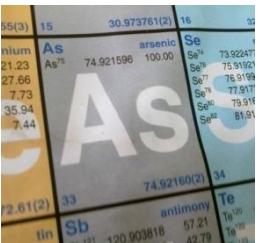




Određivanje sadržaja arsenika u vodi: rutina ili izazov?

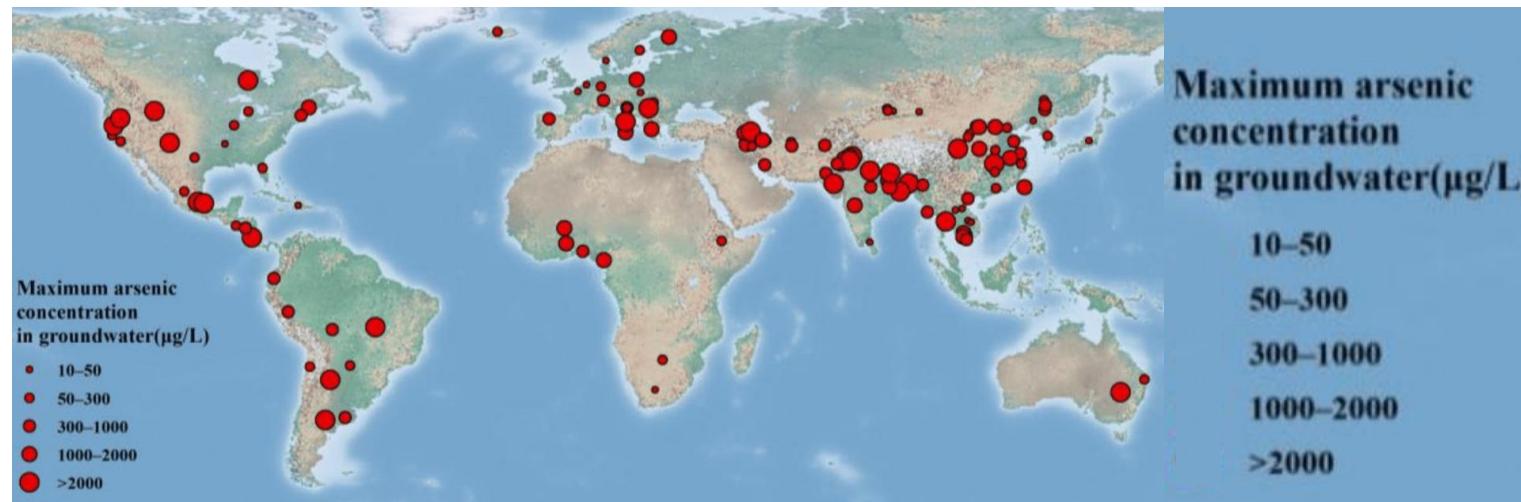
Malcolm Watson





Zašto analiziramo arsen?

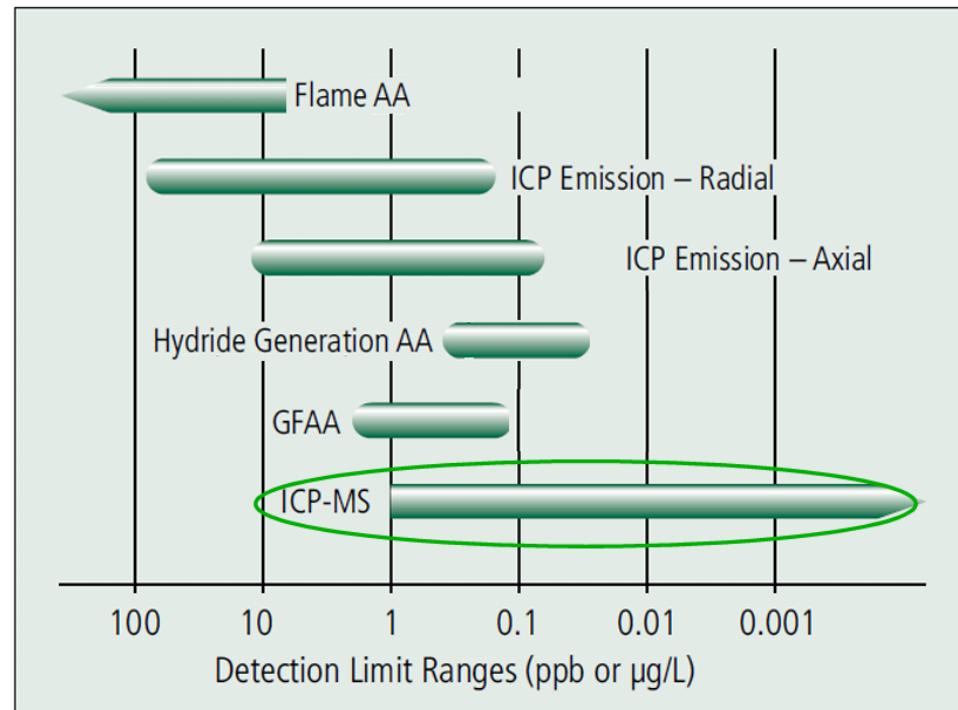
- Preporuka SZO i zakon R. Srbije ograničavaju arsen u vodi za piće na $< 10 \text{ } \mu\text{g/l}$
- Veće koncentracije dovode do karcinoma kože/pluća/bubrege, problema sa cirkulacijom i srcem



1. Kontrola kvaliteta vode za piće
2. Procena performansi tehnologije

Kontrola kvaliteta vode za piće - rutina

- Praktična granica kvantifikacije (PQLs) zavise od zakona
- Ako je MDK $10 \mu\text{g/l}$, metode moraju biti u stanju da kvantifikuju $< 10 \mu\text{g/l}$



- Danska je smanjila svoj MDK na česmi na $5 \mu\text{g/l}$
- Holandija je smanjila svoj MDK na $1 \mu\text{g/l}$

Standardne metode za analizu arsena

- ISO 17378-2:2014 "Water quality — Determination of arsenic and antimony. Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)"
- ISO 17294-1:2024 "Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) Part 1: General requirements"
- ISO 17294-2:2023 "Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes"
- Može da bude ISO / EPA / AWWA metode



IF IT'S NOT
DOCUMENTED
IT DIDN'T
HAPPEN

Standardne metode:

- Validacija
 - Instalacija instrumenta i kvalifikacija performansi
 - Validacija metode - granice detekcije, linearni opseg kalibracije
 - Evidencije o sposobnosti anatičara
- Održavanje
 - Verifikacija stabilnost metode
 - Kontrolne karte - slepa proba, duplikati, kontrolne standarde, itd.
 - Kontrola promene metode
- Dokumentacija

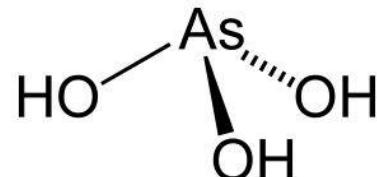
Procena performanse tehnologije

- Širom sveta, propisi o vodi za piće odnose se samo na ukupan arsen u vodi
- Međutim, nemaju sva jedinjenja arsena ista hemijska svojstva
- Toksičnost arsena i njegovo ponašanje tokom tretmana vode za piće zavise od njegove specijacije

As(III)

arsenite

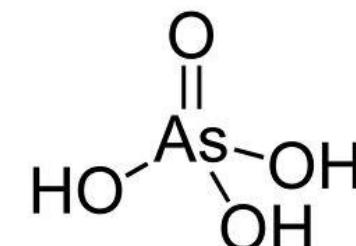
arsenit



As(V)

arsenate

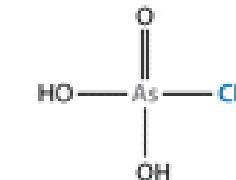
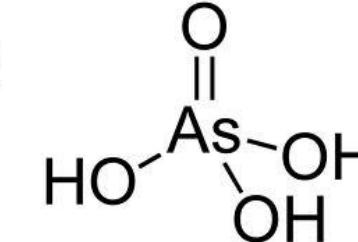
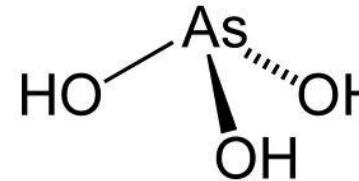
arsenat



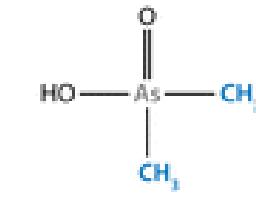
- Npr. As(III) se generalno smatra oko 60 puta toksičnijim u odnosu na As(V).

Speciacija As

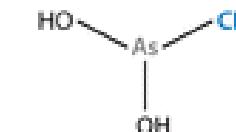
- Postoje i organski oblici arsena - u velikoj meri su metaboliti raznih organizama
- Metilovani oblici arsena
 - mono i dimetilovani oblici
 - Kod ljudi (i drugih viših organizama), nastaju u jetri.
- Arsenobetain i arsenoholin
 - Ne smatraju se toksičnim
 - Poznat kao "riblji arsen" – morske vrste
- Arseno šećeri - pronađeni kod algi
 - ne smatraju se toksičnim



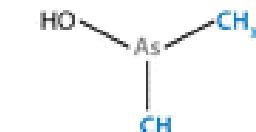
Monomethylarsonic acid
MMA



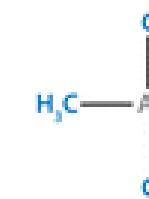
Dimethylarsinic acid
DMA



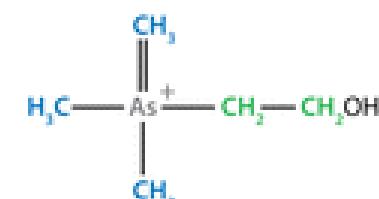
Monomethylarsonous acid
MMA(III)



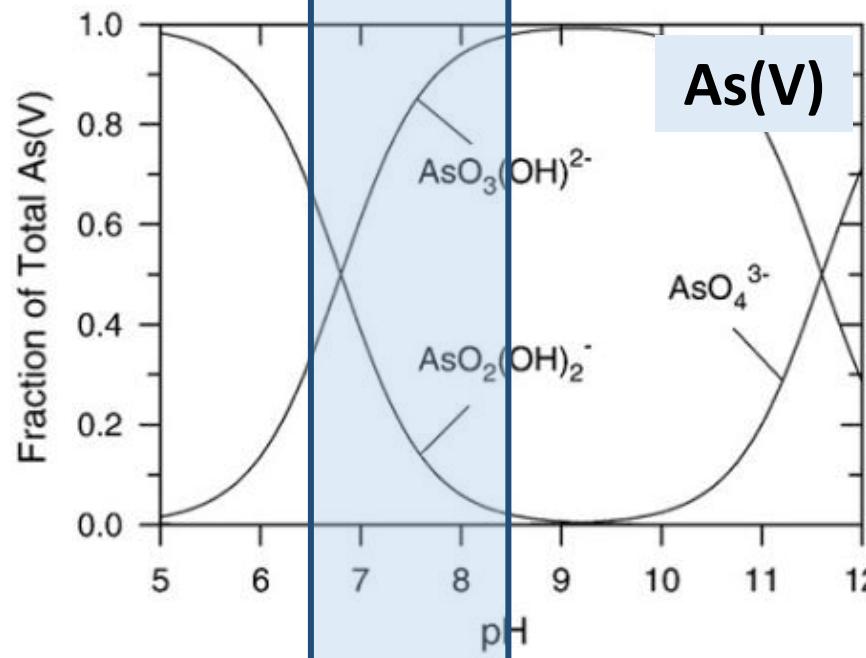
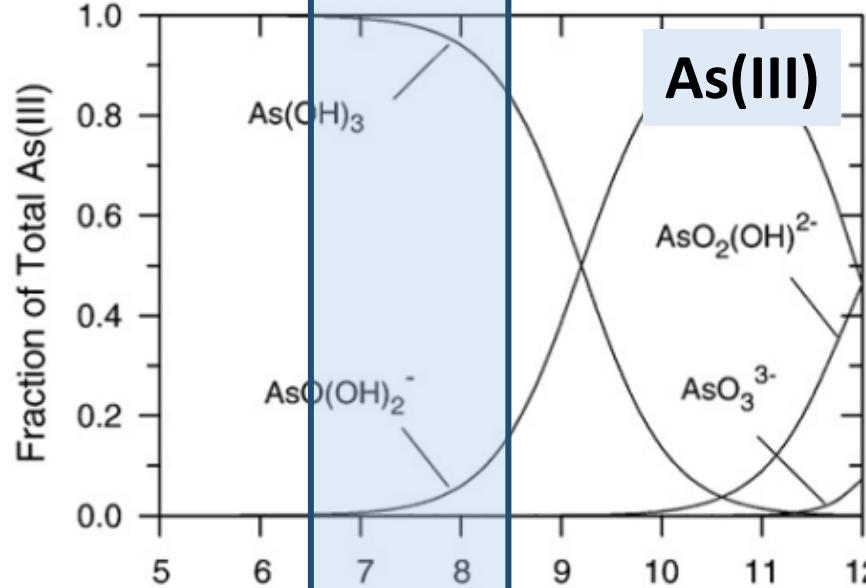
Dimethylarsinous acid
DMA(III)



Arsenobetaine



Arsenocholine



Speciacija arsena u vodi

- As(III): neutralan pri normalnom pH vode za piće
- As(V): anjonski pri normalnom pH vode za piće
- As(V) je generalno **mnogo** lakše ukloniti - koagulacija/adsorpcija može iskoristiti prednosti elektrostatičkih interakcija

Oksidacija - BAT za uklanjanje As

- Razlika u uklanjanju As(III) i As(V) je od velikog značaja, kada govorimo o tehnologiji uklanjanja As tokom tretmana vode za piće – najpre je potrebno oksidovati prisutan As(III) u As(V) pre bilo koje druge tehnologije
- Koagulacija/flokulacija/sedimentacija, adsorpcija, anjonska izmena, sve zahteva prethodnu oksidaciju
- Oksidacija se može izvesti aeracijom, $KMnO_4$, ozonom ili hlorom, ali kako znati koliko oksidacije je potrebno?



Kako analizirati specijacije arsena?

- Razdvajanje oblika As može biti **offline** (ekstrakcija čvrste faze) ili **onlajn** - **LC/ICP/MS**
- Obe analize koriste slabu anjonsku jonoizmjenjivačku smolu:
- Anjonski As(V) se vezuje za kolonu, dok neutralni As(III) prolazi kroz nju.



- Mora se voditi računa o očuvanju distribucije As oblika u uzorcima pre analize
- As(III) će polako oksidirati do As(V) u prisustvu vazduha i/ili prirodne organske materije

Konzervacija uzorka specijacije

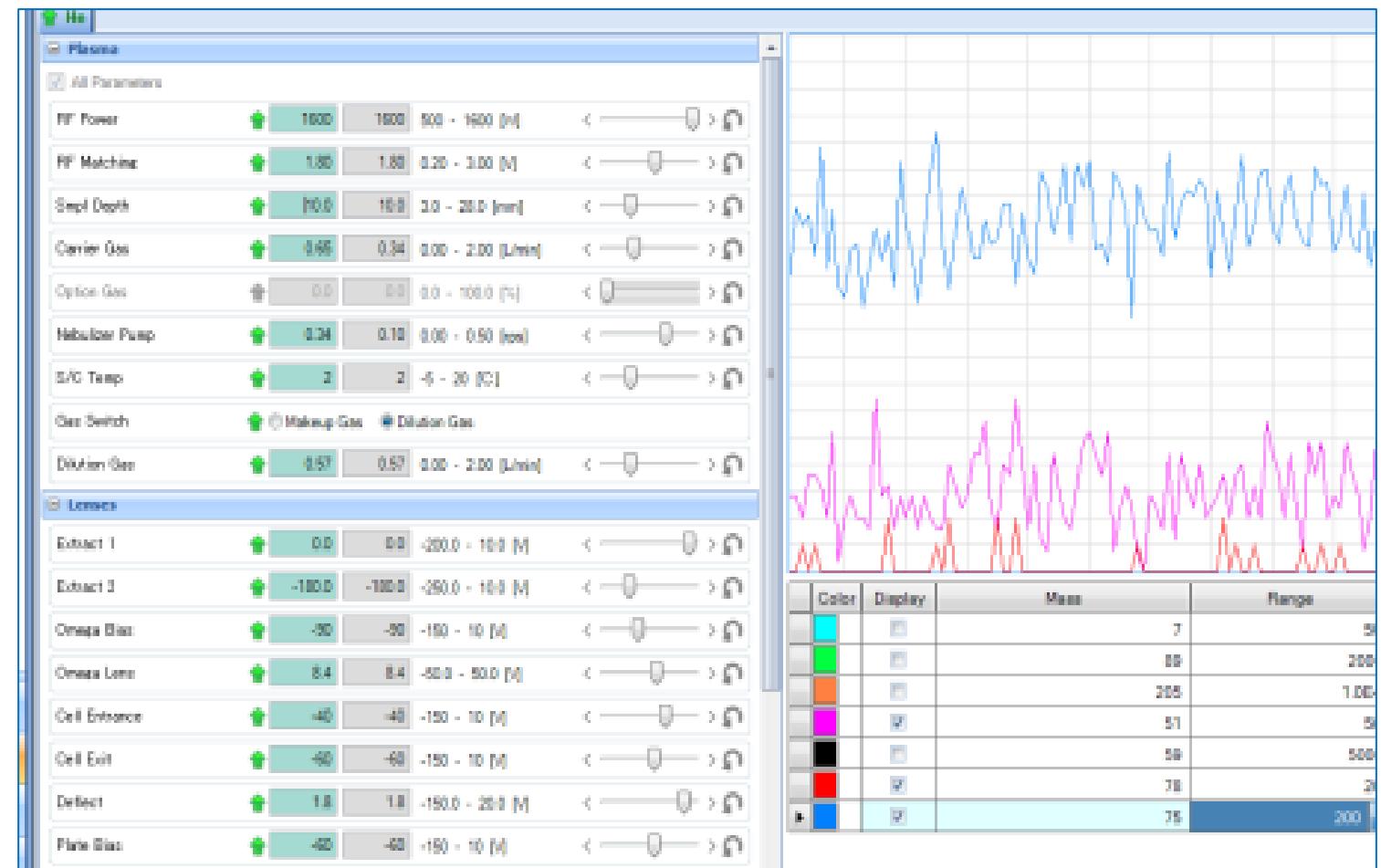
- Dodatak HNO_3 (kiselina po izboru za stabilizaciju većine vodenih uzoraka pre analize teških metala) ubrzava oksidaciju As(III) - analiza sledećeg dana nije dovoljno brza
- Za svaki uzorak treba dodati optimalnu zapreminu EDTA i glacijalne sirčetne kiseline tako da njihova koncentracija bude

2,4 mM EDTA i 81 mM sirčetne kiseline

- Ovo održava distribuciju As(III) i As(V) stabilnom najmanje 4 nedelje

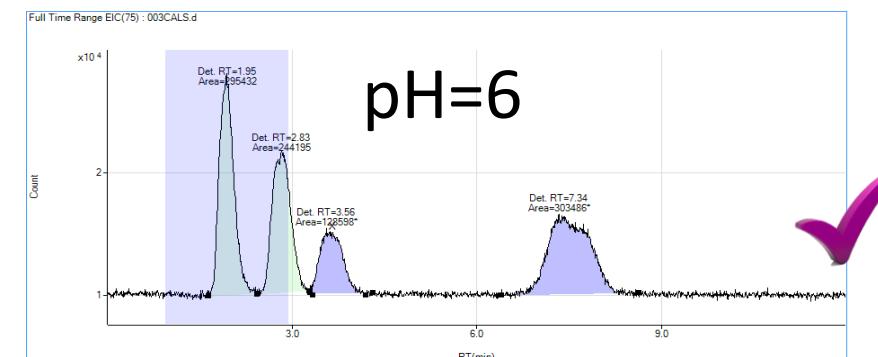
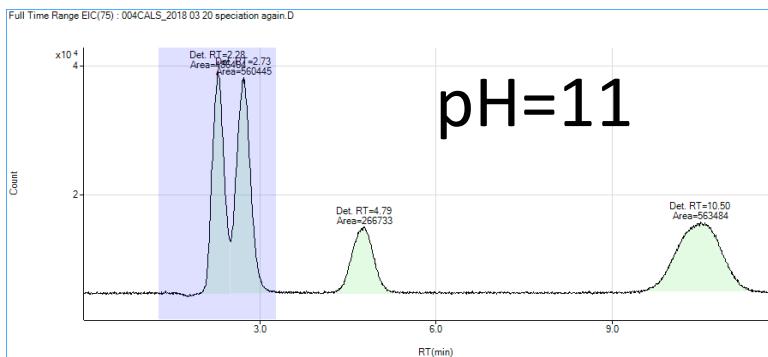
LC/ICP/MS

- HPLC izlaz se poveže na raspršivač ICP/MS
- Protok iz HPLC-a obično je brži od normalnog rada ICP-a
- Neophodno je optimizovati protok argona kroz raspršivač i uslove plazme, uključujući položaj gorionika

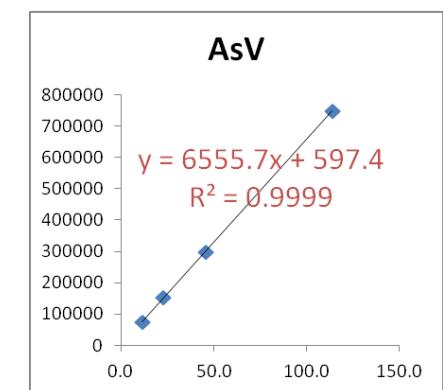
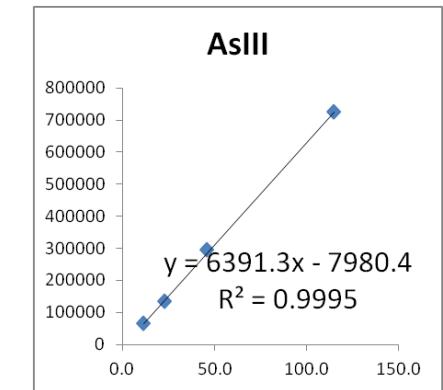
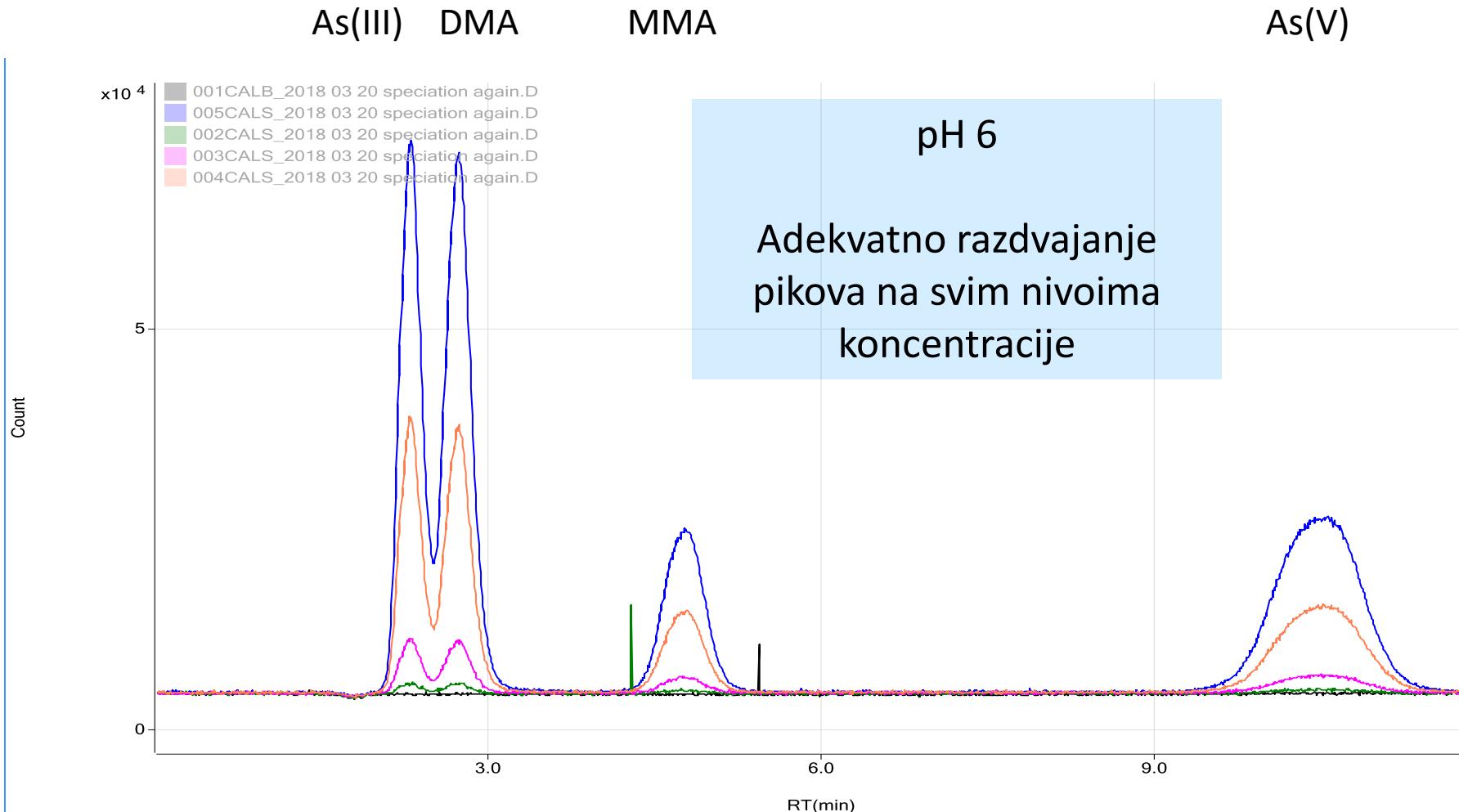


Uticaj pH mobilne faze

- Mobilna faza - 0.2 mM EDTA i 2 mM ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$)
- Prema metodama u literaturi koristi se pH 6 ili pH 11
- Postigli smo mnogo bolje razdvajanje pikova i kraće vreme analize pri pH 6
- Vreme analize je veoma važno jer je korišćenje ICP/MS kao detektora veoma skupo - koristi se mnogo argona

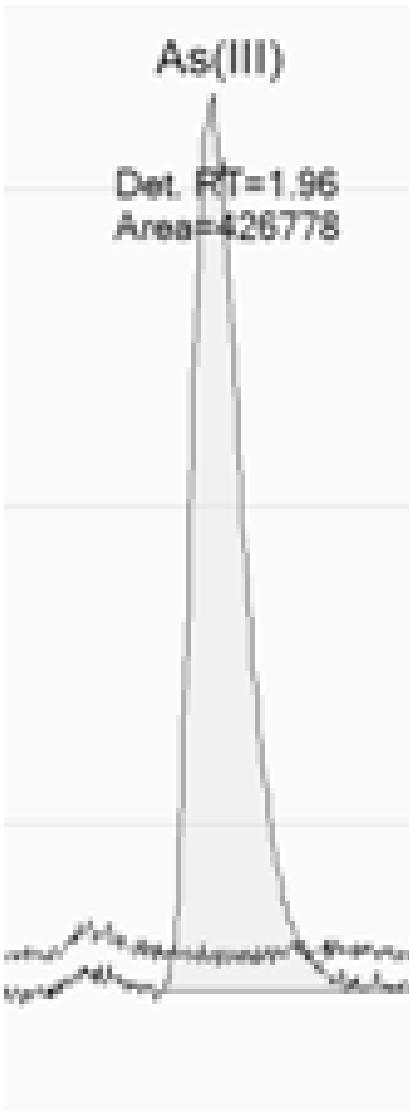


Kalibracija na 4 različite koncentracije

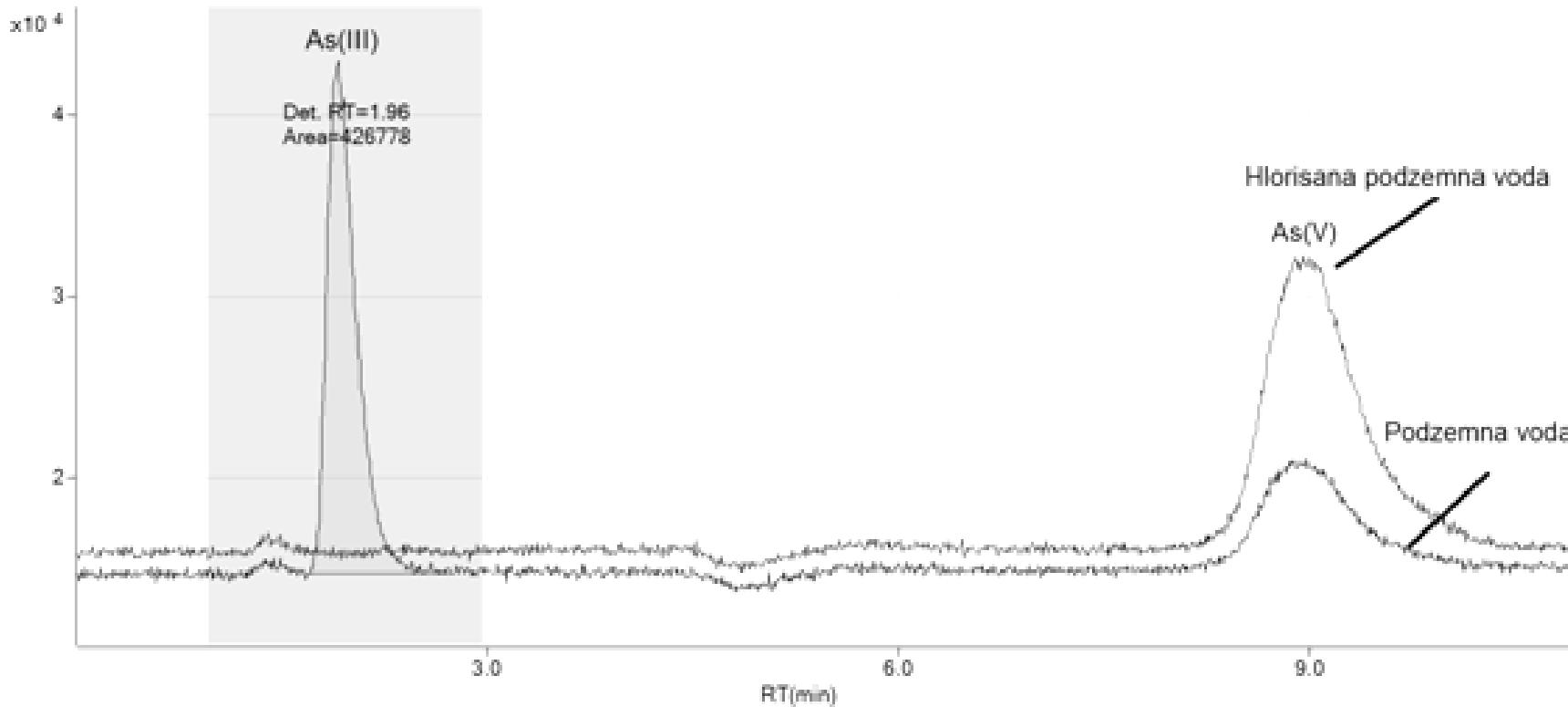


Dakle, koji As je prisutan u podzemnim vodama Vojvodine?

- Bunari koji sadrže As su uglavnom duboki, što znači da su uslovi anoksični
- Stoga treba očekivati da As prisutan bude As(III)
- Nažalost, to jest obično slučaj, gde je As(III) oko 85-95% ukupno arsena, što znači da je toksičniji i teži za uklanjanje
- Da bismo razumeli kako naše tehnologije funkcionišu, moramo da pratimo oksidaciju As kroz sve faze tretmana na postrojenju za pripremu vode za piće.



Primer iz našeg pilota u Višnjićevu



- Oksidacija arsena hlorom
- Pre oksidacije, prisutne su oba oblika As
- Posle oksidacije ostaje samo As(V)

Zaključak

- Prema važećem zakonodavstvu (MDK As = 10 µg/l), kontrola kvaliteta As u vodi za piće je zaista rutinska, ali instrumenti koji se koriste su komplikovani a metode nisu baš jeftine.
- Da bi se u potpunosti istražilo kako se arsen ponaša pri primeni različitih tehnologija za prečišćavanje vode, neophodno je izvršiti i specijacionu analizu – još komplikovaniju i skuplju, metode su dugotrajne i veoma ih je teško optimizovati.

Hvala na pažnji

