

STANOVENIE ARZÉNU V NEKONTAMINOVANÝCH VZORKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA TECHNIKOU FI-HGAAS

INGRID HAGAROVÁ^a, MÁRIA ŽEMBERYOVÁ^a,
ZUZANA HRUŠOVSKÁ^a, JAROSLAV ŠEVC^b
a JÁN KLIMEK^c

^aKatedra analytickej chémie, Mlynská dolina CH-2, ^bGeologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 84215 Bratislava, ^cVýskumný ústav chemickej technológie, Nobelova 34, 836 03 Bratislava, Slovenská Republika
hagarova@fns.uniba.sk

Došlo 16.2.05, prijaté 1.7.05.

Kľúčové slová: arzén, rastliny, pôdy, horniny, FI-HGAAS

Úvod

Vďaka toxickým vlastnostiam patrí arzén k intenzívne sledovaným prvkom v biologickom materiáli ako aj v rôznych zložkách životného prostredia. Na jeho stanovenie je možné použiť rôzne analytické metódy, z ktorých k najpoužívanejším patria techniky metódy atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS), a to technika generovania hydridov (HGAAS) a technika elektrotermickej atomizácie (ETAAS). Pri stanovení arzénu v nekontaminovaných vzorkách, v ktorých sa nachádza na nízkych koncentračných úrovniach, je jednou z najcitlivejších techník práve technika generovania hydridov, ktorá v spojení s prietokovým injekčným systémom (FI-HGAAS) umožňuje zautomatizovanie dávkovania vzoriek a zníženie objemu vzorky potrebnej na jedno stanovenie. Technika generovania hydridov je založená na tvorbe kovalentného hydridu, ktorý je z roztoku analyzovanej vzorky vedený do atomizátora. Uvedená separácia analytu od matrice znižuje riziko interferencií, čo je hlavnou výhodou HGAAS. Problémom v uvedenom systéme však ostávajú interferencie kovov skupín VIII.B a I.B periodického systému. Interferencie tu nezávisia od pomeru koncentrácií analyt/interferent, ale od celkovej koncentrácie interferentu v meranom roztoku¹. Železo je prvok, ktorý sa nachádza v mnohých typoch environmentálnych vzoriek, v niektorých na zvlášť vysokých koncentračných úrovniach. Interferencie spôsobené železom môžu byť odstránené použijúc tiomočovinu ako predredukčné činidlo². Boampong a spol.³ použili L-cystín v prostredí HCl ako maskovacie činidlo, aby zabránili interferenciám, ktoré boli spôsobené vysokými koncentraciami železa. Welz a Sucmanova⁴

navrhli L-cysteín namiesto L-cystínu ako maskovacie činidlo.

K najdôležitejším krokom pri použití HGAAS patrí rozklad vzorky. Pre stanovenie As vo vzorkách životného prostredia bolo navrhnutých mnoho rôznych rozkladných postupov. Mnohé z nich používajú nebezpečné kombinácie kyselín, akými sú napr. H₂SO₄ a HClO₄ v spojení so zahrievaním vzorky, čo môže viesť k stratám prchavých zlúčenín analytu^{5–7}. Mnohé navrhnuté zmesi kyselín obsahujú HNO₃ (cit.^{8–10}). K ďalším rozkladným postupom, ktoré sú používané pri stanovení As vo vzorkách životného prostredia patria pseudototálne výluhy lúčavkou kráľovskou¹¹.

Cieľom uvedenej práce bolo stanoviť obsah As v nekontaminovaných vzorkách životného prostredia (rastliny, pôdy, horniny) z Belianskych Tatier (vrch Ždiarska vidla, 2146 m.n.m.).

Experimentálna časť

Použitie prístroje a zariadenia

Na stanovenie arzénu bol použitý atómový absorpčný spektrometer firmy Perkin-Elmer model 1100 B (Norwalk, Connecticut, USA) s prietokovým injekčným systémom FIAS-200 v spojení s automatickým podávačom vzoriek AS-90. Prietokový injekčný systém bol vybavený dvomi peristaltickými pumpami, injekčnou slučkou s objemom 500 µl, zmiešavačom a separátorom fáz. Ako nosný roztok bola použitá 3 % (m/v) HCl, ktorá mala za úlohu preniesť vzorku z injekčnej slučky do zmiešavača, kde došlo k reakcii s 0,2% NaBH₄ v 0,05% NaOH. Plynné hydridy As boli odseparované od roztoku v separátore fáz a vedené prúdom argónu (prietoková rýchlosť 60 ml min⁻¹) do elektricky vyhrievanej kremennej kyvety (900 °C), ktorá bola umiestnená v dráhe lúča z výbojky s dutou katódou (prúd lampy 16 mA). Použitá vlnová dĺžka bola 193,8 nm a štrbina 0,7 nm. Integrovaný čas bol 15 s. Vyhodnotenia boli robené z integrovaných hodnôt absorbancie použivúc plochy píkov.

Autoklávy (JZD Zahnašovice, ČR) a sušiareň KBCG (Premed, Poľsko) boli použité pri rozkladoch kyselinou dusičnou v uzatvorených nádobách za zvýšeného tlaku. Topné hniezda (Drutěva Brno, ČR) boli použité pri pseudototálnych výluhoch lúčavkou kráľovskou.

Chemikálie, roztoky a vzorky

Všetky použité chemikálie boli čistoty p.a. Koncentrované kyseliny (HNO₃, HCl, HF, H₂SO₄), NaBH₄, NaOH, zásobný roztok As (As₂O₅; 1000 mg l⁻¹), FeCl₃ · 6 H₂O a FeCl₂ · 4 H₂O, boli z firmy Merck (Darmstadt, SRN). Jodid draselný, kyselina askorbová a močovina boli z firmy Slavus (Bratislava, SR).

Kalibračné roztoky As (1,0–5,0 µg l⁻¹), boli pripravované denne nezávisle jeden od druhého riedením zásobné-

ho roztoku v deionizovanej vode (Water Pro PS, Labconco, USA).

Redukčný roztok použitý na redukciu As(V) na As(III) obsahujúci 10% KI a 10% kyselinu askorbovú bol pripravený v deionizovanej vode a uskladnený v tmavej sklenenej fľaši.

Zásobný roztok Fe(II) (50 g l^{-1}) bol pripravený z $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ v 10% (v/v) HCl. Zásobný roztok Fe(III) (50 g l^{-1}) bol pripravený z $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ v 10% (v/v) HCl.

Zásobný roztok 40% močoviny bol pripravený v deionizovanej vode.

Referenčný materiál pôdneho typu RENDZINA (S-SP; č. 12-1-09), miesto odberu Silica (25 km južne od Rožňavy) bol dodaný ústavom Rádioekológie a využitia jadrovej techniky (Košice, SR).

Horniny, pôdy a rastliny. Deväť odberových miest v lokalite Ždiarska vidla (2146 m.n.m.; Belianske Tatry) bolo zvolených tak, aby zahŕňali celú škálu geologického podložia územia, aby tu boli minimalizované antropogénne vplyvy ako napr. turistická činnosť a zároveň aby sa na odberových miestach uplatnil v rovnakej miere vplyv atmosferických záťaží. Jednotlivé rastlinné druhy boli pre analýzu vybrané tak, aby sa vlastnosťami a vzťahom k abiotickým zložkám čo najviac podobali, zároveň predstavovali na jednotlivých odberových miestach typických zástupcov pre jednotlivé rastlinné spoločenstvá a mali na plochách dominantné postavenie. V tabuľke I je uvedený prehľad odobratých vzoriek. Lokality 8 a 9 boli rozdelené na dve časti. Označené písmenom „a“ sú na svahu a označené písmenom „b“ sú na hrebeni. Odber vzoriek hornín, pôd a rastlín sa uskutočňoval vo vegetačnom období. Z odberového miesta sa najskôr ručne vybrali trsy rastlín. Z miesta pod rastlinami sa odobrala nerezovou lopatkou pôda, teda tá, ktorá bola v priamom kontakte s koreňmi

rastlín. Z bezprostredného okolia boli potom odobraté nerezovou lopatkou vzorky nezvetranej horniny. Vzorky boli prenesené do laboratória v čistých polyetylénových nádobách a ďalej spracovávané nasledovným spôsobom.

Pracovný postup

Príprava vzoriek na meranie

Vzorky hornín boli dôkladne premyté redestilovanou vodou a vysušené pri laboratórnej teplote. Následne boli podrvené v guľovom mlyne a preosiate. Vzorky pôd sa pred sitovaním vysušili pri laboratórnej teplote, zbavili sa hrubších skeletových častí hornín a zbytkov rastlín. Aj tieto boli následne podrvené v guľovom mlyne a preosiate. Pre účely analytických stanovení a merania pH boli použité frakcie pod 0,125 mm. Rastlinné vzorky sa nechali voľne vysušiť pri laboratórnej teplote. Oddelila sa nadzemná časť (stonky a listy) od koreňov. Nadzemná časť sa potom nastrihala nerezovými nožnicami na časti menšie ako 0,5 cm. Tieto boli potom následne premyté redestilovanou vodou a opäť sa nechali voľne vysušiť pri laboratórnej teplote. Takto pripravené vzorky boli použité na stanovenie pH ako aj na ďalšie analytické postupy.

Rozklad hornín, pôd a rastlín

Rozklad č.1: Rozklad s HNO_3 v uzatvorených nádobách za zvýšeného tlaku. Do teflónovej nádoby autoklávu bolo navážených 0,500 g vzorky a pridalo sa 5 ml koncentrovanej HNO_3 (pre horniny a pôdy) alebo 2 ml deionizovanej vody a 4 ml koncentrovanej HNO_3 (pre rastliny) a zmes sa opatrne zamiešala. Po uzatvorení autoklávu sa pôdy a horniny rozkladali 6 h a rastliny 4 h v sušiarňi pri $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Po ochladení sa zmes kvantitatívne preliala do odmernej banky a doplnila sa deionizovanou vodou na objem

Tabuľka I

Celkový obsah železa vo vzorkách analyzovaných hornín, pôd a rastlín

Lokalita	Hornina	Priemer ^a [mg g^{-1}]	Pôda	Priemer ^a [mg g^{-1}]	Rastlina	Priemer ^a [mg g^{-1}]
ZV1	svetlé pelitické vápence	6,24	Rendzina	26,1	<i>Carex tatarorum</i>	0,518
ZV2	rohovcové vápence	9,71	Rendzina	20,3	<i>Carex tatarorum</i>	0,178
ZV3	kremité vápence	4,79	Litozem	14,9	<i>Carex tatarorum</i>	0,419
ZV4	Babošské kremence	0,301	Ranker	3,10	<i>Juncus trifidus</i>	0,055
ZV5	sivé organické vápence	5,25	Rendzina	15,3	<i>Silene acaulis</i>	0,364
ZV6	tmavosivé vápence	3,37	Rendzina	15,3	<i>Festuca versicolor</i>	0,199
ZV7	Karpatský keuper	42,7	Ranker	26,6	<i>Juncus trifidus</i>	0,089
ZV8a	Ramsauské dolomity	0,653	Rendzina	4,20	<i>Carex tatarorum</i>	0,124
ZV8b	Ramsauské dolomity	0,642	Rendzina	26,2	<i>Carex firma</i>	0,295
ZV9a	Guthensteinské vrstvy		Rendzina	8,00	<i>Carex tatarorum</i>	0,187
ZV9b	Guthensteinské vrstvy	0,291	Rendzina	4,74	<i>Carex firma</i>	0,183

^a Stanovené plameňovou technikou AAS

Tabuľka II

Celkový obsah arzénu v pôdnom referenčnom materiáli RENDZINA (S-SP; č. 12-1-09) stanovený technikou FI-HGAAS používajúc dva rôzne rozkladné postupy a merania s močovinou a bez močoviny

Rozklad	Priemer ^a ± SD [μg g ⁻¹]	RSD [%]	Výťažnosť [%]
č. 1 s močovinou	14,4 ± 0,855	5,9	103
č. 1 bez močoviny	11,4 ± 0,732	6,4	81
č. 2 s močovinou	10,2 ± 0,670	6,6	73
č. 2 bez močoviny	14,0 ± 0,551	3,9	100

^a Priemer počítaný z 12 stanovení (3 paralelné rozklady, 4 merania); certifikovaná hodnota As v použítom pôdnom referenčnom materiáli S-SP je 14,0 μg g⁻¹; 95% interval spoľahlivosti je 12,6–15,3 μg g⁻¹

50 ml. Po premiešaní boli vzorky prefiltrované (Whatman 42) do polyetylénových nádobiek. Celkový rozklad bol robený trikrát pre každú vzorku.

Rozklad č. 2: Pseudototálny výluh lúčavkou kráľovskou. Na lodičku bolo navážených 0,500 g vzorky, ktorá bola kvantitatívne premiestnená do varnej banky. Vzorky boli zmáčané 0,5 ml deionizovanej vody a poriadne premiešané. Následne bolo pridaných 2,5 ml koncentrovanej HNO₃ a 7,5 ml koncentrovanej HCl (pre všetky vzorky). Vzorky sa ponechali stáť pri laboratórnej teplote 16 h. Potom boli nasadené chladiče a vzorky boli mierne zahrievané po dobu 2 h. Po ochladení na laboratórnu teplotu bol chladič opláchnutý 20 ml 1% (v/v) HNO₃, pričom roztok bol zbieraný vo varnej banke. Výsledná suspenzia bola filtrovaná (Whatman 42) do 50 ml odmernej banky a doplnená po značku deionizovanou vodou. Pseudototálny výluh bol opakovaný trikrát pre každú vzorku.

Redukcia As(V) na As(III)

Do polyetylénovej nádoby automatického dávkovača AS-90 bolo odpipetovaných 8 ml rozloženej vzorky, kalibračného štandardu alebo deionizovanej vody (blank). Následne sa pridal 1 ml koncentrovanej HCl, za ktorým nasledoval 1 ml redukčného roztoku, ktorý obsahoval 10% KI a 10% kyseliny askorbovú. Roztok bol dôkladne premiešaný a ponechaný cez noc pri laboratórnej teplote. Takto pripravený roztok bolo možné použiť na meranie.

Výsledky a diskusia

Prvým krokom pri optimalizácii celkového postupu stanovenia As technikou FI-HGAAS bolo štúdium vplyvu dusičnanových iónov. Kyselina dusičná (výsledné koncentrácie 0,2–1,0 mol l⁻¹) bola pridaná k štandardným kalibračným roztokom obsahujúcim 3 μg l⁻¹ As a do uvedenej koncentrácie 1,0 mol l⁻¹ neboli pozorované žiadne zmeny, čo je v zhode s výsledkami opísanými Brownom a spol.¹² a Floresom a spol.¹³. Depresívny vplyv na signál As majú dusitanové ióny a prchavé oxidy dusíka rozpustené v roztoku, čo sú hlavné produkty pri redukcii kyseliny dusičnej v konečných rozkladoch. V literatúre možno nájsť rôzne

činiteľa použité na minimalizáciu týchto vplyvov. Ako príklady možno uviesť kyselinu sulfamidovú^{12,13}, kyselinu mravčiu¹⁴ alebo sulfanilamid¹⁵. V našej práci sme použili dva rozkladné postupy. Rozklad č.1: rozklad s HNO₃ v uzatvorených autoklávoch za zvýšeného tlaku a rozklad č. 2: pseudototálny výluh lúčavkou kráľovskou. Na minimalizáciu NO_x interferencií sme použili v našom prípade 0,4% močovinu. Postup pri použití močoviny bol nasledovný: ako prvá sa ku vzorke pridala koncentrovaná HCl a roztok sa dôkladne premiešal. Následne sa pridalo 100 μl 40% močoviny, za ktorým nasledoval roztok obsahujúci KI a kyselinu askorbovú. Ďalší postup bol rovnaký ako je opísané v časti „Redukcia As(V) na As(III)“. Celkový obsah As stanovený v pôdnom referenčnom materiáli RENDZINA (S-SP; č. 12-1-09) technikou FI-HGAAS po dvoch rôznych rozkladných postupoch používajúc merania s močovinou a bez močoviny je uvedený v tabuľke II. Ako je z tejto tabuľky zrejmé, výsledky získané po rozklade č. 1 používajúc merania s močovinou a výsledky získané po rozklade č. 2 používajúc merania bez močoviny sú v zhode s certifikovanou hodnotou. Detekčné limity (3-SD slepého pokusu) boli 0,139 μg l⁻¹ bez použitia močoviny a 0,146 μg l⁻¹ s použitím močoviny. V oboch prípadoch je to menej ako 0,150 μg l⁻¹, čo znamená, že detekčný limit pre stanovenie As v našich pevných vzorkách životného prostredia je menej ako 0,015 μg g⁻¹.

Štúdium vplyvu Fe(II) a Fe(III) iónov

Železo je prvok, ktorý sa nachádza v mnohých typoch environmentálnych vzoriek, v niektorých na zvlášť vysokých koncentračných úrovniach. Vplyvy, ktoré môže spôsobovať pri stanovení hydridotvorných prvkov závisia vo veľkej miere od usporiadania použitej techniky¹⁶. Pri použití prietokového injekčného systému (FI systém) je riziko interferencií znížené. Sú na to dva hlavné dôvody. Keď sa používa FI systém namiesto dávkového usporiadania, koncentrácie redukčného činidla sú zvyčajne nižšie a vznik interferujúcich zrazenín, napr. boridov, je znížený. Ďalší dôvod môžeme nazývať kinetická diskriminácia. Redukcia hydridotvorných prvkov je rýchla a reakcia je ukončená skôr ako začne redukcia kovu za vzniku interferujúceho druhu. Taktiež separácia hydridov v separátore fáz

Tabuľka III
Celkový obsah As stanovený v rastlinách

Lokalita	Priemer ^a ± SD [$\mu\text{g g}^{-1}$]	
	rozklad	rozklad
	č. 1 s močovinou	č. 2 bez močoviny
ZV1	0,780 ± 0,033	0,756 ± 0,081
ZV2	0,580 ± 0,024	0,544 ± 0,059
ZV3	0,810 ± 0,035	0,840 ± 0,047
ZV4	0,590 ± 0,036	0,576 ± 0,068
ZV5	0,880 ± 0,065	0,896 ± 0,050
ZV6	0,659 ± 0,046	0,677 ± 0,061
ZV7	0,210 ± 0,014	0,233 ± 0,016
ZV8a	0,660 ± 0,041	0,651 ± 0,033
ZV8b	0,754 ± 0,051	0,765 ± 0,066
ZV9a	0,550 ± 0,038	0,580 ± 0,043
ZV9b	0,198 ± 0,017	0,210 ± 0,022

^a Priemer počítaný zo 6 stanovení (3 paralelné rozklady, 2 merania)

Tabuľka IV
Celkový obsah As stanovený v pôdach

Lokalita	Priemer ^a ± SD [$\mu\text{g g}^{-1}$]	
	rozklad	rozklad
	č. 1 s močovinou	č. 2 bez močoviny
ZV1	13,9 ± 0,525	13,2 ± 0,319
ZV2	13,3 ± 0,455	12,9 ± 0,650
ZV3	19,1 ± 0,418	19,9 ± 0,320
ZV4	5,16 ± 0,202	4,93 ± 0,173
ZV5	11,8 ± 0,431	12,3 ± 0,526
ZV6	6,98 ± 0,170	6,39 ± 0,268
ZV7	21,1 ± 0,634	21,6 ± 0,555
ZV8a	11,2 ± 0,536	10,6 ± 0,177
ZV8b	135 ± 5,40	133 ± 4,38
ZV9a	27,5 ± 0,958	26,9 ± 1,16
ZV9b	16,2 ± 0,628	15,2 ± 0,295

^a Priemer počítaný zo 6 stanovení (3 paralelné rozklady, 2 merania)

od matrice vzorky je veľmi rýchla. Používajúc FI-HGAAS s parametrami opísanými v časti „Použitie prístroje a zariadenia“ sme nespozorovali žiadne vplyvy Fe(II) a Fe(III) (obidva vo forme chloridov) na absorpčný signál arzénu. Konečné koncentrácie Fe(II) a Fe(III) pridané k štandardnému roztoku arzénu s koncentráciou 3 $\mu\text{g l}^{-1}$ boli 1–5 g l^{-1} . Celkové koncentrácie železa stanovené v analyzovaných vzorkách (tabuľka I) sa pohybovali medzi 0,1–0,5

g l^{-1} , čo bolo 10-násobne menej ako v modelových roztokoch.

Obsah arzénu v nekontaminovaných vzorkách životného prostredia

Pre zistenie toho, či došlo ku kontaminácii životného prostredia je potrebné stanoviť „normálne“ hodnoty nachádzajúce sa na územiach, kde nedošlo k výraznému zásahu ľudskej činnosti do životného prostredia. V našom prípade sme analyzovali vzorky rastlín, pôd a hornín z nekontaminovaných oblastí Belianskych Tatier (vrch Ždiarska vidla, 2146 m.n.m.). Celkové obsahy arzénu stanovené vo vzorkách rastlín sa pohybovali medzi 0,20–0,90 $\mu\text{g g}^{-1}$ (tabuľka III) a vo vzorkách hornín medzi 0,54–1,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ (okrem lokality ZV7; tabuľka V). Bolo uvedené, že obsah arzénu v pôdach málokedy prekročí hodnotu 15 $\mu\text{g g}^{-1}$ (cit.¹⁷). V našom prípade sa celkové obsahy arzénu v pôdach pohybovali medzi 5,2–28 $\mu\text{g g}^{-1}$ (okrem vzorky z lokality ZV8b; tabuľka IV). Presnosti stanovení (RSD) sa pohybovali medzi 4–12 % pre rastliny, 2–8 % pre pôdy a 4–13 % pre horniny.

Tabuľka V
Celkový obsah As stanovený v horninách

Lokalita	Priemer ^a ± SD [$\mu\text{g g}^{-1}$]	
	rozklad	rozklad
	č. 1 s močovinou	č. 2 bez močoviny
ZV1	0,542 ± 0,068	0,529 ± 0,059
ZV2	0,596 ± 0,045	0,545 ± 0,041
ZV3	0,791 ± 0,066	0,754 ± 0,053
ZV4	0,848 ± 0,080	0,856 ± 0,068
ZV5	1,67 ± 0,206	1,62 ± 0,186
ZV6	1,59 ± 0,158	1,65 ± 0,120
ZV7	11,3 ± 0,721	10,7 ± 0,602
ZV8a	0,915 ± 0,079	1,06 ± 0,089
ZV8b	0,666 ± 0,052	0,699 ± 0,060
ZV9b	0,591 ± 0,037	0,592 ± 0,047

^a Priemer počítaný zo 6 stanovení (3 paralelné rozklady, 2 merania)

Záver

Pretože sa obsah As v nekontaminovaných vzorkách životného prostredia pohybuje na nízkych koncentračných úrovniach, je veľmi dôležité zoptimalizovať postup stanovenia. V uvedenej práci sme použili dva rozkladné postupy pre vzorky rastlín, pôd a hornín z nekontaminovaných oblastí Belianskych Tatier. Rozklad č.1: rozklad s HNO_3 v uzavretých nádobách za zvýšeného tlaku a rozklad č. 2: pseudototálny výluh lúčavkou kráľovskou. Keďže v obi-

dvoch prípadoch bola použitá HNO₃, bolo potrebné venovať zvýšenú pozornosť eliminácii vplyvu rozpustených NO_x v rozkladoch jednotlivých vzoriek. Na elimináciu vplyvov spôsobených rozpustenými NO_x sme v našom prípade použili 0,4% roztok močoviny. Správnosť navrhnutých postupov bola overená analýzou pôdneho referenčného materiálu RENDZINA (S-SP, č. 12-1-09). Porovnaním výsledky dosiahnuté pri použití rozkladu č. 1 a merania s močovinou a pri použití rozkladu č. 2 a merania bez močoviny môžeme skonštatovať, že v oboch spomenutých prípadoch boli výsledky v zhode s certifikovanou hodnotou.

Práca bola podporovaná grantom Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied - VEGA - č. 1/2466/05.

LITERATÚRA

- Schmidt C., Bahadir M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **346**, 683 (1993).
- Narsito J., Agterdenbos J., Bax D.: *Anal. Chim. Acta* **244**, 129 (1991).
- Boampong C., Brindle I. D., Le X., Pidwerbesky L., Ponzoni C. M. C.: *Anal. Chem.* **60**, 1185 (1988).
- Welz B., Sucmanova M.: *Analyst* **118**, 1425 (1993).
- Nieuwenhuize J., Poley-Vos C. H., van den Akker A. H., van Delft W.: *Analyst* **116**, 347 (1991).
- Saraswati R., Vetter T. W., Watters R. L.: *Analyst* **120**, 95 (1995).
- Dong A., Rendig V. V., Burau R. G., Besga G. S.: *Anal. Chem.* **59**, 2728 (1987).
- Krachler M., Shoty W., Emons H.: *Anal. Chim. Acta* **432**, 303 (2001).
- Matusiewicz H.: *Anal. Chem.* **66**, 751 (1994).
- Zhou C. Y., Wong M. K., Koh L. L., Wee Y. C.: *Microchim. Acta* **127**, 77 (1997).
- Garcia-Manyes S., Jimenez G., Padro A., Rubio R., Rauret G.: *Talanta* **58**, 97 (2002).
- Brown R. M., Fry R. C., Moysers J. L., Northway S. J., Denton M. B., Wilson G. S.: *Anal. Chem.* **53**, 1560 (1981).
- de Moraes Flores E. M., Cirne da Silva L. L., Barin J. S., Fleig Saidelles A. P., Zanella R., Dressler V. L., Paniz J. N. G.: *Spectrochim. Acta* **56B**, 1883 (2001).
- Wu C. Y., Chen P. Y., Yang M. H.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **112**, 133 (1987).
- Cutter G. A.: *Anal. Chim. Acta* **149**, 391 (1983).
- Näykki T., Perämäki P., Kujala J., Mikkonen A.: *Anal. Chim. Acta* **439**, 229 (2001).
- Smith S., Naidu R., Alston A. M.: *Adv. Argon.* **64**, 149 (1998).

I. Hagarová^a, M. Žemberyová^a, Z. Hrušovská^a, J. Ševc^b, and J. Klimek^c (^a *Department of Analytical Chemistry,* ^b *Geological Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University,* ^c *Research Institute of Chemical Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Determination of Arsenic in Non-contaminated Environmental Samples by Flow-Injection Hydrogen-Generation AAS**

Flow-injection hydride-generation atomic absorption spectrometry (FI-HGAAS) was used for the determination of arsenic in non-contaminated environmental samples such as rocks, soils and plants, at nine sites in the High Tatras (Slovak Republic). The accuracy of the method was checked by analyzing a certified reference soil material. The recoveries were 103 % for the closed-vessel decomposition under elevated pressure using HNO₃ and measurement in the presence of urea and 100 % for pseudototal decomposition using aqua regia leaching and measurement without urea. The limit of detection (3SD) for arsenic in the samples was less than 0.015 μg g⁻¹. The accuracy of determination (RSD) was in the range 2–8 % for soils (total As concentrations 5.0–28 μg g⁻¹), 4–13 % for rocks (0.54–1.7 μg g⁻¹) and 4–12 % for plants (0.20–0.90 μg g⁻¹).