva a oxidovadla běžně užívané v plamenové atomizaci jsou uvedené v Tabulce 6. [43].

Účinnost generování atomů v plameni poměrně dosti ovlivňují jednotlivé složky roztoku analytu včetně rozpouštědla. Proto je potřebné připravovat pro konkrétní prvky roztoky co nejkonstantnějšího složení. Když to není možné např. u vzorků kontaminované odpadní vody, musíme použít metodu standardního přídatku [43].

Tabulka 6. Teploty plamene v plamenovém atomizátoru [43]

Palivo	Oxidovadlo	Teplota [°C]
propan	vzduch	1900
acetylen	vzduch	2300
acetylen	kyslík	3100
acetylen	oxid dusný	3000
vodík	kyslík	2600

Elektrotermický atomizátor (ETA) je grafitová trubice vyhřívána elektrickým proudem, která je umístěna do optické osy spektrometru. Vzorek je do atomizátoru vnášen pomocí autodávkače v objemu 5 – 50 µl na vnitřní stranu trubice nebo platformu. Pracuje se v ochranné atmosféře tvořené proudem argonu. Teplotní program má tři fáze [43]:

- Sušení (50 – 200 °C) – odpaření rozpouštědla
- Žhánění (200 – 800 °C) – rozklad matrice
- Atomizace – prudké zahřátí během několika sekund na teplotu atomizace (2000 – 3000 °C); mnohdy k atomizaci dochází i při nižších teplotách [43].

Odstraněním rozpouštědla a matrice se zbavíme nepříjemných vlivů, které tyto složky vzorku mají v plamenové atomizaci. Místo grafitu může být použit kov s vysokou teplotou tání, např. wolfram. Zatímco u plamenové atomizace je signál stálý, u elektrotermické atomizace je registrován přechodný signál – pulz [43].

Technika studených par spočívá v redukci Hg(II) chloridem cínatým nebo borohydridem sodným na elementární formu v kapalně fázi a převedení atomů rtuti do plynné fáze a do optické cesty AAS. Vypuzení atomových par rtuti z vyvíječe se provádí proudem plynu (Ar, N₂, vzduch) přes sušící vrstvu (CaCl₂, Mg(ClO₄)₂, silikagel) do absorpční kvyety (délky 10 – 20 cm), která nahrazuje hořák AAS [42].

Technika generování hydridů je založena na redukci analytu na hydrid v kapalně fázi. Následuje jeho převedení do plynné fáze a následná atomizace v optické cestě. To vede ke zvýšení citlivosti a omezení interferencí. Pro převedení analytu na hydrid bylo používáno různých redukčních činidel (Sn^{2+} , Ti^{3+} , aj.). V současné době je nejvýhodnějším redukčním činidlem tetrahydroboritan sodný. K atomizaci se používají grafitové atomizátory, plamínek v křemenné trubici, či vyhřívaná křemenná trubice [42].

Monochromátor

Toto zařízení bylo již popsáno v předchozí kapitole 2.5.1.1. – optický spektrometr.

Detektor

Viz kapitola 2.5.1.1.

2.5.1.3. Atomová fluorescenční spektrometrie

Absorpcí kvanta elektromagnetického záření přechází atom do vzbuzeného stavu. Získanou budicí energii atom ztrácí zvláště srážkami s okolními částicemi, nejčastěji s molekulami. Budicí elektronová energie atomu se mění v jiné formy energie. Vzbuzeý atom může část budicí energie opět vyzářit formou tzv. fluorescenčního záření [42].

V atomové fluorescenční spektrometrii se fluorescenční záření měří obvykle kolmo k excitačnímu paprsku. I pro AFS se uplatňuje Lambert-Beerův zákon (Rovnice 4.) [42].

Jako **zdroje** primárního záření se v AFS používají výbojky s dutou katodou (kapitola 2.5.1.2.), bezelektrodové výbojky (kapitola 2.5.1.2.) a v poslední době také laditelné barevné lasery, které mají větší účinnost absorpce. **Atomizačním prostředím** bývá plamen, grafitový atomizátor ale i indukčně vázané plazma (kapitola 2.5.1.2.). Oddělení fluorescenčního signálu od vlastní emise termicky vzbuzeých atomů se dosáhne, podobně jako v AAS, modulováním primárního záření. Předností AFS je, že použitím čárových zdrojů primárního záření je emitovaná fluorescence dokonale specifická – dochází k fluorescenci výhradně stanovovaného prvku [42]. Zařízení, jako **detektor** a **disperzní systém** jsou shodná s ostatními technikami atomové spektrometrie.

2.5.2. Speciační analýza

Speciační analýza má za úkol stanovit koncentrace všech chemických forem (struktur), ve kterých je prvek ve vzorku přítomen. K tomu se používají účinné chromatografické a elektroforetické techniky, které jsou obvykle ve spojení se spektrálními metodami umožňujícími specifické stanovení příslušného prvku. Důvodem k tomuto složitému a často nákladnému postupu jsou rozdílné fyziologické účinky různých sloučenin téhož kovového prvku. I když se jedná většinou o organometalické sloučeniny, jsou známy i rozdíly v anorganických sloučeninách způsobených rozpustností nebo valencí prvku [44].

2.5.2.1. Speciace arsenu

K nejpoužívanějším technikám pro stanovení specií (forem) arsenu patří techniky atomové absorpční spektrometrie (AAS), a to především technika generování hydridů (HG-AAS), technika elektrotermické atomizace (ETA-AAS) a v posledním období i spojení techniky generování hydridů s následnou atomizací hydridů v elektrotermickém atomizátoru (HG-ETA-AAS) ve spojení s výkonnými separačními technikami [4].

2.5.2.2. Využití techniky ETA-AAS ve speciační analýze arsenu

ETA-AAS, která umožňuje spolehlivě stanovit celkové stopové obsahy velkého počtu analytů v různých typech matric, slouží ve speciační analýze jako selektivní a vysoce citlivý detektor [45], [46], [47]. V případě arsenu je však stanovení spojené s řešením závažného problému, kterým je ztráta arsenu z atomizátoru. Na jeho zadržení v atomizátoru v průběhu pyrolýzy je proto potřebná tzv. „modifikace analytu“. Arsen, který je původně prchavější než

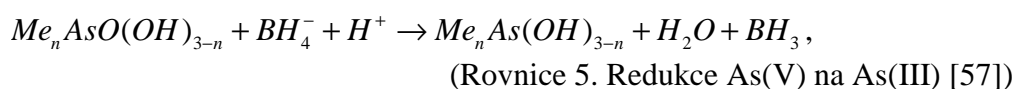
matrice, je během pyrolýzy díky modifikaci chemicky a tím i teplotně stabilizovaný. Inovativní trend v ETA-AAS zaznamenal používání tzv. „permanentních modifikátorů“. Existuje několik způsobů permanentního nanosení modifikátoru na vnitřní stěnu grafitové kyvety a nebo na platformu vloženou do grafitové kyvety [4]. K nejdůležitějším výhodám použití permanentního modifikátoru patří zkrácení doby stanovení a zvýšení životnosti grafitové kyvety [48]. K nejčastěji používaným permanentním modifikátorům při stanovení arsenu patří platinové kovy (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru) a karbidotvorné prvky (Zr, Nb, Ta, W) [48], [49], [50], [51].

ETA-AAS je možné použít jen pro stanovení celkového arsenu nacházejícího se ve vzorcích. Pro speciaci jeho jednotlivých forem je proto potřebné před samotnou detekcí použít vhodnou separační techniku, která slouží jednak na oddělení sledované formy analytu, ale i na jeho zakoncentrování [4]. Mezi technikami, které jsou používány na separaci různých specií arsenu, patří k nejpoužívanějším technikám vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) [52], [53]. Nejčastěji separované formy arsenu jsou anionty As(III), As(V), MMAs(V) a DMAs(V) a nebo kationty AsB, AsC a TMsAs(V) (tetramethylarseniový kation) [4]. Používané módy HPLC jsou anionto-výměnná HPLC buď s izokratickou nebo gradientovou elucí či kationto-výměnná HPLC s izokratickou elucí. V případě separace současně aniontů i kationtů se používá technika spojení kolon, která kombinuje anionto-výměnnou a reverzně-fázovou separaci [54]. Spojení HPLC-ETA-AAS je možné realizovat off-line nebo on-line. Off-line kombinace vyžaduje účinnou separaci a následný sběr jednotlivých frakcí [55]. On-line kombinace v tomto případě naráží na dva zásadní problémy, a to na malé objemy (desítky μl), které mohou být dávkovány do elektrotermického atomizátoru a na problém průtokového uspořádání s typicky neprůtokovým detektorem. K vyřešení prvního problému napomohla miniaturizace separačních kolon, při jejichž použití je možné nainjektovat celý eluční objem do předehřáté grafitové kyvety [4].

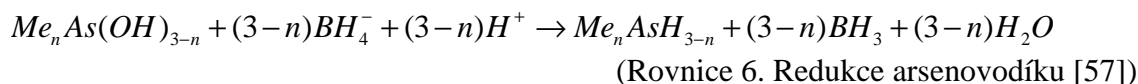
2.5.2.3. Využití techniky HG-AAS ve speciální analýze arsenu

HG-AAS se vyznačuje poměrně vysokou citlivostí a jednoduchou instrumentací. Je založená na tvorbě kovalentního hydridu, který se z roztoku analyzovaného vzorku vedeného do atomizátoru (nejčastěji křemenná kyveta), jenž může být vyhříván plamenem nebo elektricky. Do popředí se dostala účinná redukce s NaBH_4 , která je téměř univerzálně používaná na generování hydridů od svého uvedení [4].

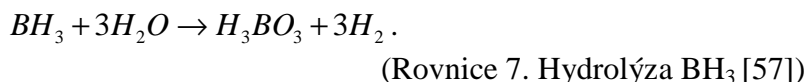
Při studiu tvorby hydridů bylo zjištěno, že i při použití vysokých koncentrací NaBH_4 , a při optimálních podmínkách koncentrace použité kyseliny, jsou odezvy příslušející As(V) o 10 % nižší v porovnání s As(III) [56]. Je to z toho důvodu, že tvorba arsenovodíku z As(V) probíhá ve dvou krocích. Prvním je redukce As(V) na As(III) (Rovnice 5.) a až následně tvorba arsenovodíku (Rovnice 6.). Jestliže redoxní reakce, která zahrnuje přenos elektronu je poměrně pomalá a závislá na pH, je možné uvedené poznatky využít na rozlišení zmíněných forem arsenu. Pro As(V) se doporučuje uskutečnit reakci při $\text{pH} \leq 1$ (nejčastěji v prostředí 1 – 2 mol/l HCl), zatímco pro As(III) se doporučuje uskutečnit reakci v mírně kyselém prostředí s pH okolo 5 [57]. MMAs(V) a DMAs(V) tvoří odpovídající hybridy MeAsH_2 a Me_2AsH při pH 1. Kromě pH však v případě speciace hraje důležitou roli i kinetika reakcí a kompletace jednotlivých specií [58], [59].



kde Me = methyl a n se může pohybovat od 0 do 3.



Vzniklý BH_3 hydrolyzuje za vzniku kyseliny borité a vodíku (Rovnice 7.).



Při celkovém stanovení arsenu se právě proto doporučuje zredukování As(V) na As(III), přičemž se používají různé redukční roztoky i rozdílné postupy. K nejpoužívanějším patří redukce s KI a kyselinou askorbovou [60]. Kromě uvedené redukce je možné použít i redukci činidly obsahujícími -SH skupinu, jako například L-cystein, L-cystin nebo thioglycerol [61]. Existují dva základní způsoby generování hydridů, a to kontinuální a vsádkový.

Při vsádkovém uspořádání (batch-HG-AAS) reaguje okyselený vzorek a redukční činidlo v reakční nádobě a vzniklý hydrid je buď přímo vedený proudem inertního plynu do atomizátoru, nebo je zachycen vymražením a až následně je vedený proudem nosného plynu do atomizátoru. Při kontinuálním uspořádání se okyselený vzorek a redukční činidlo střetávají v průtoku a vzniklý hydrid je separovaný od kapaliny v separátoru fází[4].

Hlavní výhodou HG-AAS je separace analytu od matrice, což snižuje riziko interferencí [62]. Ve většině speciálních studií se využívají dva postupy, které umožňují stanovit celkový arsen po předchozí redukci As(V) v silně kyselém prostředí a samostatně stanovit As(III) v mírně kyselém prostředí s využitím většinou nižších koncentrací $NaBH_4$ [63]. Existují i postupy, kterými je možné stanovit čtyři nejčastější formy arsenu ve vodách [4].

HPLC separace ve spojení s HG-AAS detekcí umožňuje běžně stanovit ty sloučeniny arsenu, které jsou schopné tvořit hydridy [4]. Vzájemná separace As(III), As(V), MMAs(V), DMAs(V), AsC, AsB a jejich následné stanovení je spojené s problémem, který souvisí s neschopností AsC a AsB tvořit hydridy. Tyto sloučeniny jsou odolné vůči působení koncentrovaných kyselin a oxidačních činidel (nebo jejich směsí) [64]. V tomto případě se ukázala být účinná UV-fotooxidace. Spojení HPLC-UV-fotooxidace a následné detekce bylo využito právě při separaci a následném stanovení šesti sloučenin zmíněných v tomto odstavci. Je možná i separace jen organických sloučenin arsenu pomocí HPLC a následné stanovení HG-AAS s využitím on-line spojení s UV-fotooxidací [65].

2.5.2.4. Využití spojení HG-ETA-AAS ve speciální analýze arsenu

Pro atomizaci hydridů je možné využít i elektrotermické atomizátory. Jsou tři možnosti jejich použití, a to *in situ* zachycení hydridů, které využívá elektrotermický atomizátor pro sběr hydridů i pro jeho atomizaci, on-line atomizace a atomizace z absorpčních roztoků obsahujících zachycené hydridy. *In situ* sběr a zakoncentrování hydridů zlepšuje detekční limity oproti přímému zavedení hydridů do atomizátoru [4].

Chemická modifikace využívaná při stanovení arsenu ETA-AAS je i v tomto spojení nevyhnutelná, přičemž se využívají především permanentní modifikátory popsané v kapitole 2.5.2.2. [4].

Selektivní tvorbu hydridů při striktně kontrolovaných podmínkách je možné využít i v tomto spojení na speciaci nejčastěji se vyskytujících druhů arsenu ve vodách, speciaci As(III) a As(V), či speciaci celkového arsenu [4].

2.5.2.5. Speciační analýza půdy

Speciace sloučenin arsenu v pevné matici začíná extrakcí vzorku či mikrovlnnou extrakcí. Je popsáno nepřehledné množství postupů pro jednotlivé matrice, např. směsí methanol-voda (1:1). Podle typu vzorku (půda, sediment, rostliny, biologický materiál) trvá třepání navážky s extrakčním činidlem i několik hodin [44]. Při mikrovlnné extrakci se v důsledku elektromagnetického vlnění o frekvenci 2450 MHz začne rozpouštědlo zahřívat na teplotu varu a dochází k urychlení extrakce analytu [72]. Potom se směs odstředí, čistý extrakt se přenesení do další baňky a zbytek po extrakci se promyje další dávkou extrakčního činidla. Extrakty se odpaří do sucha, odparek rozpustí ve vodě a po filtraci se analyzuje [44].

Jednoznačně je, v případě speciace arsenu jako separační metoda, upřednostňována kapalinová chromatografie ve spojení s metodami atomové absorpční, emisní a hmotnostní spektrometrie [44].

K separaci sloučenin arsenu se používají kolony plněné silným měničem aniontů a eluované izokraticky fosforečnanovým tlumičem (koncentrace asi 20 mmol/l, pH 6,0), nebo koncentračním gradientem tohoto tlumiče mezi 5 a 35 mmol/l. Jinou možností je použít jako stacionární fázi silný měnič kationtů eluovaný vodným roztokem pyridinu (20 mmol/l) nebo polymerní fázi PRP1, která je eluována směsí 0,5mM tetrabutylamonium fosfátu a 4 mM fosforečnanového tlumiče, pH 9,0, jako technika iontového páru [44].

Za kolonou kapalinového chromatografu může být zařazen buď hydraulický vysokotlaký zamlžovač nebo hydridový generátor. Nejcitlivější a tedy nejčastěji používaná je kombinace ICP-MS. Systém ICP-AES nemá dostatečnou citlivost pro malé koncentrace a uspořádání HG-ICP-MS, které má vynikající mez detekce, nemůže redukovat a tedy i detekovat arsenobetain a arsenocholin. Tyto sloučeniny je nutné předem chemicky přeměnit [44].

2.5.2.6. Stopová speciační analýza sloučenin arsenu v biologickém materiálu

Speciační analýza As, tj. analýza toxikologicky významných forem arsenu – arsenitanů a arseničnanů a jejich methylsubstituovaných derivátů vznikajících v organismu při jejich metabolizaci, ve stopových koncentracích je jedním ze žhavých problémů analytické chemie. Byla vyvinuta metodika pro tuto analýzu v relativně složitých biologických vzorcích, například v buněčných kulturách nebo v moči [66].

Metoda je založena na chemickém generování příslušných methylsubstituovaných těkavých arsenovodíků z jednotlivých forem As ve vzorku, a to selektivně v závislosti na jejich oxidačním čísle. Různé arsenovodíky jsou pak zachyceny a prekoncentrovány při teplotě kapalného dusíku a následně postupně uvolňovány podle bodů varu do atomového absorpčního spektrometru. Výhodou je vedle poměrně jednoduché instrumentace i minimální potřeba předběžné úpravy vzorků, což je nezbytné pro zachování distribuce sloučenin As, a možnost kalibrace proti standardu pouze jediné formy As (některé z anorganických sloučenin As, jež jsou stabilní a snadno dostupné). Dosažené detekční limity se pohybují na úrovni pikogramů As na mililitr vzorku [66].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části byla provedena analýza vzorku pstruha duhového, a to metodou spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie, fotooxidace, generování hydridů a atomové fluorescenční spektrometrie (HPLC-UV-HG-AFS). Analýza specií arsenu byla provedena dle vypracované metody [73].

3.1. Použité přístroje a chemikálie

3.1.1. Použité přístroje

3.1.1.1. Kapalinový chromatograf

- a) izokratické čerpadlo Gynkotek P580 (Gynkotek, Germering, Německo)
- b) dávkovací analytický ventil smyčkový, typ D (Ecom, Praha, ČR)
- c) mikrostříkačky Hamilton 100 μ l (Hamilton, Reno, USA)
- d) předkolona Hamilton PRP-X100 (Hamilton, Reno, USA)
- e) kolona Hamilton PRP-X100 (250 x 4,1 mm, 10 μ m) (Hamilton, Reno, USA)

3.1.1.2. Atomový fluorescenční spektrometr

- a) UV cela PSA 10.570 (PS Analytical, Orpington, Velká Británie)
- b) atomový fluorescenční spektrometr Millenium Excalibur (PS Analytical, Orpington, Velká Británie)
- c) superlampa pro As (Photron, Pty. Ltd., Victoria, Austrálie)

3.1.2. Použité chemikálie

- standardní roztok arsenu, 1000 mg/l, 99,999 % (Merk, Darmstadt, Německo)
- arsenitan sodný, 99,0 % (Fluka, Buchs, Švýcarsko)
- hydrogenarseničnan sodný heptahydrát, 98,5 % (Fluka, Buchs, Švýcarsko)
- arsenobetain, 95 % (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo)
- monosodná sůl kyseliny methylarsonové sesquihydrát, 97,3 % (Suspelco, Bellefonte, USA)
- dimethylarsinová kyselina, 99,0 % (Fluka, Seelze, Německo)
- hydrogenfosforečnan draselný, 99,0 % (Fluka, Seelze, Německo)
- dihydrogenfosforečnan draselný, 99,5 % (Fluka, Seelze, Německo)
- kyselina chlorovodíková, p.a.+ (Analytika, Praha, ČR)
- hydroxid sodný, 99 % (Riedel-de Haën, Německo)
- tetrahydroboritan sodný, 98 % (Riedel-de Haën, Německo)
- peroxosíran draselný, 99,0 % (Fluka, Seelze, Německo)
- argon – čistota 4,6 (Siad Czech spol s r.o., Praha, ČR)

3.2. Pracovní postupy

3.2.1. Zpracování vzorku pstruha duhového

Vzorek pstruha duhového o hmotnosti 450 g byl zakoupen 25. 3. 2009 v obchodu Šoto Šopík v Králově Poli, kde byla ryba zabita a vykuchána. Ryba byla v laboratoři omyta deionizovanou vodou. Ze vzorku byla odstraněna kůže, páteř a většina kostí. Vzorek byl pokrájen skalpelem na menší kousky a poté homogenizován pomocí ručního mixéru. Vzorek byl zvážen, rozetřen na stěnu lyofilizační nádoby. Poté byl zmrazen na teplotu $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 dne. Zmrazený vzorek byl lyofilizován při teplotě $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ za vakua a tlaku $100 \cdot 10^{-3}\text{ mBar}$. Vzorek byl lyofilizován po dobu 72 hodin, za tuto dobu byla ze vzorků odstraněna všechna voda. Lyofilizovaný vzorek byl zvážen. Dále byl důkladně homogenizován tloučkem v třecí misce až do vytvoření prášku. Takto upravený vzorek byl uchován v polyethylenových nádobkách v mrazáku při $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do doby analýzy [73].

3.2.2. Extrakce vzorku

Zmrazený vzorek byl před extrakcí asi 1 hodinu temperován při laboratorní teplotě. Poté byl vzorek homogenizován v třecí misce. Do čistých a suchých polyethylenových zkumavek bylo naváženo $250 \pm 10\text{ mg}$ vzorku. Vzorek byl analyzován ve třech paralelních stanoveních. Do každé zkumavky bylo přidáno 10 ml neionizované vody. Po zavíčkování byly zkumavky se vzorkem důkladně protřepány a umístěny na 2 hodiny do ultrazvukové lázně o teplotě $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, přičemž každých 15 minut bylo nutné vzorky protřepat. Po skončení extrakce byly vzorky centrifugovány při 2000 rpm po dobu 20 minut. Supernatant byl dekantován a přefiltrován přes $0,45\text{ }\mu\text{m}$ filtr a takto připravený vzorek byl injektován na chromatografickou kolonu [73].

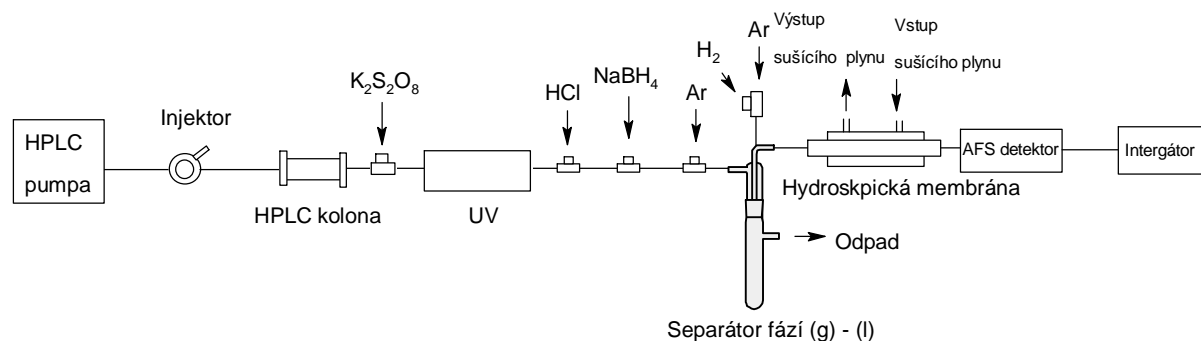
3.2.3. Stanovení specií arsenu spojenými metodami HPLC-UV-HG-AFS

3.2.3.1. Schéma zapojení metod HPLC-UV-HG-AFS

Vzhledem k předpokládanému výskytu neredukovatelných forem arsenu (např. arsenobetain, arsenocukry) bylo použito zapojení metod pro speciaci neredukovatelných forem arsenu, jež vyžaduje přítomnost oxidačního činidla a UV systému. UV záření a oxidační činidlo napomáhá rozkladu neredukovatelných specií arsenu na formy, které budou reagovat s tetraboritanem sodným. Roztok obsahující specie arsenu byl dávkován do analytického dávkovacího kohoutu o objemu $50\text{ }\mu\text{l}$, který byl připojen k HPLC pumpě. Poté byl vzorek injektován a unášen proudem mobilní fáze do předklony a analytické kolony, kde proběhla separace jednotlivých specií arsenu. V okamžiku injektování vzorku byla spuštěna analýza.

Výstup z kolony byl připojen k postkolonovému reakčnímu bloku, do kterého byl kontinuálně zaváděn pomocí peristaltické pumpy roztok oxidačního činidla (peroxosíranu draselného stabilizovaného hydroxidem sodným). V reakčním bloku docházelo ke směšování eluentu z kolony s roztokem oxidačního činidla. Roztok vystupující z reakčního bloku byl veden přes UV celu. Výstup z UV cely byl propojen do další části reakčního bloku, kde byl kontinuálně směšován s roztokem kyseliny chlorovodíkové. Poté byl okyselený roztok kontinuálně směšován s roztokem tetrahydroboritanu sodného, který byl zaváděn pomocí peristaltické pumpy. V této fázi dochází k reakci arsenu s tetrahydroboritanem sodným a tvoří se kovalentní hydridy. Tento proud pokračoval do separátoru kapalné a plynné fáze, kde jsou těžké hydridy separovány z roztoku a unášeny proudem argonu skrz sušící membránu do fluorescenční signál pomocí superlampy pro arsen ($\lambda = 193,7\text{ nm}$).

Při analýze vzorku obsahujícího neredukovatelné specie arsenu (zejména arsenobetain) je nezbytné analyzovat vzorek dvakrát. Poprvé se zapnutou UV výbojkou (s fotooxidací) a po druhé s UV výbojkou vypnutou (bez fotooxidace). Toto opatření je nezbytné, protože arsenobetain se eluuje spolu s arsenitanem. Při měření bez fotooxidace arsenobetain nereaguje s tetrahydroboritanem a neposkytuje signál. Schéma zapojení je uvedeno na Obrázku 11.



Obrázek 11. Schéma zapojení pro stanovení arsenobetainu

3.2.3.2. Podmínky HPLC

Specie arsenu byly separovány na koloně Hamilton PRP-X100. Jedná se o anexovou kolonu s náplní založenou na sférických 10 μ m částicích polystyrendivynylbenzenu s vysoce bazickými kvarterními amoniiovými skupinami na výměnných místech. Náplň kolony odolává díky inertnímu polymernímu nosiči působení agresivních organických rozpouštědel a vodních pufrů a pH v rozsahu 1 – 13. Mezi dávkovacím kohoutem a analytickou kolonou byla umístěna ochranná předkolona Hamilton PRP-X100, která měla stejnou náplň jako analytická kolona. Na předkoloně se zachytily případné nečistoty a pevné částice a analytická kolona byla chráněna před možným znečištěním.

Jako mobilní fáze pro speciaci sloučenin arsenu byla použita směs hydrogenufosforečnanu draselného s hydrogenufosforečnanem draselným o koncentraci 10 mmol/l. Chemikálie určené pro přípravu mobilní fáze byly svou čistotou určeny pro HPLC. Před každým měřením byla kolona po dobu 30 minut promývána mobilní fází. Průtok mobilní fáze pro speciaci neredukovatelných forem arsenu byl 1 ml/min.

3.2.3.3. Podmínky HG-AFS

Nastavení přístroje a podmínky měření jsou uvedeny v Tabulce 7. Pro měření byla použita následující činidla: 1,4% tetrahydroboritan sodný v 0,1M hydroxidem sodným při průtoku 3 ml/min, 1% peroxosíran draselný v 1% hydroxidu sodném při průtoku 0,3 ml/min a 6M kyselina chlorovodíková, jejíž průtok byl 3 ml/min.

Tabulka 7. Nastavení atomového fluorescenčního spektrometru pro stanovení arsenu

Základní parametry	
Vlnová délka	193,7 nm
Primární proud	27,5 mA
Sekundární proud	35,0 mA
Průtok nosného plynu (Ar)	250 ml/min
Průtok sušícího plynu (Ar)	250 ml/min

3.2.3.4. Příprava standardních roztoků

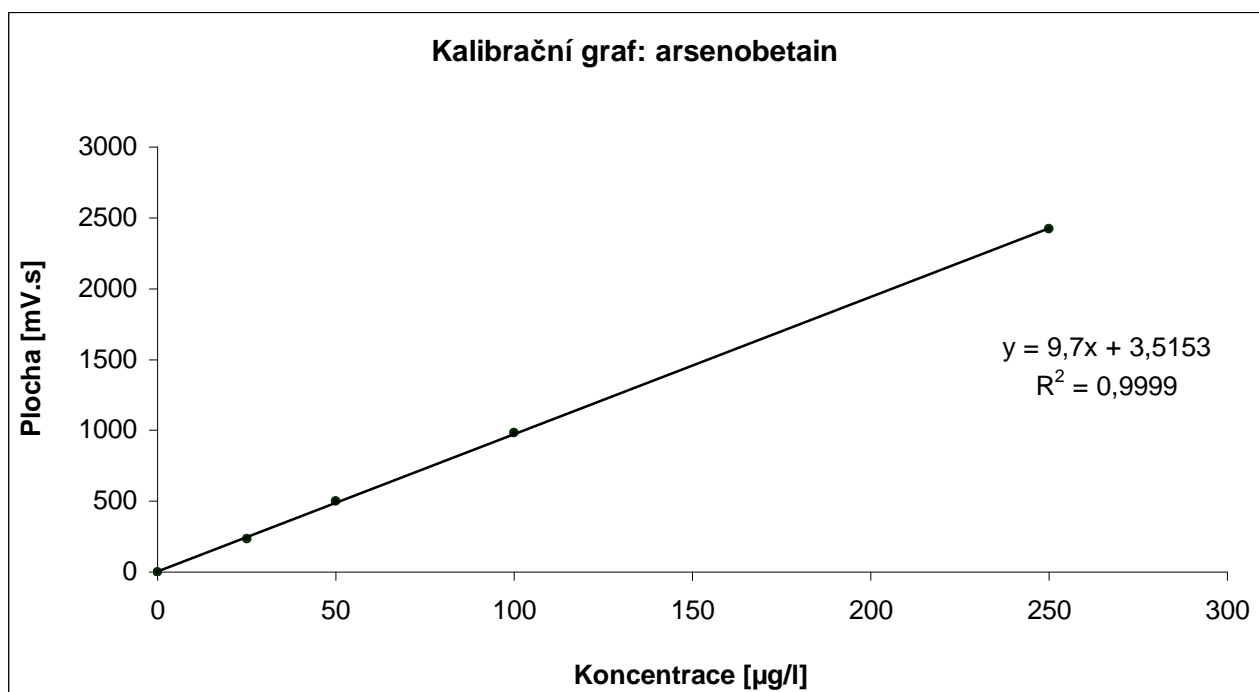
Jako standardní sloučenina arsenu byla použita látka arsenobetain. K přípravě standardních roztoků byla použita ultračistá voda o čistotě 18,2 M Ω -cm. Zásobní roztok standardu o koncentraci 100 mg/l byl připraven do teflonové odměrné baňky a uchován při teplotě 4 °C v temnu. Ze zásobního roztoku byly vždy připravovány čerstvé zředěné roztoky.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

Vyhodnocení speciální analýzy bylo provedeno pomocí kalibrační křivky. Pro kalibraci byly použity roztoky o koncentraci arsenobetainu 25 µg/l, 50 µg/l, 100 µg/l a 250 µg/l. Výsledky kalibrace jsou uvedeny v Tabulce 8. Obrázek 12. znázorňuje kalibrační křivku arsenobetainu. Pro speciální analýzu bylo použito optimalizované pH 6,1.

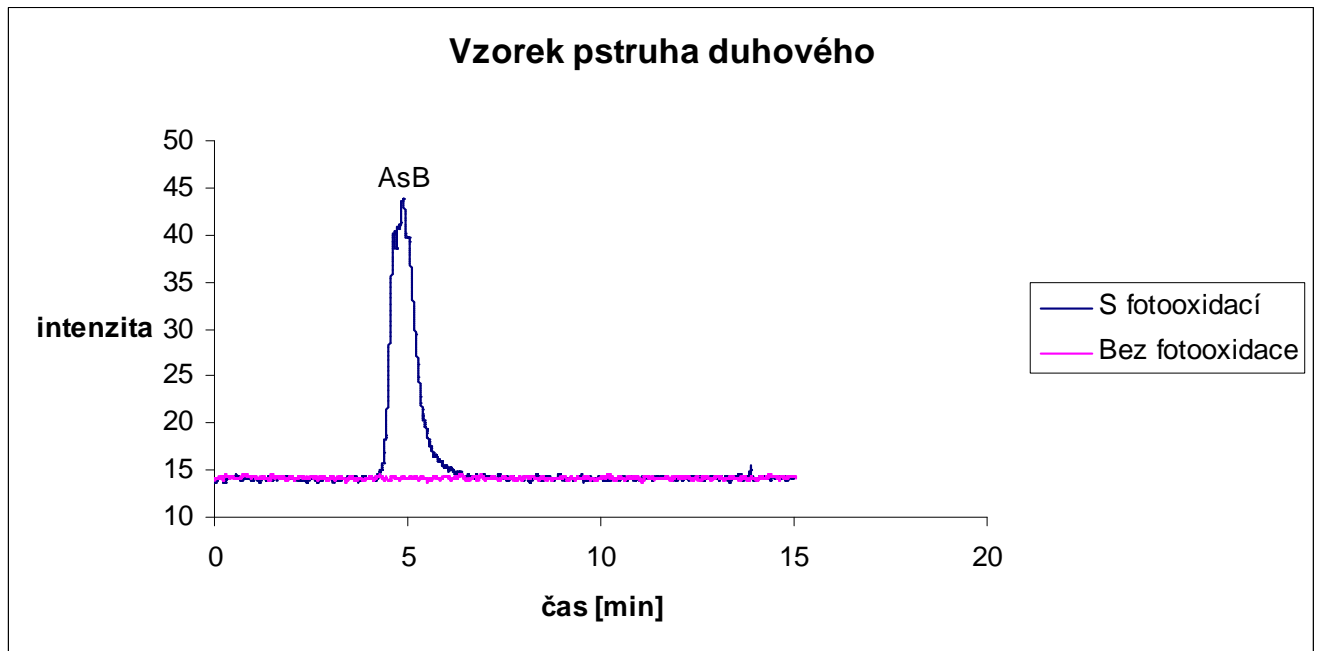
Tabulka 8. Kalibrace arsenobetainu

Koncentrace arsenobetainu ve standardních roztocích [µg/l]	Retenční čas [min]			Plocha píku arsenobetainu [mV.s]		
	1	2	3	1	2	3
25	4,68	4,63	4,66	239,0	232,9	229,0
50	4,63	4,64	4,67	505,6	492,5	499,0
100	4,64	4,65	4,61	977,9	1002	972,1
250	4,65	4,73	4,69	2411	2420	2438
Koncentrace arsenobetainu ve standardních roztocích [µg/l]	Plocha píku arsenobetainu [mV.s]					
	průměr					
25	233,63					
50	498,99					
100	983,99					
250	2423,47					

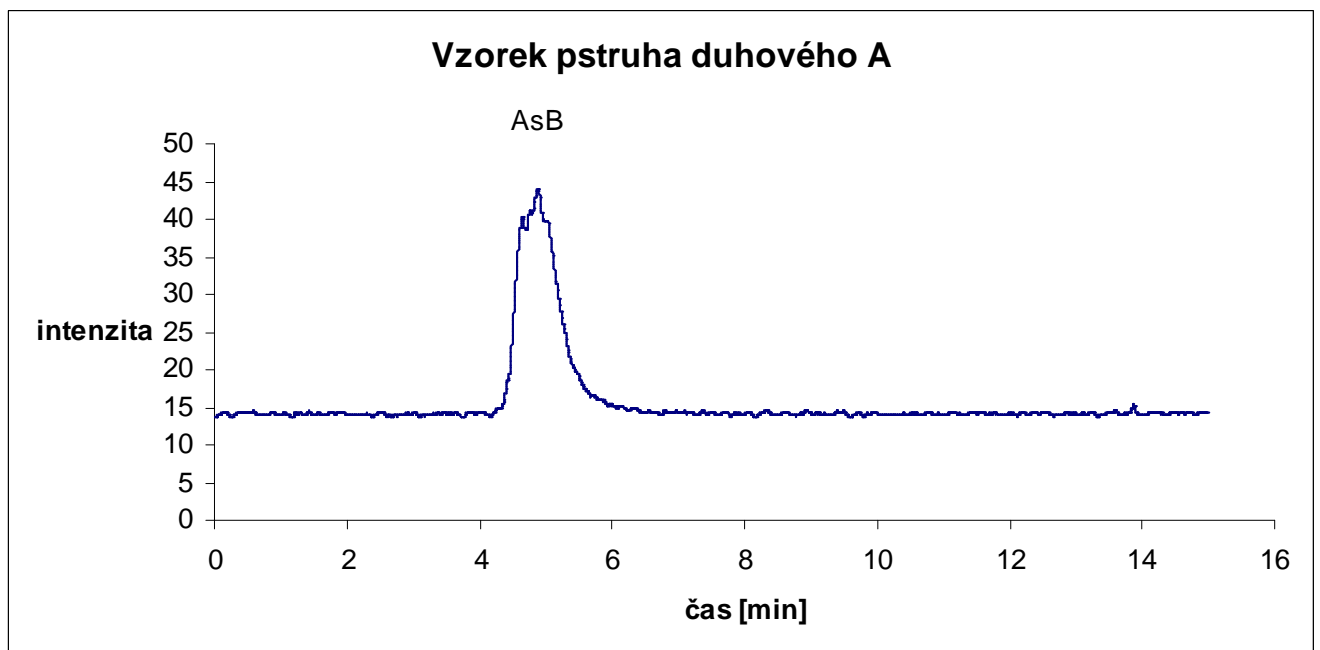


Obrázek 12. Kalibrační křivka arsenobetainu

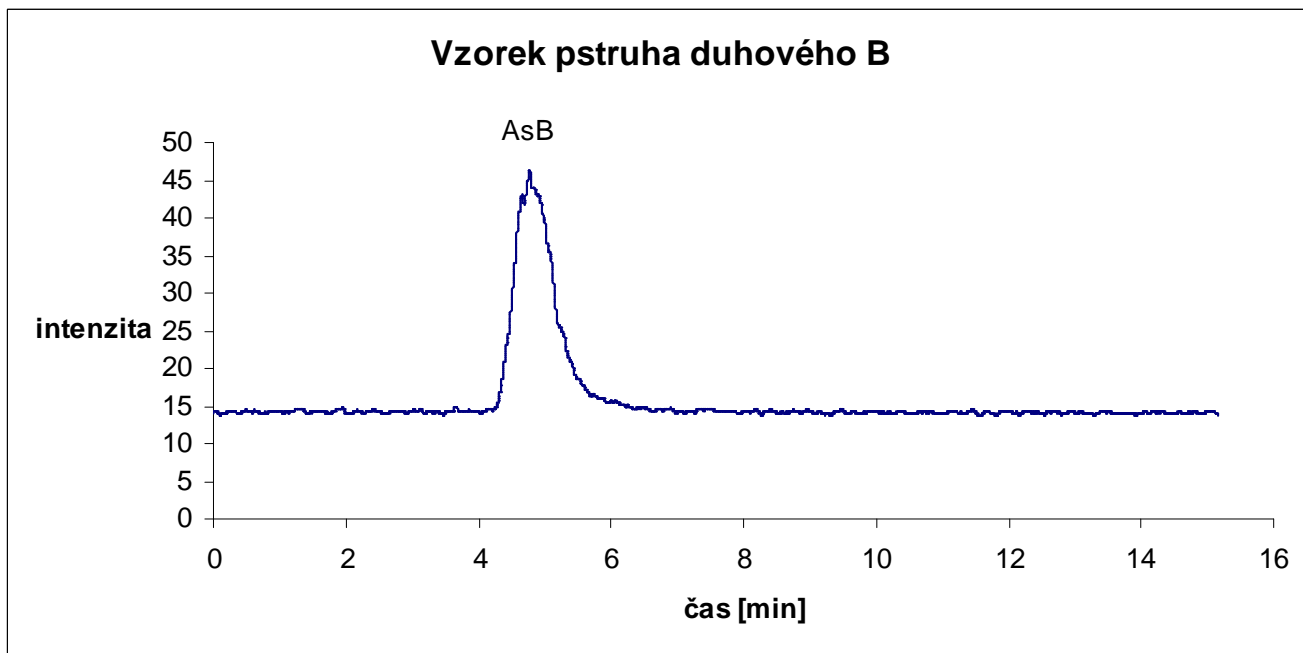
Obrázek 13. ukazuje, že vzorek pstruha duhového kromě arsenobetainu neobsahoval již žádné další specie arsenu. Důkazem je analýza vzorku bez fotooxidace, kdy se neobjevil žádný pík. Vzorek pstruha duhového byl analyzován ve třech paralelních stanoveních. Chromatogramy vzorků jsou uvedeny v Obrázcích 14., 15. a 16. Průměrná koncentrace arsenobetainu ve vzorku pstruha duhového byla 643,56 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Výsledky speciace jsou shrnuty v Tabulce 9.



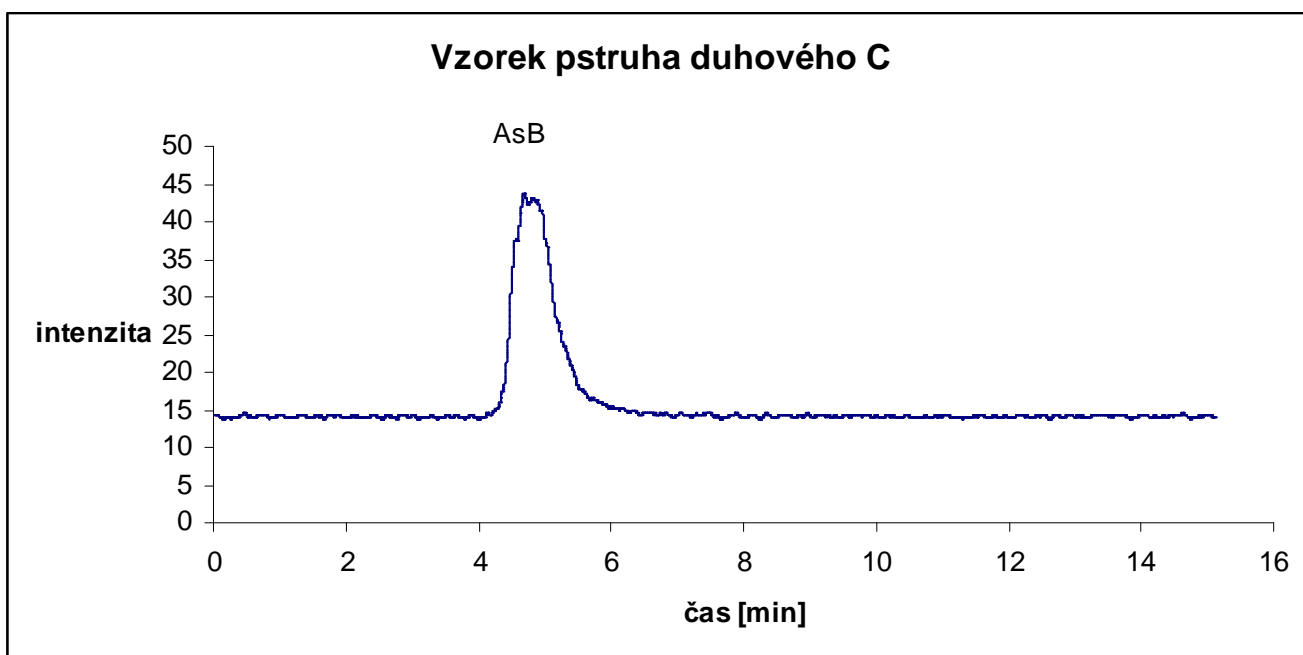
Obrázek 13. Vzorek pstruha duhového s fotooxidací a bez fotooxidace



Obrázek 14. Analýza A vzorku pstruha duhového



Obrázek 15. Analýza B vzorku pstruha duhového



Obrázek 16. Analýza C vzorku pstruha duhového

Tabulka 9. Speciace vzorku pstruha duhového po extrakci horkou vodou

Retenční čas			Plocha píku arsenobetainu [mV.s]			Koncentrace arsenobetainu [μg/kg]		
A	B	C	A	B	C	A	B	C
4,84	4,74	4,67	650,8	682,5	680,5	66,73	70,00	69,79
Navážka [g]			Lyofilizace			Koncentrace AsB v lyofilizovaném vzorku [μg/kg]		
A	B	C	Před lyofilizací m [g]	Po lyofilizaci m [g]	Pevný podíl %	A	B	C
0,2608	0,2507	0,2529	92,00	21,90	23,80	2558,8	2792,1	2759,7
Surový vzorek odpovídající lyof. navážce m [g]			Koncentrace AsB v syrovém vzorku [μg/kg]			SD [μg/kg]	RSD [%]	
A	B	C	A	B	C	Průměr [μg/kg]		
1,0956	1,0532	1,0624	609,1	664,7	656,9	643,56	24,57	3,82

5. ZÁVĚR

V předložené bakalářské práci bylo přiblíženo chování jednotlivých specií arsenu ve vodě, půdě a ovzduší a také jakým způsobem mohou přecházet mezi těmito složkami životního prostředí ve kterém žijeme. Toxicita arsenu je silně závislá na tom, v jaké formě se tento prvek vyskytuje. Proto je při stanovení arsenu důležitá tzv. speciální analýza, která nestanoví celkové množství prvku ve vzorku, ale zaměřuje se na jeho konkrétní sloučeniny.

Při sledování toxicity arsenu bylo zjištěno, že trojmocný arsen je více toxický než pětimocný a methylované formy arsenu jsou méně toxické než jeho anorganické sloučeniny.

Chování arsenu ve vodě značně souvisí s ustavením rovnováhy mezi kapalnou fází a sedimenty. O stavu vod tedy v tomto případě více vypovídá obsah arsenu v sedimentech. V České republice nedochází u vod (zejména pitných) k překračování obsahu arsenu podle norem.

Obsah a variabilita arsenu v půdě závisí především na charakteristice podloží, ale také, jak již bylo zmíněno na formě arsenu. Do ovzduší se arsen dostává prakticky jen s tuhým poléťavým prachem a to především z elektrárenského popílku.

V experimentální části práce byly ve vzorku pstruha duhového hledány jednotlivé specie arsenu metodou HPLC-UV-HG-AFS. Vzorek pstruha duhového byl extrahován horkou deionizovanou vodou. Výsledky prokázaly, že se arsen v tkáni pstruha duhového nachází ve formě arsenobetainu, který je pro ryby a vodní živočichy přirozený a není toxický ani pro konzumenty. Množství arsenobetainu ve vzorku bylo 644 µg/kg. U vzorku pstruha duhového zakoupeného v komerční síti tedy nebyl nalezen žádný horkou vodou extrahovatelný toxický arsen.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. Chemie prvků. [s.l.] : [s.n.], 1993. 2 sv. (789, 821 s.). ISBN 80-85427-38-9.
- [2] KRIŠTOFOVÁ, D. Kovy a životní prostředí : Environmentálně nebezpečné složky elektroodpadu. 1. vyd. Ostrava : VŠB - Technická Univerzita Ostrava, 2005. 66 s. ISBN 80-248-0740-8.
- [3] PROUSEK, J. Rizikové vlastnosti látek. 1. vyd. Bratislava : Slovenská technická univerzita, 2001. 247 s. ISBN 80-227-1497-6.
- [4] HAGAROVÁ, I. Špeciácia arzenu vo vodách s využitím technik AAS. *Chemické listy*. 2007, roč. 101, č. 10, s. 768-775.
- [5] BARDODĚJ, Z. Úvod do chemické toxikologie. 1. vyd. Praha : Karolinum, 1999. 73 s. ISBN 80-7184-978-2.
- [6] Doc. Ing. MATRKA, M., DrSc., Ing. RUSEK, V. Průmyslová toxikologie : Úvod do obecné a speciální toxikologie. 2. nezměněné vyd. Pardubice : Univerzita Pardubice, 1994. 157 s. ISBN 55-719-94.
- [7] SMEDLEY P. L., KINNIBURGH D. G.: *Applied Geochemistry*. 2002, roč. 17, s. 517.
- [8] Arsen a jeho sloučeniny (jako As) [online]. 2003 [cit. 2008-11-12]. Dostupný z WWW: <http://www.irz.cz/repository/latky/arsen_a_jeho_slouceniny.pdf>.
- [9] PITTER, P. Hydrochemie. 3. přeprac. vyd. Praha : VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [10] KOPLÍK, R., ČURDOVÁ, E., MESTEK, O. Specie stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chemické listy*. 1997, roč. 91, č. 1, s. 38-47.
- [11] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. 2. přeprac. vyd. Praha : Grada Publishing, 1995. 282 s. ISBN 80-7169-150-X.
- [12] STÁTNÍ ZEMĚDĚLSKÁ A POTRAVINÁŘSKÁ INSPEKCE. Vyhláška č. 252/2004 Sb. [online]. 16. 12. 2008, 2008 [cit. 2008-12-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.szpi.gov.cz/docDetail.aspx?docid=1007546&docType=ART&nid=11307>>. Arsen a jeho sloučeniny (jako As) [online]. 2003 [cit. 2008-11-12]. Dostupný z WWW: <http://www.irz.cz/repository/latky/arsen_a_jeho_slouceniny.pdf>.
- [14] SZÁKOVÁ, J., MIHALJEVIČ, M., TLUSTOŠ, P. Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. *Chemické listy*. 2007, roč. 101, č. 5, s. 397-405.
- [15] GROSZ, A. E., GROSSMAN, J. N., GARRETT, R., FRISKE, P., SMITH, D. B., DARNLEY, A. G., VOWINKEL, E. *Applied Geochemistry*. 2004, roč. 19, č. 2, s. 257.
- [16] MIHALJEVIČ, M., SISR, L., ETTLER, V., ŠEBEK, O., PRŮŠA, J. J. *Journal of Geochemical Exploration*. 2004, roč. 81, s. 59.
- [17] RAVEN, K. P., JAIN, A., LOEPPERT, R. H. *Environmental Science and Technology*. 1998, roč. 32, s. 344.
- [18] MENG, X. G., JING, C. Y., KORFIATIS, G. P. *ACS Symposium Series*. 2003, roč. 835, s. 70.
- [19] DOPP, E., HARTMANN, L. M., FLOREA, A. M., RETTENMEIER, A. W., HIRNER, A. W. *Critical Reviews in Toxicology*. 2004, roč. 34, s. 301.
- [20] MACUR, R. E., JACKSON, C. R., BOTERO, L. M., McDERMOTT, T. R., INSKEEP, W. P. *Environmental Science and Technology*. 2004, roč. 38, s. 104.
- [21] MICHALKE, K., WICKENHEISER, E. B., MEHRING, M., HIRNER, A. V., HENSEL, R. *Applied and Environmental Mikrobiology*. 2000, roč. 66, s. 2791.

- [22] CARBONELL-BARRACHINA, A. A., JUGSUJINDA, A., BURLO-CARBONELL, F., DELAUNE, R. D., PATRICK, W. H. *Water Research*. 2000, roč. 34, s. 216.
- [23] YUDOVICH, Y. E., KETRIS, M. P. *International Journal Of Coal Geology*. 2005, roč. 61, s. 141.
- [24] PYLES, R. A., WOOLSON, E. A. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1982, roč. 30, s. 866.
- [25] TLUSTOŠ, P., BALÍK, J., SZÁKOVÁ, J., PAVLÍKOVÁ, D. *Rostlinná Výroba*. 1998, roč. 44, s. 7 .
- [26] KUEHNELT, D., LINTSCHINGER, J., GOESSLER, W. *Applied Organometallic Chemistry*. 2000, roč. 14, s. 411.
- [27] VELA, N. P., HEITKEMPER, D. T., STEWART, K. R. *Analyst*. 2001, roč. 126, s. 1011.
- [28] QUAGHEBER, M., RENGEL, Z., SMIRK, M. J. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2003, roč. 18, s. 128.
- [29] NOLAN, A. L., LOMBI, E., McLAUGHLIN, M. J. *Australian Journal of Chemistry*. 2003, roč. 56, s. 77.
- [30] MASSCHELEYN, P. H., DELAUNE, R. D., PATRICK W. H. Jr. *Environmental Science and Technology*. 1991, roč. 25, s. 1414.
- [31] McGEEHAN, S. L., NAYLOR, D. V. *Soil Science Society of America Journal*. 1994, roč. 58, s. 337.
- [32] BOWELL, R. J. *Environmental Geochemistry and Health*. 1994, roč. 16, s. 84.
- [33] MARIN, A. R., MASSCHELEYN, P. H., PATRICK, W. H. Jr. *Plant and Soil*. 1993, roč. 152, s. 245.
- [34] GARCIA-MANYES, S., JIMEREZ, G., PADRO, A., RUBIO, R., RAURET, G. *Talanta*. 2002, roč. 58, s. 97.
- [35] TLUSTOŠ, P., GOESSLER, W., SZÁKOVÁ, J., BALÍK, J. *Applied Organometallic Chemistry*. 2002, roč. 16, 216.
- [36] BISSEN, M., FRIMMEL, F. H. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 2000, roč. 367, s. 51.
- [37] BOWELL, R. J., MORLEY, N. H., DIN V. K. *Applied Geochemistry*. 1994, roč. 9, s. 15.
- [38] SMITH, E., NAIDU, R., ALSTON, A. M. *Journal of Environmental Quality*. 2002, roč. 28, s. 1719.
- [39] SMITH, E., NAIDU, R., ALSTON, A. M. *Journal of Environmental Quality*. 2002, roč. 31, s. 557.
- [40] LAFFERTY, B. J., LOEPPERT, R. H. *Environmental Science and Technology*. 2005, roč. 39, s. 2120.
- [41] NRIAGU, J. O. *Arsenic in the environment, Wiley Series*. 1994, roč. 26.
- [42] STUŽKA, V. *Analytická atomová optická spektrometrie*. 2. vyd. Olomouc : Univerzita Palackého, 2000. 81 s. ISBN 80-244-0206-8.
- [43] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2. upr. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [44] DOC. ING. POPL, DRSC., M., PROM. FYZ. FAHNRICH, CSC., J. *Analytická chemie životního prostředí*. 4. přeprac. vyd. [s.l.] : [s.n.], 1999. 218 s. ISBN 80-7080-336-3.
- [45] DAS, A. K., CHAKRABORTY, R. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1997, roč. 357, s. 1.
- [46] WELZ, B. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spektroskopie*. 1998, roč. 53, s. 169.
- [47] WELZ B. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spektroskopie*. 1999, roč. 54, s. 2081.

- [48] BORBA DA SILVA, J. B., BERTÍLIA, M., GIACOMELLI, O., GONCALVES DE SOUZA, I., CURTIUS, A. J. *Microchemical Journal*. 1998, roč. 60, s. 249.
- [49] TSALEV, D. L., SLAVEYKOVA, V. I., LAMPUGNANI, L., D'ULIVO, A., GEORGIEVA, R. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spektroskopy*. 2000, roč. 55, s. 473.
- [50] VOLYNSKY, A. B., *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spektroskopy*. 2004, roč. 59, s. 1799.
- [51] MOREDA-PINEIRO, J., MOSCOSO-PÉREZ, C., LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, S., FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E., PRADA-RODRÍGUES, D. *Analytica Chimica Acta*. 2001, roč. 431, s. 157.
- [52] GUERIN, T., ASTRUC, A., ASTRUC, M. *Talanta*. 1990, roč. 50, s. 1.
- [53] POHL, P., PRUSISZ, B. *Tack-Trends in Analytical Chemistry*. 2004, roč. 23, s. 63.
- [54] GONG, Z., LU, X., MA, M., WATT, C., LE, X. C. *Talanta*. 2002, roč. 58, s. 77.
- [55] DO, B., ROBINET, S., PRADEAU, D., GUYON, F. *Journal of Chromatography A*. 2001, roč. 918, s. 87.
- [56] NARSITO, H., AGTERDENBOS, J. *Analytica Chimica Acta*. 1987, roč. 197, s. 315.
- [57] DĚDINA, J. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1986, roč. 323, s. 771.
- [58] ANDERSON, R. K., THOMPSON, M., CULBARD, E. *Analyst*. 1986, roč. 111, s. 1143.
- [59] SPERLING, M., YIN, X., WELZ, B. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spektroskopy*. 1991, roč. 46, s. 1789.
- [60] MILLER, J. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1999, roč. 363, s. 572.
- [61] ČELKOVÁ, A., KUBOVÁ, J., STREŠKO, V. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1996, roč. 355, s. 150.
- [62] TSALEV, D. L. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spektroskopy*. 2000, roč. 55, s. 917.
- [63] CABON, J. Y., CABON, N. *Analytica Chimica Acta*. 2000, roč. 418, s. 19.
- [64] STRINGER, C. E., ATTREP, M. *Analytical Chemistry*. 1979, roč. 51, s. 731.
- [65] LÓPEZ, M. A., GÓMEZ, M. M., PALACIOS, M. A., CÁMARA, C. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 1993, roč. 346, s. 643.
- [66] MATOUŠEK, Tomáš, DĚDINA, Jiří. Stopová speciální analýza sloučenin arsenu v biologickém materiálu [online]. Ústav analytické chemie AV ČR, 24. 4. 2008 [cit. 2009-04-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.projektmedved.eu/stredisko/node/452>>.
- [67] Bangladěš [online]. 2002 [cit. 2009-04-04]. Dostupný z WWW: <<http://www.bedekr.cz/staty/Asie/Banglades>>.
- [68] SOUDEK, Petr, et al. Arsen a jeho příjem rostlinami. *Chemické listy*. 2006, roč. 100, č. 5, s. 323-329.
- [69] STÁTNÍ ZEMĚDĚLSKÁ A POTRAVINÁŘSKÁ INSPEKCE. Vyhláška č. 275/2004 Sb. [online]. 9. 12. 2008, 2008 [cit. 2009-04-04]. Dostupný z WWW: <<http://www.szpi.gov.cz/docDetail.aspx?docid=1006067&docType=ART&nid=11307>>.
- [70] VÁVROVÁ, Jaroslava. Atomová absorpční spektrometrie [online]. 2008 [cit. 2009-04-04]. Český. Dostupný z WWW: <<http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD/hypertext/JVABL.htm>>.
- [71] MILDE, David. Atomová absorpční spektrometrie [online]. 2005-2008 [cit. 2009-04-04]. Dostupný z WWW: <<http://aix-lin.upol.cz/~milde/02-AAS-uvod+FA.pdf>>.
- [72] RIDDELLOVÁ, Kateřina. Izolační a separační metody : Extrakce [online]. 2007 [cit. 2009-04-04]. Dostupný z WWW: <http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM_LE_ASE_MASE_0907.pdf>.

[73] HARKABUSOVÁ, V. Sledování forem arsenu v potravinách. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 70 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Eva Vitoulová, Ph.D.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

As_2S_3	sulfid arsenitý
As	arsen
Sb	antimon
Bi	bismut
As_4	tetraedrická molekula arsenu
$\varepsilon\text{-As}$	jedna z modifikací arsenu
$^\circ\text{C}$	jednotka teploty
MPa	jednotka tlaku
$\mu\Omega\cdot\text{cm}$	jednotka měrného odporu
$\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	jednotka ionizační energie
χ	elektronegativita
M^{III}	kov s oxidačním číslem 3
$r_{\text{koval.}}$	poloměr délky kovalentní vazby
$r_{\text{iont.}}$	poloměr délky iontové vazby
pm	jednotka délky pikometr
$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	jednotka hustoty
As_4O_6	dimer oxidu arsenitého
As_4O_{10}	dimer oxidu arseničného
AsF_5	fluorid arseničný
AsX_3	halogenid arsenitý
H_2SO_4	kyselina sírová
NaOH	hydroxid sodný
H_2	vodík
Na_3AsO_3	arseničnan sodný
Ge	germanium
Se	selen
Br	brom
P	fosfor
H_3AsO_4	kyselina trihydrogenarseničná
Na_3As	arsenid sodný
PX_3	halogenid fosforitý
ppm	parts per milion, jedna miliontina
As_4S_4	realgar
As_2S_3	auripigment
As_2O_3	oxid arsenitý
Fe	železo
Co	kobalt
Ni	nikl
FeAs_2	loellignit
CoAs	safflorit
CoAs_2	smaltin
NiAs	nikelin
NiAs_2	rammelsbergit
FeAsS	arsenopyrit
CoAsS	kobaltin
Cu_3AsS_4	enargit
NiAsS	gersdorfit
$[(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}]$	směsný glaukodot

(g)	plynná fáze
(s)	pevná fáze
Cu	měď
Pb	olovo
USA	Spojené státy americké
SSSR	Svaz sovětských socialistických republik
Al	hliník
Ga	gallium
In	indium
GaAs	arsenid gallia
InAs	arsenid india
LED	diody emitující světlo
MSMA	herbicide methyldarsonát sodný
NaMeHAsO ₃	methyldarsonát sodný
DSMA	herbicide dimethyldarsonát sodný
Na ₂ MeAsO ₃	methyldarsonát disodný
Me ₂ AsO(OH)	dimethylarseničnanová kyselina
AsH ₃	arsan
NH ₄ ⁺	amoniový ion
AsCl ₃	chlorid arsenitý
Na	sodík
Mg	hořčík
Zn	zinek
P ₄ O ₆	dimer oxidu fosforečného
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů
HCl	kyselina chlorovodíková
As(OH) ₃	kyselina trihydrogenarsenitá
AsO(OH) ₂ ⁻	dihydrogenarsenitanový anion
AsO ₂ (OH) ²⁻	hydrogenarsenitanový anion
AsO ₃ ³⁻	arsenitan
As ₂ O ₅	oxid arseničný
Cl ₂	chlor
As ₂ S ₅	sulfid arseničný
As(III)	arsen v oxidačním stavu III
As(V)	arsen v oxidačním stavu V
mg	miligram, jednotka hmotnosti
LD ₅₀	letální dávka, která usmrtí 50 % exponovaných jedinců
mg/kg	jednotka letální dávky, miligram látky na kilogram jedince
(CH ₃) ₂ AsO(OH)	dimethylarsenová kyselina
CH ₃ AsO(OH) ₂	methyldarsenová kyselina
(CH ₃) ₂ AsH	dimethylarsin
(CH ₃) ₃ As	trimethylarsin
μg/l	jednotka koncentrace v kapalném vzorku, mikrogram na litr
mg/l	jednotka koncentrace v kapalném vzorku, miligram na litr
TC ₅₀	toxická dávka pro 50 % jedinců
H ₂ AsO ₄ ⁻	dihydrogenarseničnanový anion
HAsO ₄ ²⁻	hydrogenarseničnanový anion
H ₃ AsO ₃	kyselina trihydrogenarsenitá
As ₂ S ₃	sulfid arsenitý
As ₄ S ₄	tetrasulfid tetraarsenu

MMA _s (V)	monomethylarseničnan
DMA _s (V)	dimethylarseničnan
DMA _s (III)	dimethylarsenitan
MMA _s (III)	monomethylarsenitan
TMA _s O(V)	trimethylarseničnan
TMA _s (III)	trimethylarsenitan
AsO ₄ ³⁻	arseničnanový anion
E/V	redoxní potenciál/jednotka volt
H ₂ AsO ₃ ⁻	dihydrogenarsenitanový anion
HAsO ₃ ²⁻	hydrogenarsenitanový anion
mmol/l	jednotka koncentrace kapalného vzorku, milimol na litr
I	proud, jednotka Ampér
WHO	Světová zdravotnická organizace
NPK-P	nejvyšší přípustná koncentrace
mg/m ³	jednotka koncentrace látky v ovzduší, miligram na metr krychlový
FeS ₂	pyrit
HFO	hydro-oxidy železa
Ba	barium
Ca	vápník
K	draslík
Mg	hořčík
Pb(Fe(III)) ₂ (AsO ₄) ₂ (OH) ₂	karminit
Fe(III) ₂ (AsO ₄) · H ₂ O	kaňkat
K(Fe(III)) ₄ (AsO ₄) ₃ (OH) ₄ · 6 – 7H ₂ O	farmakosiderit
H ₂ Ca ₄ Mg(AsO ₄) ₄ · 11H ₂ O	pikofarmakolit
Ca ₂ Mg(AsO ₄) · 2H ₂ O	talmesit
CaMg(AsO ₄)F	tilasit
FeAsO ₄ · 2H ₂ O	skodorit
%	procento
B	bor
Mn	mangan
Zn	zinek
mV	milivolt
Fe(II)	železo v oxidačním stavu II
AES	atomová emisní spektrometrie
AAS	atomová absorpční spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
OES	optická emisní spektrometrie
K	Kelvin, jednotka teploty
ICP	indukčně vázané plazma
nm	nanometr, jednotka délky
cm	centimetr, jednotka délky
atd.	a tak dále
CCD	charge coupled device
μm	mikrometr, jednotka délky
SiO ₂	oxid křemičitý
E ₀	energie základní hladiny

E_1, E_2	energie excitovaných hladin
h	Planckova konstanta
c	rychlost světla
λ	vlnová délka
I_0	intenzita čáry před průchodem absorbující vrstvou
I	intenzita čáry po průchodu absorbující vrstvou
l	tloušťka absorbující vrstvy
κ	atomový absorpční koeficient pro danou čáru
n	počet volných atomů v jednotce objemu
kPa	kilopascal, jednotka tlaku
V	volt, jednotka napětí
F-AAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
ETA-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
CV-AAS	atomová absorpční spektrometrie – technika studených par
HG-AAS	atomová absorpční spektrometrie – technika generování hydridů
mm	milimetr, jednotka délky
ETA	elektrotermický atomizátor
μl	mikrolitr, jednotka objemu
Hg(II)	rtuť v oxidačním stavu II
N_2	dusík
CaCl_2	chlorid vápenatý
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	chloristan hořečnatý
Sn^{2+}	cínatý kation
Ti^{3+}	titanitý kation
HG-ETA-AAS	spojení techniky generování hydridů s následnou atomizací hydridů v elektrotermickém atomizátoru v AAS
Ir	iridium
Pd	paladium
Pt	platina
Rh	rhodium
Ru	ruthenium
Zr	zirkonium
Nb	niob
Ta	tantal
W	wolfram
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
AsB	arsenobetain
AsC	arsenocystein
TMA ₄ (V)	tetramethylarseniový kation
NaBH_4	tetrahydroboritan sodný
MeAsH_2	methylarsin
Me_2AsH	dimethylarsin
Me	methyl
BH_3	boran (borovodík)
KI	jodid draselný
-SH	thiolová skupina
batch-HG-AAS	vsádkové uspořádání techniky generování hydridů v atomové absorpční spektrometrii
UV	ultrafialová oblast
MHz	megahertz, jednotka frekvence

PRP1	polystyrendivinybenzen polymerní fáze
0,5mM	směs o koncentraci 0,5 milimol na litr
ICP-MS	spojení indukčně vázaného plazmatu s hmotnostní spektrometrií
ICP-AES	spojení indukčně vázaného plazmatu s atomovou emisní spektrometrií
HG-ICP-MS	spojení techniky generování hydridů s indukčně vázaným plazmatem a hmotnostní spektrometrií
Te	telur
Cr	chrom
HPLC-UV-HG-AFS	metodou spojení vysokoúčinné kapalinové chromatografie, fotooxidace, generování hydridů a atomové fluorescenční spektrometrie
mBar	milibar, jednotka tlaku
rpm	jednotka otáček, otáčky za minutu
λ	vlnová délka
ml/min	mililitr za minutu, jednotka průtoku
M Ω ·cm	megaohm krát centimetr, jednotka měrného odporu
ppb	parts per bilion, jedna biliontina
mV.s	milivolt krát sekunda, jednotka plochy píku
AsB	arsenobetain
SD	směrodatná odchylka
RSD	relativní směrodatná odchylka