

Zastosowania technik łączonych (cz. I)

Analityka specjacyjna wybranych metali i metaloidów - arsen

Rajmund Michalski, Sebastian Szopa, Magdalena Jabłońska, Aleksandra Łyko*

Analityka specjacyjna i techniki łączone

Zjawisko występowania różnych chemicznych i fizycznych form danego pierwiastka zostało opisane terminem „specjacja” (zapożyczonym z biologii), natomiast oznaczanie tych form zostało określone jako analityka specjacyjna [1]. Pojęcie specjacji w chemii służy do określenia występowania danego pierwiastka w badanej próbce w różnych formach, np. na różnych stopniach utlenienia, czy w połączeniu z różnymi ligandami. Formy te mogą różnić się właściwościami fizyczno-chemicznymi i oddziaływaniem na organizmy żywe. W ostatnich kilkudziesięciu latach analityka specjacyjna stała się jednym z bardziej istotnych zagadnień w chemii analitycznej.

Analityka specjacyjna pomimo znacznych kosztów, ma coraz większe znaczenie w rozwiązywaniu zagadnień wymagających nie tylko oznaczenia całkowitej zawartości pierwiastków, lecz również uwzględnienia roli poszczególnych form, w których one występują. Odgrywa ona wyjątkową rolę między innymi w: badaniach cykliw biochemicznych wybranych zwią-

ków chemicznych; oznaczaniu toksyczności i ekotoksyczności wybranych pierwiastków, kontroli jakości produktów żywnościowych oraz farmaceutyków, kontroli procesów technologicznych oraz ocenie ryzyka zdrowotnego oraz w analityce klinicznej [2]. W ramach analityki specjacyjnej można wyróżnić oznaczanie substancji wytwarzanych przez ludzi i przez nich emitowanych do środowiska, oraz analizę związków naturalnych, które powstają w wyniku przemian biochemicznych w organizmach żywych lub w środowisku. Pierwsza grupa znajduje się przede wszystkim w obszarze zainteresowań analizy środowiskowej, a druga jest obiektem badań biochemików i ekotoksykologów.

W przypadku analizy próbek ciekłych najczęściej wykorzystywana jest metoda opracowana przez Florenca i Batley'a [3], zgodnie z którą próbka wody lub ścieków w wyniku filtracji przez sączek o średnicy porów 0,45 μm jest dzielona na fazę stałą i rozpuszczoną, w której dokonuje się oznaczeń całkowitych zawartości metali, oraz jego form labilnych i związanych.

W pracach nad specjacją me-

tali ciężkich w osadach denicznych zalecany jest podział zaproponowany przez Tessiera i wsp. [4], którzy wyróżniali i zdefiniowali 5 frakcji: metale wymienne, metale związane z węglanami, metale związane z uwodnionym tlenkiem żelaza i manganu, metale związane z materią organiczną oraz pozostałe metale trwale związane z minerałami. Ten sposób specjacji nie pozwala jednak na rozróżnienie stopni utlenienia pierwiastków, co może mieć istotne znaczenie z punktu widzenia ich toksyczności.

Oznaczanie analitu kończy procedurę, w której jednym z najważniejszych etapów jest pobieranie próbki. Jest to etap niezwykle ważny, szczególnie w analityce specjacyjnej, ponieważ nawet procesy rutynowo stosowane takie, jak: rozcieńczanie, zmiany pH poprzez utrwalanie próbki, zmiany ciśnienia i temperatury mogą powodować nieodwracalne zmiany w pierwotnej formie analitu. Szczególnie trudności pojawiają się, gdy próbka jest pobierana w warunkach znacznie odbiegających od warunków, w których jest następnie analizowana. Ma to miejsce np. w przy-

padku pobierania próbek z głębszych warstw zbiorników wodnych. Spadek ciśnienia powoduje wydzielanie się składników gazowych. Przykładowo jeśli jest to CO_2 , następuje wzrost pH próbki, przesunięcie równowag kwasowych, zwiększenie trwałości kompleksów oraz wytracanie się trudno rozpuszczalnych osadów. Nietrwałość próbki i jej zmienność jest szczególnie istotna, w przypadku analizy materiału biologicznego. W tego rodzaju próbkach po ich pobraniu wciąż mogą zachodzić w nich procesy mikrobiologiczne, enzymatyczne, fotochemiczne i inne, których natura jest często niejasna i nieoczekiwana [5].

Obniżanie granic wykrywalności analitów do ekstremalnie niskich poziomów stężeń spowodowało, że dotychczas stosowane metody analityczne nie zawsze spełniały te wymagania. W związku z tym od kilkunastu lat obserwuje się tendencję do łączenia różnych technik i metod, co określane jest nazwą techniki łączone. Odpowiednia technika łączona powinna być selektywna wobec oznaczanych analitów, czuła w szerokim zakresie stężeń i powinna umożliwiać

możliwie jak najlepszą identyfikację oznaczanych substancji. Spośród technik i metod analitycznych w analizie specjacyjnej, jako metody separacyjne wykorzystuje się przede wszystkim metody chromatograficzne [6], a jako metody detekcji – metody spektroskopowe [7], aczkolwiek zastosowania innych metod również jest możliwe [8].

Stosowanie technik łączonych wymaga doskonałego opanowania metodyk analitycznych i szczegółowej znajomości przyrządów. Są to systemy bardzo drogie, stosowane raczej do prac naukowych niż do analiz rutynowych. Najszybciej techniki łączone wprowadzono poprzez połączenie chromatografii gazowej z różnymi detektorami, tworząc takie układy jak: GC-AAS (ang. *Gas Chromatography – Atomic Absorption Spectrometry*), GC-AES (ang. *Gas Chromatography – Emission Atomic Spectrometry*), GC-MS (ang. *Gas Chromatography – Mass Spectrometry*), czy GC-ICP-MS-TOF, (ang. *Gas Chromatography – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry – Time of Flight Mass Spectrometry*). Ze względów technicznych nieco później na rynku pojawiły się układy wykorzystujące do rozdzielania analizowanych substancji metody chromatografii cieczowej, takie jak np.: HPLC-ICP-MS (ang. *High Performance Liquid Chromatography – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*).

Wyniki badań toksykologicznych świadczą o tym, że w wielu wypadkach nie całkowita zawartość danego pierwiastka, lecz udział jego

poszczególnych form ma decydujący wpływ na organizmy żywe. Dlatego ważniejsza niż informacja na temat całkowitej zawartości pierwiastka jest wiedza na temat występowania różnych jego form. Aktywność biologiczną i toksyczność wobec organizmów żywych wykazują przede wszystkim pierwiastki występujące w postaci jonowej. Najpopularniejszą metodą rozdzielania i oznaczania jonowych substancji nieorganicznych i organicznych jest chromatografia jonowa [9]. Znalazła ona zastosowanie w technikach łączonych i analizie specjacyjnej przede wszystkim w zakresie oznaczania wybranych ubocznych produktów dezynfekcji wód [10] oraz jonów metali i metaloidów [11].

Połączenie różnych odmian chromatografii cieczowej takich jak: wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), chromatografia jonowa (IC), chromatografia wykluczania jonowego (I-EC), czy chromatografia żelowa (GPC) z ICP MS lub ESI MS należy do najbardziej popularnych technik sprzężonych wykorzystywanych do oznaczania różnych form jonowych metali i metaloidów [15]. Z kolei najpopularniejsze techniki łączone wykorzystujące chromatografię jonową to: IC-ICP-MS (ang. *Ion Chromatography – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*), IC-ICP-OES (ang. *Ion Chromatography – Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*), oraz IC-MS (ang. *Ion Chromatography – Mass Spectrometry*) [12].

Przedstawiciel w Polsce Firmy IKA WERKE GmbH

Działalność firmy obejmuje doradztwo techniczne, dystrybucję i handel sprzętem laboratoryjnym, pomiarowo-analitycznym i produkcyjnym:



▪ sprzęt laboratoryjny

- mieszadła magnetyczne, mieszadła mechaniczne, homogenizatory, wytrząsarki, młynki, łaźnie wodne
- płyty grzewcze, pompy próżniowe i perystaltyczne, wyparki, ekstraktory substancji stałych, reaktory laboratoryjne

▪ sprzęt pomiarowo-analityczny

- zagniataarki, elektrolizery, termograwimetry, kalorymetry, analizatory laboratoryjne C, S, N, O, H, CO₂

▪ sprzęt produkcyjny

- pojemnościowy - homogenizatory, turbotrony, rototrony
- przepływowy - homogenizatory, dispax reaktory, młyny koloidalne
- emulgatory - mieszalniki (o poj. of 10 - 4000 l) - dla substancji o różnej lepkości



IKA POL

02-793 Warszawa, ul. Przy Bażantarni 4/6, Biuro Obsługi Klienta: 02-886 Warszawa; ul. Rybaltów 14 tel.: 22/649 24 05; fax: 22/ 859 14 39, email: info@ikapol.pl, www.ikapol.pl, www.ika.com

Zastosowanie detekcji spektrometrii mas pozwala uzyskać informacje nie tylko o składzie jakościowym i ilościowym próbki, ale także określać strukturę analitów i ich masy molowe. Zasadnicze trudności w zastosowaniu detektora spektrometrii mas w połączeniu z metodami chromatograficznymi wynikają z konieczności utrzymania bardzo niskiego ciśnienia w spektrometrze, podczas gdy rozdzielone jony analitu opuszczają kolumnę chromatograficzną pod stosunkowo wysokim ciśnieniem.

O ile relatywnie łatwe było połączenie chromatografu gazowego z detektorem spektrometrii mas, w przypadku połączenia chromatografu cieczowego duża objętość eluatu stanowiła poważną przeszkodę we wprowadzeniu układu HPLC-MS do praktyki laboratoryjnej. W przyrządach HPLC-MS można stosować różne źródła jonizacji, takie jak: jonizację w polu (ang. *Electrospray Ionization*, ESI), jonizację chemiczną pod

ciśnieniem atmosferycznym (ang. *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*, APCI) czy jonizację fotochemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym (ang. *Atmospheric Pressure Photochemical Ionization*, APPI).

Zakres tych zastosowań zależy od polarności i masy analitów oraz natężenia przepływu eluentu. Detekcja MS może być prowadzona w trybach monitorowania wybranego jonu (ang. *Selected Ion Monitoring*, SIM) lub skanowania (ang. *Scan Mode*, SM). W pierwszym przypadku otrzymuje się informacje o masie analitu, a w trybie drugim - o widmach masowych oraz rozkładzie mas. Dla dużych cząsteczek trudności z identyfikacją związane są przede wszystkim z większą ilością możliwości uzyskania widm o tych samych stosunkach masy do ładunku.

Szacuje się, że około 50% wszystkich publikacji dotyczących analityki specjacyjnej dotyczy tylko 5-ciu pierwiastków tj. arsenu, selenu, rtęci, chromu i cyny. Kolejne 30%

dotyczy miedzi, cynku, ołowiu, i żelaza [13]. Przedmiotem niniejszej pracy są: arsen, antymon i tal. Pierwiastki te charakteryzują się złożonymi właściwościami fizykochemicznymi i cieszą się obecnie dużym zainteresowaniem zarówno toksykologów, jak i chemików analityków. Spośród nich najlepiej rozpoznany i opisany jest arsen i jego związki i jemu poświęcona jest pierwsza część pracy.

Arsen

Arsen jest metaloidem z grupy 15 układu okresowego, a jego najważniejsze stopnie utlenienia to 0, -3, +3 i +5. Związki arsenu były znane już w starożytności, a w późniejszych wiekach znaczenie arsenu w medycynie zaczęło gwałtownie rosnąć tak, że stał się on wręcz podstawą ówczesnej farmakologii. Na przełomie XIX i XX w. zaczęto stosować związki arsenoorganiczne, które okazały się być znacznie mniej toksyczne dla ludzi i zwierząt niż związki nieorganiczne. W drugiej połowie ubiegłego wieku

wycofano jednak z obiegu, mimo ich dużej skuteczności, niemal wszystkie leki arsenowe, głównie za sprawą ich właściwości rakotwórczych. Obecnie poza nielicznymi wyjątkami nie stosuje się w lecznictwie związków arsenu, aczkolwiek w ostatnich latach zaczyna wzrastać zainteresowanie arsenikiem, jako środkiem w terapii przeciwnowotworowej.

Poza medycyną arsen znalazł zastosowanie w produkcji półprzewodników (jako arsenek galu), polepszania jakości niektórych stopów, do produkcji bojowych środków trujących, do impregnacji drewna i jako dodatek do szkła (dając mu zielonkawą poświatę). Przez wiele lat związki arsenu stosowane były również w garbarstwie oraz jako pigmenty i środki ochrony roślin.

Arsen występuje w kilkuset minerałach, głównie w pirycie oraz rudach ołowiu i miedzi. W naturze arsen występuje również w niektórych związkach organicznych, tj. kwasie metyloarsenowym(V), kwasie metyloarsenowym(III), kwasie dimetyloarsenowym(V) (kwas kakodylowy), kwasie dimetyloarsenowym(III), metyloarsynie, tlenku trimetyloarsyny, solach tetrametyloarsoniowych, arsenobetainie, arsenocholinie.

Jako źródła antropogeniczne arsenu i jego związków wymienia się: uboczną emisję w wyniku procesów wydobycia i hutnictwa rud metali nieżelaznych, oraz spalanie paliw kopalnianych (głównie węgla brunatnego i kamienia-ego). Łączna produkcja

Tabela 1. Formy specjacyjne arsenu oraz szereg ich toksyczności

Toksyczność	Nazwa	Skrót	Wzór chemiczny
Arseniany(III)	Związki nieorganiczne		
	Kwas arsenawy(III)	As(III)	As(OH) ₃
Organiczne związki arsenu(III)	Kwas arsenowy(V)	As(V)	AsO(OH) ₃
	Związki organiczne		
Arseniany(V)	Kwas monometyloarsenowy	MMA(V)	CH ₃ AsO(OH) ₂
	Kwas dimetyloarsenowy	DMA(V)	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
Organiczne związki arsenu(V)	Arsenobetaina	AsB	(CH ₃) ₃ As+CH ₂ COOH
	Arsenocholina	AsC	(CH ₃) ₃ As+CH ₂ CH ₂ OH
	Tlenek trimetyloarsenowy	TMAO	(CH ₃) ₃ AsO
	Tetrametyloarsen	Me4As+	(CH ₃) ₄ As ⁺
	Arsenolipidy	AsL	(CH ₃) ₃ As+CH ₂ CHOHCOOH
AsB, AsC	Arsenocukry	AsS	-



arsenu na świecie w roku 2005 wyniosła około 75 000 ton. Około 3/4 z tej ilości wykorzystywane jest do konserwacji drewna, 1/5 w rolnictwie do produkcji herbicydów, a pozostałe ilości do produkcji szkła i stopów żelaznych [14]. O ile w krajach wysoko- przemysłowych zastosowania arsenu i jego związków są coraz mocniej ograniczane, w krajach słabo rozwiniętych są one wciąż

powszechnej stosowany pomimo znanych właściwości toksycznych. Szacuje się, że w Bangladeszu ponad 20% mieszkańców spożywa wodę silnie zanieczyszczoną arsenem i jego związkami.

Arsen jest pierwiastkiem bardzo mobilnym w związku z czym występuje we wszystkich elementach środowiska. Łatwo przechodzi z litosfery do hydrosfery, a jego zawartość w wodach naturalnych

jest silnie zróżnicowana i determinowana przez rodzaj podłoża i zanieczyszczenia wód. Według przepisów obowiązujących w większości krajów europejskich całkowita zawartość arsenu w glebach nie powinna przekraczać 20 mg/kg gleby. Z kolei w wodach do spożycia jego dopuszczalna zawartość wynosi 50 µg/L, aczkolwiek w wodach powierzchniowych i podziemnych w za-

leżności od uwarunkowań geologicznych jego stężenia mogą przekraczać nawet kilkadziesiąt mg/L. W atmosferze arsen występuje głównie jako AsO_3 oraz w postaci lotnych związków organicznych. Średnia jego zawartość mieści się od 1 ng/m³ na terenach wiejskich, poprzez 2 ng/m³ na terenach miejskich aż do 50 ng/m³ na terenach przemysłowych. W tabeli 1. przedstawiono organiczne

Tabela 2. Wybrane przykłady literaturowe zastosowania technik łączonych w analizie specyjnej arsenu

Anality	Metoda separacji	Detekcja	Matryca	Detekcja	Literatura
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	HPLC - Hamilton PRP-X100 Dionex AS7, AG7 (75 mM Na_3PO_4 2,5-50 mM HNO_3)	ICP-MS	Wody powierzchniowe, wody kopalniane, wody podziemne	As (III) 0,01 µg/dm ³ , As (V) 0,04 µg/dm ³ , DMA 0,01 µg/dm ³ , MMA 0,01 µg/dm ³ , As total 0,08 µg/dm ³	[15]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB, AC	IC - Waters IC-Pak CM/D Waters Guard-Pak CM/D ($NaHCO_3/Na_2CO_3$ HNO_3)	ICP-MS	Wody różne	As (III) 0,1 µg/dm ³ , As (V) 0,3 µg/dm ³ , DMA 0,08 µg/dm ³ , MMA 0,19 µg/dm ³ , AB 0,1 µg/dm ³ , AC 0,24 µg/dm ³	[16]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	IC - Hamilton PRP-X100 (10-200 mM $NH_4H_2PO_4$)	ICP-DRC-MS	Osady	As (III) 0,57 µg/dm ³ , As (V) 1,5 µg/dm ³ , DMA 0,9 µg/dm ³ , MMA 0,21 µg/dm ³	[17]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	IC - Hamilton PRP-X100 (30mM $NH_4H_2PO_4$)	ICP-MS	Gleby	Brak danych	[18]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB	IC - Hamilton PRP-X100 (20 mM $NH_4H_2PO_4$)	ICP-DRC-MS	Wody różne, odcieki	As (III) 0,3 µg/dm ³ , As (V) 0,6 µg/dm ³ , DMA 0,4 µg/dm ³ , MMA 0,4 µg/dm ³	[19]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	IC - Dionex AG-11, AS-11 ($NaOH$, HNO_3)	ICP-MS	Mocz	Brak danych	[20]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB, AC	IC - Hamilton PRP-X100 (0,3% HNO_3 + 10% metanol) oraz HPLC/ESI MS	ICP-MS	Tkanki ryb	Brak danych	[21]
As(III), As(V)	HPLC - Hamilton PRP X-100 (Na_2CO_3)	ICP-MS	Wody powierzchniowe	od DMA 0,018 µg/dm ³ do As (III) 0,046 µg/dm ³	[22]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	HPLC - Dionex IonPac AS7 (HNO_3)	ICP-MS lub INAA	Wody różne, ekstrakty z ryżu	ICP- MS w wodzie 0,07-0,15 µg/dm ³ , w ryżu 4,2-9,0 ng/g NAA w wodzie 24-30 µg/dm ³ , w ryżu 720-900 ng/g	[23]
As(III), As(V)	Dionex IonPac AS-9 ($NaOH$, Na_2CO_3 + $NaHCO_3$)	ICP-SF-MS	Gleby	Brak danych	[24]

As(III), As(V)	IC Wescan Anion-S C18 (EDTA)	ICP-MS	Wody rzeczne, osady ściekowe	W ekstrakcie EDTA 2ng lub 10 ng/ml As (III); 3ng lub 15 ng/ml As (V); 6 ng lub 30 ng/ml MMA; 13 ng lub 65 ng/ml DMA	[25]
As(III), As(V)	IC Biosil 125 SEC (CH ₃ COONH ₄)	ICP-MS	Tkanki ryb	Brak danych	[26]
As(III), As(V)	Waters IC-Pak A HC (NaOH + KNO ₃)	ICP-MS	Wody różne, osady ściekowe	As (III) 0,5 µg/dm ³ , As (V) 0,4 µg/dm ³	[27]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB, AC	HPLC - Develosil C30-UG-5, Chemcosorb 7SAX (kwas malonowy, 1-butylosulfonian sodu, cytrynian amonu, metanol)	ICP-MS	Próbki biologiczne i środowiskowe	0,2 ng/mL	[28]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB	HPLC- Ion Pak AG7, AS7	ICP-MS	Owoce morza	Brak danych	[29]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	IC -Hamilton PRP-X100 (NH ₄ H ₂ PO ₄ , NH ₄ HPO ₄ , CH ₃ COONH ₄ , NaHCO ₃ , NH ₄ NO ₃)	ICP-MS	Gleby, tkanki zwierzęce	As (III) 0,1 µg/dm ³ , As (V) 0,3 µg/dm ³ , DMA 0,1 µg/dm ³ , MMA 0,2 µg/dm ³	[30]
As(III), As(V)	IC - Ion Pac AG12A/AS 12A	ICP-MS	Wody bogate w żelazo, wody różne	As (III) i As (V) 1 µg/dm ³	[31]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	HPLC - Hamilton PRP X100 (NH ₄ NO ₃)	ICP-MS	Wody różne	As (III) 0,006 µg/dm ³ , As (V) 0,02 µg/dm ³ , DMA 0,05 µg/dm ³ , MMA 0,4 µg/dm ³	[32]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	HPLC -Hamilton PRP X100, (NH ₄ H ₂ PO ₄) and FIA	DF-ICP-MS	Warzywa	As (III) 0,2 µg/dm ³ , As (V) 0,34 µg/dm ³ , DMA 0,14 µg/dm ³ , MMA 0,3 µg/dm ³	[33]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB	HPLC - Hamilton PRP X100 (NH ₄ H ₂ PO ₄ , NH ₄ HPO ₄ , MeOH)	ICP-MS	Ryż, włosy, paznokcie	AsB 13,6 ng/dm ³ , As (III) 19,6 ng/dm ³ , As (V) 19,4 ng/dm ³ , DMA 12,7 ng/dm ³ , MMA 14,3 ng/dm ³	[34]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB, AC	HPLC - Hamilton PRP X100, Zorbax 300-SCX (NH ₄ H ₂ PO ₄)	ICP-SF-MS	Wody różne, osady rzeczne, rośliny	Brak danych	[35]
As(III), As(V), DMA(V)	IC - G 3154A/101 (EDTA, NH ₄ H ₂ PO ₄)	ICP-MS	Gleby	0,2-0,4 µg/dm ³	[36]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB	HPLC - Agilent 65001 i 65002 (Na ₂ EDTA, NH ₄ H ₂ PO ₄)	ICP-MS	Mocz	Brak danych	[37]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB	HPLC - Supelcosil LC -SCX (pirydyna, NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃)	ICP-MS and ES-MS	Włosy, paznokcie	Brak danych	[38]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB, AC	HPLC - Ion Pac AG7, AS7 (HNO ₃ , MeOH)	ICP-MS	Owoce morza	0,09-0,2 mg/kg	[39]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB, AC	IC - Dionex AS14, AS16, AS7 (NaOH, NH ₄ H ₂ PO ₄)	ICP-MS	Odcieki	As (III) 0,015-0,112 µg/dm ³ , As (V) 0,008-0,079 µg/dm ³ , DMA 0,011-0,044 µg/dm ³ , MMA 0,006-0,061 µg/dm ³ , p-ASA 0,018-0,076 µg/dm ³ , ROX 0,027-0,254 µg/dm ³	[40]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB	HPLC - Shodex Asahipak ES-502N 7Ca	ICP-MS	Próbki biologiczne	Brak danych	[41]



As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB	HPLC – Hamilton PRP X100 ((NH ₄) ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₃ PO ₄ , NH ₄ HCO ₃)	ICP-MS	Mocz	As (III) 0,3 µg/dm ³ , As (V) 0,4 µg/dm ³ , DMA 0,3µg/dm ³ , MMA 0,3 µg/dm ³ , AsB 0,2 µg/dm ³	[42]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	IC – Hamilton PRP X100, (MeOH, NH ₄ H ₂ PO ₄)	ICP-MS	Masło kokosowe	0,4 mg/kg	[43]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	HPLC - Hamilton PRP X100, (NH ₄ HPO ₄ , NH ₄ H ₂ PO ₄)	ICP-MS	Wełna	Brak danych	[44]
9 różnych form As	HPLC- Hamilton PRP X100, (NH ₄ HPO ₄ , (NH ₄) ₂ HCO ₃ , pirydyna, MeOH)	ICP-MS ES-MS	Warzywa z Chin	Brak danych	[45]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB	HPLC - Hamilton PRP X100, (NH ₄ HPO ₄ , NH ₄ H ₂ PO ₄)	ICP-MS	Próbki biologiczne	As (III) 1,1-1,8 µg/dm ³ , As (V) 1,6-4,5 µg/dm ³ , DMA 1,7-4,5 µg/dm ³ , MMA 1,6-5,4 µg/dm ³ , AsB 2,1-2,4 µg/dm ³	[46]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB	IC – Dionex AS7 (NH ₄ H ₂ PO ₄ , NH ₄ OH)	ICP-MS	Wody różne	As (III) 17 ng/dm ³ , As (V) 126 ng/dm ³ , DMA 23 ng/dm ³ , MMA 26 ng/dm ³ , AsB 24 ng/dm ³	[47]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB, AC	IC – Excelpak CHA-E11 (HNO ₃)	ICP-MS	Mocz szczurów	As (III) 0,83 µg/dm ³ , DMA 0,81µg/dm ³ , MMA 0,73 µg/dm ³ AsB 2,09 µg/dm ³ AsC 3,88 µg/dm ³ TMAO 2,2 µg/dm ³ , TMAI 3,27 µg/dm ³	[48]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB, AC	HPLC – Dionex AS7, AG7 (NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃)	ICP-MS	Ryby, ekstrakty z owoców morza	As (III) 0,0015 µmol/dm ³ , As (V) 0,0013 µmol/dm ³ , DMA 0,0025 µmol/dm ³ , MMA 0,0027 µmol/dm ³ AsC 0,0024 µmol/dm ³ AsB 0,0027 µmol/dm ³	[49]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB, AC	IC – Ion Pac AS7, AG7	ICP-MS	Olej z ryb	Brak danych	[50]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V), AB, AC	IC – Ion Pac AG4, AS4A (HNO ₃)	ICP-MS	Próbki morskie	As (III) 0,03 µg/dm ³ , As (V) 1,6 µg/dm ³ , DMA 0,05 µg/dm ³ , MMA 0,05 µg/dm ³ , TMAO 0,13 µg/dm ³ , AsC 0,14 µg/dm ³ , AsB 0,08 µg/dm ³ , TeMAs ⁺ 0,09 µg/dm ³	[51]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	HPLC - Hamilton PRP X100 ((NH ₄) ₂ HPO ₄ , MeOH)	ICP-MS	Ekstrakty roślinne	As (III) 0,17 µg/dm ³ , As (V) 0,23 µg/dm ³ , DMA 0,1 µg/dm ³ , MMA 0,13 µg/dm ³ ,	[52]
As(III), As(V)	IC - Hamilton PRP X100 (CH ₃ COOH, NH ₄ NO ₃ , EDTA)	ICP-MS	Woda do spożycia	Brak danych	[53]
As(III), As(V)	IC – Ion Pac AS12 ((NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃)	AAS	Wody kopalniane	Brak danych	[54]
As(III), As(V), MMA(V), DMA(V)	FIA	AAS	Wody morskie	Brak danych	[55]

i nieorganiczne formy arsenu wraz z szeregiem ich toksyczności.

Wszystkie związki arsenu, mniej lub bardziej, posiadają właściwości protoplazmatyczne (niszczą ściany komórkowe bakterii) i rakotwórcze. Toksyczność związków arsenu zależy jednak od formy w jakiej są przyjmowane oraz od ich mobilności. Objawy zatrucia przewlekłego występują zwykle po kilku latach. Mogą nimi być nowotwory skóry, płuc, nerek, wątroby, czy pęcherza moczowego. Sam długotrwały kontakt skóry z pyłem arsenowym może wywołać kilkanaście odmian nowotworu skóry. Jako ciekawostkę można dodać fakt, iż dłuższe przyjmowanie małych dawek związków arsenu wywołuje wzrost odporności na zatrucia ostre tymi substancjami.

W grudniu 2010 poinformowano o odkryciu arsenofilnych bakterii GFAJ-1, zdolnych do rozwoju na pożywkach, w których fosfor został zastąpiony arsenem. Zasugerowano, że arsen mógł zostać wbudowany zamiast fosforu do biocząsteczek (np. DNA), które w takiej formie zachowały poprawną aktywność biologiczną. W marcu 2011 informacje te zostały jednak zdementowane. W analityce specjacyjnej arsenu do rozdzielania i oznaczania poszczególnych form stosuje się techniki łączone takie, jak przed wszystkim: HPLC-MS, IC-MS czy IC-ICP-MS. Przykłady literaturowe wykorzystaniach technik łączonych w analityce specjacyjnej arsenu i jego związków zestawiono w tabeli 2.

Podsumowanie

Arsen należy do pierwiastków, które ze względu na swoje właściwości fizyko-chemiczne jak i toksykologiczne należą do wyjątkowo „ciekawych” obiektów badań w zakresie analityki specjacyjnej. Przyczyną nowego spojrzenia na obecność i rolę związków arsenu w środowisku jest ciągły rozwój metod analitycznych (w tym technik łączonych), toksykologii, biochemii i chemii środowiska.

W analityce specjacyjnej arsenu stosowane są powszechnie techniki łączone w których metody separacyjne łączy się z różnymi selektywnymi i czułymi metodami detekcji. Techniki łączone stwarzają ogromne, nieznanne dotychczas możliwości, a ich główne zalety to: ekstremalnie niskie granice wykrywalności i granice oznaczalności, znikomy wpływ czynników przeszkadzających w oznaczeniach oraz bardzo dobra dokładność i powtarzalność oznaczeń. Tak jak wszystkie inne – techniki łączone mają swoje ograniczenia. Należą do nich: wysoka cena przyrządów oraz ich złożoność, co powoduje, że nie są one powszechnie dostępne i stosowane w laboratoriach. Stosowanie technik łączonych wymaga doskonałego opanowania metodyk analitycznych i szczegółowej znajomości przyrządów. Są to systemy bardzo drogie, stosowane raczej do prac naukowych niż do analiz rutynowych. Tym niemniej rozwój tych metod datuje się od kilkunastu lat i przybiera na znaczeniu, o czym świadczy rosnąca liczba prac na ten temat.

Literatura

- [1] T. M. Florence; G. E. Batley; P. Benes, *Chemical Speciation in Natural Waters*, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 9, (1980), 219-296.
- [2] Kot A., Namiesnik J., *The role of speciation in analytical chemistry*, Trends Anal. Chem., 19, (2000), 69-79.
- [3] Florence T.M., Batley G.E.: *Chemical Speciation in Natural Waters*, Crit. Rev. Anal. Chem., 51, (1993), 1-9.
- [4] Tessiere A., Campbell P.G., Kisson M., *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*, Anal. Chem. 51, (1979), 844-851.
- [5] John R. Dean, *Methods for Environmental Trace Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003.
- [6] Ellis L.A., Roberts D.J.: *Chromatographic and Hyphe-nated Methods for Elemental Speciation Analysis in Environmental Media*, J. Chromatogr. A, 774, (1997), 3-19.
- [7] Imran Ali, Hassan Y. Aboul-Enein, *Instrumental Methods in Metal Ion Speciation*, Taylor & Francis Group, (2006).
- [8] Viera M.A., Grinberg P., Bobeda C.R.R., Reyes M.N.M., Campos R.C., *Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis. A review*, Spectrochimica Acta Part B, 64, (2009), 459-476.
- [9] Michalski R., *Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowania*. SWSZ Katowice, 2011.
- [10] Michalski R., *Bromiany(V), chlorany(III) i chlorany(V) w wodach do picia*, LAB, 3, (2006), 6-11.
- [11] Michalski R., Jablonska M., Szopa S., Łyko A., *Application of Ion Chromatography*

with ICP-MS or MS Detection to the Determination of Selected Halides and Metal/Metalloids Species, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 41, 2011, 133-150.

[12] Wille A., Czyborra S., Steinbach A.: *Hyphenated Techniques in Ion Chromatography*, LC GC EUR, 2007, 42-46.

[13] Das A.K., Guardia M., Cervera M.L., *Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions (Review)*, Talanta, 55, (2001), 1-28.

[14] *Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment*, Food, Medicine & Occupational Health, Edited by R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso and K. G. Heumann, 2005, John Wiley & Sons.

[15] Bednar A.J., Garbarino J.R., Burkhardt M.R., Ranville J.F., Wildeman T.R., *Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis*, Water Res., 38, (2004), 355-364.

[16] Terasahde P., Pansar – Kallio M., Manninen P.K.G., *Simultaneous determination of arsenic species by ion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Chromatogr. A, 750, (1996), 83-88.

[17] Iserre L.O., Roig-Navarro A.F., Hernandez F., *Simultaneous determination of arsenic and selenium species in phosphoric acid extracts of sediment samples by HPLC-ICP-MS*, Anal. Chim. Acta, 527, (2004), 97-104.

[18] Rahman M.M., Chen Z., Naidu R., *Extraction of arsenic species in soils using microwave-assisted extraction detected by ion chromatography coupled to inductively coupled*



plasma mass spectrometry, Environ. Geochem. Health, 31, (2009), 93–102.

[19] Chen Z., Khan N.I., Owens G., Naidu R., *Elimination of chloride interference on arsenic speciation in ion chromatography inductively coupled mass spectrometry using an octopole collision/reaction system*, Microchem. J., 87, (2007), 87–90.

[20] Xie R., Johnson W., Spayd S., Hall G.S., Buckley B., *Arsenic speciation analysis of human urine using ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 578, (2006), 186–194.

[21] Rodriguez I.B., Raber G., Goessler W., *Arsenic speciation in fish sauce samples determi-*

ned by HPLC coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry, Food Chem., 112, (2009), 1084–1087.

[22] Roig-Navarro A.F., Martinez-Bravo Y., Lopez F.J., Hernandez F., *Simultaneous determination of arsenic species and chromium(VI) by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Chromatogr. A, 912, (2001), 319–327.

[23] Popp M., Hann S., Koellensperger G., *Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry-A review*, Anal. Chim. Acta, 668, (2010), 114–129.

[24] Koellensperger G., Nurmi J., Hann S., Stingeder G., Fritz W.J., Wenzel W.W., *CE-ICP-SFMS and HPIC-ICP-SFMS for arsenic speciation in soil solution and soil water extracts*, J. Anal. Atom. Spectrom., 17, (2002), 1042–1047.

[25] Gettar R.T., Garavaglia E. A., Batistoni D.A., *Determination of inorganic and organic arsenic species in water by ion chromatography coupled to hydroxide generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, J. Chromatogr. A, 884, (2000), 211–221.

[26] Jackson B.P., Miller W.P., *Soluble arsenic and selenium species in fly ash/organic waste amended soils using ion*

chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, Environ. Sci. Technol., 33, (1999), 270–275.

[27] Pansar-Kallio M., Pentti K., Manninen M.G., *Simultaneous determination of toxic arsenic and chromium species in water samples by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry*, J. Chromatogr. A, 779, (1997), 139–146.

[28] Morita Y., Kobayashi T., Kuroiwa T., Narukawa T., *Study on simultaneous speciation of arsenic and antimony by HPLC-ICP-MS*, Talanta, 73, (2007), 81–86.

[29] Nam S. H., Oh H. J., Min H. S., Lee J. H., *A study on the extraction and quantitation of*

METTLER TOLEDO

W naszej ofercie:

- mikrowagi
- wagi analityczne, precyzyjne i przemysłowe
- komparatory
- wagosuszarki
- pH-/jonometry i elektrody
- pipety automatyczne
- aparaty do miareczkowania
- systemy analizy termicznej
- gęstościomierze, refraktometry, wiskozymetry
- automatyczne reaktory laboratoryjne
- systemy pomiarowe pH-/Redox, O₂, przewodności, zmętnienia



Mettler-Toledo Sp. z o.o., 02-822 Warszawa, ul. Poleczki 21
tel. (22) 545 06 80; fax (22) 545 06 88
e-mail: Polska@mt.com, www.mt.com



- Total arsenic and arsenic species in seafood by HPLC-ICP-MS*, *Microchem. J.*, 95, (2010), 20-24.
- [30] ZuLiang C., Kazi Farzana A., Mohammad Mahmudur R., Ravendra N., *The separation of arsenic species in soils and plant tissues by anion-exchange chromatography with inductively coupled mass spectrometry using various mobile phases*, *Microchem. J.*, 89, (2008), 20-28.
- [31] Daus B., Mattusch J., Wennrich R., Weiss H., *Investigation on stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples*, *Talanta*, 58, (2002), 57-65.
- [32] Martinez-Bravo Y., Rogig-Navarro A. F., Lopez F. J., Hernandez F., *Multielemental determination of arsenic, selenium and chromium (VI) species in water by high-performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry*, *J. Chromatogr. A*, 926, (2001), 265-274.
- [33] Mihucz V. G., Tatar E., Virag I., Cseh E., Fodor F., Zaray G., *Arsenic speciation in xylem sap of cucumber (*Cucumis sativus* L.)*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 383, (2005), 461-466.
- [34] Sanz E., Munos-Olivas R., Camara C., Kumar Sengupta M., Ahamed S., *Arsenic speciation in rice, straw, soil, hair and nails samples from the arsenic-affected areas of Middle and Lower Ganga plain*, *J. Environ. Sci. and Health A*, 42, (2007), 1695-1705.
- [35] Zheng J., Hintelmann H., Dimock B., Dzurko M. S., *Speciation of arsenic in water, sediments, and plants of the Moira watershed, Canada, using HPLC coupled to high resolution ICP-MS*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 377, (2003), 14-24.
- [36] ZuLiang C., Kazi Farzana A., Mohammad Mahmudur R., Ravendra N., *Speciation of arsenic by ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry using ammonium eluents*, *J. Sep. Sci.* 29, (2006), 2671-2676.
- [37] Heitland P., Koster D., *Comparison of different medical cases in urinary arsenic speciation by Fast HPLC-ICP-MS*, *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 212, (2009), 432-438.
- [38] Raab A., Feldman J., *Arsenic speciation in hair extracts*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 381, (2005), 332-338.
- [39] Dufailly V., Guerin T., Noel L., Fremy J. M., Beauchemin D. *A simple method for the speciation analysis of bio-accessible arsenic in seafood using on-line continuous leaching and ion exchange chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23, (2008), 1263-1268.
- [40] Jackson B. P., Bertsch P. M., *Determination of Arsenic Speciation in Poultry Wastes by IC-ICP-MS*, *Environ. Sci. Technol.*, 35, (2001), 4868-4873.
- [41] Mandal B. K., Ogra Y., Anzai K., Suzuki K. T., *Speciation of arsenic in biological samples*, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198, (2004), 307-318.
- [42] Todorov T. I., Ejnik J. W., Mullick F. G., Centeno J. A., *Arsenic speciation in Urine and Blood Reference Materials*, *Microchim. Acta*, 151, (2005), 263-268.
- [43] Hovanec B. M., *Arsenic speciation in commercially available peanut butter spread by IC-ICP-MS*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, (2004), 1141-1144.
- [44] Raab A., Hansen H. R., Zhuang L., Feldman J., *Arsenic accumulation and speciation analysis in wool from sheep exposed to arsenosugars*, *Talanta*, 58, (2002), 67-76.
- [45] Van Hulle M., Zhang C., Cornelis R., *Arsenic speciation in Chinese seaweeds using HPLC-ICP-MS and HPLC-ES-MS*, *Analyst*, 127, (2002), 634-640.
- [46] Pizarro I., Gomez M., Camara C., Palacios M.A., *Arsenic speciation in environmental and biological samples. Extraction and stability studies*, *Analytica Chimica Acta*, 495, (2003), 85-98.
- [47] Ronkard S. N., Laurent V., Carbonnelle P., Mabon N., Copin A., Barthelemy J. P., *Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAA, DMAA and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS*, *Chemosphere*, 66, (2007), 738-745.
- [48] Inoue Y., Date Y., Yoshida K., Chen H., Endo G., *Speciation of Arsenic Compounds in the Urine of Rats Orally Exposed to Dimethylarsinic Acid*, *Ion Chromatography with ICP-MS as an Element Selective Detector*, *Applied Organometallic Chemistry*, 10, (1996), 707-711.
- [49] Caroli S., La Torre F., Petrucci F., Violante N., *On-line Speciation of Arsenical Compounds in Fish and Mussel Extracts by HPLC-ICP-MS*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 4, (1994), 205-208.
- [50] Kolhmeyer U., Jakubik S., Kuballa J., Jantzen E., *Determination of Arsenic Species in Fish Oil After Acid Digestion*, *Microchim. Acta*, 151, (2005), 249-255.
- [51] Karthikeyan S., Hirata S., *Ion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry determination of arsenic species in marine samples*, *Applied Organometallic Chemistry*, 18, (2004), 323-330.
- [52] Guerin T., Astruc M., Batel A., Borsier M., *Multielemental speciation of As, Se, Sb, and Te by HPLC-ICP-MS*, *Talanta*, 44, (1997), 2201-2208.
- [53] Creed P. A., Schwegel C. A., Creed J. T., *Investigation of arsenic speciation on drinking water treatment media utilizing automated sequential continuous flow extraction with IC-ICP-MS detection*, *J. Environ. Monit.*, 7, (2005), 1079-1084.
- [54] Kim M. J., Ahn K. H., Jung Y., *Distribution of arsenic species in mine tailings of abandoned mines from Korea*, *Chemosphere*, 49, (2002), 307-312.
- [55] Cabon J. Y., Cabon N., *Speciation of major arsenic species in seawater by flow injection generation atomic absorption spectrometry*, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 368, (2000), 484-489.

* Rajmund Michalski, Sebastian Szopa, Magdalena Jabłońska, Aleksandra Łyko; Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, tel. 32 2716481 wew. 218, e-mail: michalski@ipis.zabrze.pl