

STANOVENIE STOPOVÝCH KONCENTRÁCIÍ ARZÉNU ELEKTROCHEMICKOU ROZPÚŠŤACOU ANALÝZOU

LUBOMÍR JURICA a ERNEST BEINROHR

Katedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: jurica@chelin.chtf.stuba.sk, beinrohr@chelin.chtf.stuba.sk

Došlo dňa 18.V.1999

Kľúčové slová: arzén, elektrochemická rozpúšťacia voltampérometria

Obsah

1. Úvod
2. Princíp elektrochemickej rozpúšťacej analýzy
3. Stanovenie As
 - 3.1. Pracovné elektródy
 - 3.1.1. Pracovné elektródy pre ASV
 - 3.1.2. Pracovné elektródy pre CSV
 - 3.2. Základný elektrolyt
 - 3.2.1. Základný elektrolyt v ASV
 - 3.2.2. Základný elektrolyt v CSV
 - 3.3. Nahromaďovací potenciál
 - 3.3.1. Nahromaďovací potenciál v ASV
 - 3.3.2. Nahromaďovací potenciál v CSV
 - 3.4. Interferencie
 - 3.4.1. Interferencie v ASV
 - 3.4.2. Interferencie v CSV
 - 3.5. Redukčné postupy pre stanovenie celkového obsahu As
4. Záver

1. Úvod

Zvyšovanie koncentrácie arzénu v životnom prostredí človeka – v ovzduší, vode a potravinách – je vážny problém, ktorého rozsah neustále stúpa. Pôdne mikroorganizmy a vodná mikroflóra dokonca spôsobujú, že časť toxického arzénu vstupuje do väzby s organickými látkami, čím sa v rade prípadov znásobuje, alebo významne mení jeho toxicita^{1,2}. Pri zvyšovaní obsahu toxického arzénu v pôde sa v mnohých prípadoch zvyšuje jeho obsah v potravinách rastlinného pôvodu i v živočíšnych produktoch, čo môže mať pre človeka neblahé dôsledky. Stanovenie arzénu v prírodných materiáloch predstavuje typický problém stopovej a ultrastopovej analýzy so všetkými z toho vyplývajúcimi problémami. V predloženej práci sú zhrnuté tradičné a novovyvinuté metódy na analýzu As v zložkách životného prostredia metódami elektrochemickej rozpúšťacej analýzy (ERA), s hlavným dôrazom na metódy anodickej a katodickej rozpúšťacej voltampérometrie.

2. Princíp elektrochemickej rozpúšťacej analýzy

Postup ERA pozostáva z dvoch hlavných krokov.

- z predbežného nahromadenia analytu vo forme vhodného depozitu na povrchu alebo v objeme pracovnej elektródy,
- z následného rozpúšťania depozitu takým spôsobom, aby sa získal dobre merateľný signál, ktorého hodnota je úmerná množstvu nahromadeného depozitu a tým aj koncentrácii analytu v roztoku vzorky.

Predbežné nahromadenie sa realizuje substechiometricky, kde sa na elektróde nahromadí iba pomerne malá časť analyzovanej zložky, alebo stochiometricky, kde dochádza ku kvantitatívnemu vylúčeniu analytu. Nahromadenie sa najčastejšie uskutočňuje elektrolyticky, buď pri konštantnom potenciáli, alebo konštantným vylučovacím prúdom I_v . V prípade galvanostatického nahromadenia musí byť splnená podmienka, že $I_v = I_{lim}$ alebo $I_v > I_{lim}$ (I_{lim} – limitný prúd zodpovedajúci, za daných podmienok elektrolýzy koncentracii analytu v roztoku). Pri potenciostatickom vylučovaní, ktoré je selektívnejšie, sa vylučovací potenciál volí tak, aby ležal v oblasti limitného difúzneho prúdu ($I_v = I_{lim}$) stanovovaného kovu.

Menej časté, ale niekedy výhodné, môže byť nahromadenie neelektrické, napr. adsorpciou³, extrakciou, alebo priamo zmiešaním tuhej vzorky s uhlíkovým práškom pri príprave pastovej elektródy.

Rozpúšťanie vylúčeného analytu sa najčastejšie uskutočňuje bežnými polarografickými, či voltampérometrickými metódami, tj. vkladáním lineárneho s časom sa meniaceho potenciálu, kde sa sleduje prúd v závislosti na potenciáli. Vylúčenú látku možno rozpustiť aj konštantným prúdom (galvanostatická⁴ ERA) alebo chemicky (potenciometrická⁵ ERA).

Proces rozpúšťania nahromadeného depozitu sa môže uskutočniť postupným zväčšovaním vnútorného potenciálu pracovnej elektródy v kladnom smere, a teda dochádza k anodickej rozpúšťaniu (ASV – Anodic Stripping Voltammetry). V prípade katodickej redukcie depozitu ide o katodickej rozpúšťaciu analýzu (CSV – Cathodic Stripping Voltammetry).

3. Stanovenie As

3.1. Pracovné elektródy

Správny výber pracovnej elektródy veľmi výrazne ovplyvňuje citlivosť, presnosť a správnosť metódy. Na stanovenie arzénu metódami ASV a CSV boli použité a odskúšané rôzne typy pracovných elektród, ktoré je možné rozdeliť do dvoch skupín, a to ortuťové a tuhé elektródy.

3.1.1. Pracovné elektródy pre ASV

Ortuťové elektródy

Ortuťové elektródy nepatria medzi často používané pracovné elektródy na stanovenie As metódou ASV. Pri výbere pracovnej elektródy v ERA sa veľký dôraz kladie hlavne nato,

aby pri nahromadení analytu bola vzniknutá látka vhodne fixovaná v blízkosti povrchu elektródy alebo v objeme elektródy. V prípade ortuťových elektród, predovšetkým ortuťovej filmovej elektródy⁶⁻⁸ sa využíva redukcia daného analytu, v našom prípade As^{3+} a jeho následné rozpustenie v ortuti za vzniku amalgámu.

Boli robené mnohé štúdie binárneho systému As–Hg, ktorých výsledkom bolo určenie zloženia depozitu. V práci⁹ dospeli k záveru, že As a Hg sa podieľajú na vytvorení intermetallickej zlúčeniny v pomere 1:1, čomu by zodpovedala zlúčenina $\text{AsH}_2(\text{HgCl})$.

Kamenev a kol.⁷ ako aj Ramadan a kol.⁸ však podrobnejšími štúdiami dospeli k inému záveru, a to že pomer jednotlivých komponentov As a Hg zúčastňujúcich sa na tvorbe intermetallickej zlúčeniny je 2:3, čomu zodpovedá zlúčenina zloženia Hg_3As_2 . Zároveň dokázali, že vhodnejšie je stanovenie arzenu až po predbežnej príprave filmovej ortuťovej elektródy ako súčasne stanovenie As^{3+} a Hg^{2+} na sklovitom uhlíku, a to z dôvodov vyššej citlivosti merania a väčšieho lineárneho koncentračného rozsahu.

Veľkou nevýhodou použitia ortuťovej filmovej elektródy na stanovenie As^{3+} ako aj prvkov s kladnými rovnovážnymi potenciálmi metódou ASV je, že ortuťový film je nutné obnovovať po každom meraní.

Zlaté a platinové elektródy

Najčastejšie používané pracovné elektródy v ASV na stanovenie arzenu sú: zlatá elektróda¹⁰⁻¹⁴, rotačná zlatá elektróda¹⁵, disková zlatá elektróda, filmová zlatá elektróda^{4,16-20}. Medzi menej používané pracovné elektródy zo skupiny tuhých elektród patrí platinová elektróda^{14,21-23}.

Zlaté a platinové elektródy patria do skupiny tuhých elektród, ktorých hlavnou výhodou oproti ortuťovým elektródam, ktorá ich predurčuje na stanovenie As^{3+} metódou ASV, čo dokazuje aj počet publikácií v posledných rokoch s touto tematikou, je ich využitie pre stanovenie pri pozitívnych potenciáloch, kde sa už ortuť rozpúšťa. Zároveň sú vhodnejšie z dôvodov, že samotný arzén je horšie rozpustný v ortuti a veľmi ťažko vytvára s ortuťou intermetalickú zlúčeninu.

Pri použití platinovej alebo zlatej elektródy sa predpokladajú tieto elektrochemické deje. V prekoncentračnom kroku dochádza k redukcii arzenu



kde elementárny arzén je pútaný na povrchu pracovnej elektródy v bližšie neurčenej forme. V ďalšom kroku, a to anodického rozpúšťania, dochádza k oxidácii vylúčeného depozitu



z povrchu pracovnej elektródy späť do roztoku.

Vzájomné pôsobenie komponentov v systéme As, Au a Pt pri vylučovaní a následnom rozpúšťaní bolo študované v práci²⁴, v ktorej sa zistilo, že v systéme As–Au sa nevytvára zlúčenina medzi As a Au s pevnou väzbou, avšak existujú tu slabé interakcie medzi týmito komponentmi, ktoré zabezpečujú púťanie As na povrchu zlatej i platinovej elektródy, pričom sa dosahuje dobrá reprodukovateľnosť meraní, a zároveň povrch pracovnej elektródy nie je potrebné regenerovať

po každom meraní, ako tomu bolo v prípade použitia ortuťovej filmovej elektródy.

Na voltampérometrických záznamoch anodickej oxidácie vylúčeného arzenu na zlatej a platinovej pracovnej elektróde sú zreteľné dva anodické píky arzenu. Viac negatívny pík arzenu je adsorbovaný arzén, ktorý sa viaže na povrchu pracovnej elektródy slabými silami, a ktorého potenciál závisí od typu elektródy a charakterizuje väzbovú energiu medzi arzénom a materiálom elektródy. Kladnejší pík arzenu je tzv. fázový pík.

Zvyšovanie doby prekoncentrácie a prekoncentračného potenciálu má výrazný vplyv na veľkosť „fázového“ píku arzenu, ktorý pri zvyšovaní týchto parametrov narastá, pretože dochádza k intenzívnemu vylučovaniu atómov arzenu už na obsadené časti povrchu pracovnej elektródy. V tomto prípade už nejde o púťanie arzenu interakciou medzi As–Au alebo As–Pt, ale o interakciu medzi atómami arzenu²⁴ As–As. Tento jav sa využil na štúdie, pri ktorých sa zistilo, že afinita arzenu k platine je väčšia ako afinita arzenu ku zlatu. Avšak citlivosť stanovenia arzenu je na zlatých elektródach väčšia ako na platinových elektródach, čo jasne súvisí s väčšou hodnotou povrchovej aktivity zlata²⁵.

Ďalšou výhodou zlatých elektród oproti platinovým elektródam je, že majú väčšie vodíkové nadpätie. To umožňuje pri použití zlatých elektród pracovať s negatívnejšími potenciálmi pri prekoncentracii bez obavy, že sa vytvorí vodíkový film na pracovnej elektróde, pochádzajúci z redukcie vodíkových iónov. Vytvorený vodíkový film, v prípade použitia platinových elektród, pri anodickom rozpúšťaní veľmi vážne interferuje počas analýzy zriedených roztokov.

Inou výhodou zlatej elektródy je, že poskytuje vyšší a užší oxidačný pík arzenu, čo je pravdepodobne spôsobené vyššou reverzibilitou elektródovej reakcie, ako pri prekoncentracii, tak i pri rozpúšťaní. Štúdie vykonané cyklickou voltampérometriou na zlatej i na platinovej elektróde, potvrdili tento predpoklad.

Zlaté a platinové elektródy, ako tuhé elektródy, majú však radu nevýhod. Medzi jednu z veľkých nevýhod, ktorá do značnej miery ovplyvňuje výsledok analýzy, patrí tvorba vrstvy oxidov pri dostatočne pozitívnych potenciáloch. Povrchové oxidy vo väčšine prípadov zmenia kinetiku elektródových reakcií, a tým brzdia ich priebeh a zhoršujú reprodukovateľnosť meraní. Vrstvu oxidov možno z väčšej časti odstrániť použitím rôznych predúpravňajúcich postupov. Bolo vyvinuté množstvo týchto postupov a sú podrobne opísané v literatúre²⁶. V súčasnosti sa často používa elektrochemická aktivácia povrchu pracovnej elektródy, ktorá spočíva v polarizácii pracovnej elektródy vo vhodnom roztoku (väčšinou minerálne kyseliny, alebo vodný tlmivý roztok) pri vhodných potenciáloch. Najbežnejšia je cyklická zmena potenciálu elektródy medzi takými pozitívnymi a negatívnymi hodnotami, ktoré stačia na vývoj kyslíka a vodíka²⁷.

Ďalšou z nevýhod tuhých elektród je tvorba vrstvy kyslíka pri dostatočne pozitívnych potenciáloch. Kyslík je adsorbovaný pevnejšie ako vodík a väčšina iných látok a môže inhibovať elektródové reakcie na povrchu elektródy.

Mikroskopický povrch tuhých elektród je veľmi nepravidelný, čo vedie k tomu, že na nepravidelnom povrchu sa môžu silne adsorbovať rôzne zložky roztoku, ktoré je veľmi obtiažne odstrániť. Tento problém sa môže odstrániť ak sa použije na analýzu zlatá filmová elektróda modifikovaná nafiómom, čo

Tabuľka I
Metódy CSV použité na stanovenie As v rôznych typoch vzoriek

Metóda	E_p [V]	Detekčný limit	Lineárny rozsah	Elektrolyt	Matrica	Lit.
DPCSV	-0,60	1 ppb	n ^a	0,75 mol.l ⁻¹ HCl + 5 ppm Cu ²⁺	vody	33
SWCSV	-0,40	0,3 nmol.l ⁻¹	0–8 nmol.l ⁻¹	100 µl 0,1 mol.l ⁻¹ CuCl ₂ + 100 µl 5 mmol.l ⁻¹ N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄ + 2 ml 2 mol.l ⁻¹ HCl	riečne vody	38
DPCSV	-0,55	0,52 ppb	n ^a	0,4 mol.l ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 0,22 mol.l ⁻¹ D-mannitol + 70 ppb Se + 10 ppb Cu	povrchová voda	41
DPCSV	-0,55	4,4 ppb	n ^a	2 mol.l ⁻¹ NaClO ₄ + 0,3 mol.l ⁻¹ NaCl + 0,5 mol.l ⁻¹ mannitol + 2 mmol.l ⁻¹ Cu ²⁺ , pH = 1,7	minerálne vody, sedimenty	42
DPCSV	-0,48	1,1 ppb	2–40 ppb	1,5 mol.l ⁻¹ HCl + 12 mmol.l ⁻¹ HBr + 20 mmol.l ⁻¹ N ₂ H ₄ ·2 HCl + 50 µl (1 mg.ml ⁻¹) Cu ²⁺	vody	53
DPCSV	-0,50	0,05 ppb	n ^a	3,8 mol.l ⁻¹ HCl + 0,24 mol.l ⁻¹ NaHCO ₃ + 0,06 mol.l ⁻¹ KI + 10 ppb Cu ²⁺	pôdy	54
DPCSV	-0,40	5 ppb	n ^a	1 mol.l ⁻¹ HCl	ryby 5	5
DPCSV	-0,60	1 ppb	n ^a	0,75 mol.l ⁻¹ HCl + 0,3 ppm Cu ²⁺	rastliny	56
DPCSV	-0,55	n ^a	0,2–20 ppb	1 mol.l ⁻¹ HCl + neuvádzané množstvo Cu ²⁺	n ^a	57

^a Neuvádzaný údaj

do značnej miery zlepši ochranu elektródy pred interferenciami komplexačných matric. Polymérne filmy, vytvorené na povrchu elektródy, dokážu totiž separovať zložky analyzovanej sústavy podľa veľkosti častíc a náboja.

Uhlíkové elektródy

Uhlíkové elektródy, ktoré patria do skupiny tuhých elektród, sú zriedka používanými elektródami na stanovenie As v zložkách životného prostredia. Vo väčšine prípadov sa používajú ako základný materiál na prípravu rôznych filmových elektród^{10,28,29}.

Existuje mnoho prác, v ktorých boli študované elektrochemické procesy pri stanovení As³⁺ za použitia uhlíkových elektród. Výsledky týchto štúdií potvrdili nevhodnosť použitia uhlíkových elektród na stopovú analýzu arzenu metódou ASV. Pozorovateľný analytický signál arzenu sa v kyslom prostredí (1 mol.l⁻¹ HCl) dosiahol až pri koncentráciách arzenu vyšších ako 1.10⁻³ mol.l⁻¹ (cit.^{24,30}).

Táto veľmi nízka citlivosť stanovenia arzenu, za použitia uhlíkovej elektródy, je spôsobená hlavne malou účinnosťou v prekoncentračnom kroku, kde sa ako hlavný produkt redukcie As³⁺ vytvára arzenovodík, z ktorého iba malý zlomok je akumulovaný, a to v póroch elektródy.

V práci³¹ študovali proces redukcie As³⁺ na uhlíkovej, platínovej a zlatej elektróde a dospeli k teórii, že čím silnejšie je vzájomné pôsobenie medzi materiálom elektródy, prípadne súčasne sa vylučujúcimi prvkami ako napr. Cu, Hg a arzenom, tým viac elementárneho arzenu sa koncentruje na povrchu elektródy, a tým menej sa uvoľní AsH₃. V literatúre existujú i iné vysvetlenia správania sa As³⁺ na povrchu uhlíkovej elektródy. Jedným z vysvetlení je, že v prítomnosti malých množstiev arzenu sa najskôr obsadzujú aktívne centrá na povrchu uhlíka elementárnym arzenom a ďalšie vylúčenie arzenu už na vlastných atómoch sa stáva energeticky nevýhodným²⁵. Iní autori³² tvrdia, že As³⁺ sa redukuje na elementárny arzen a ten potom ostáva v elektródovom priestore vo forme koloidných častíc, zatiaľ čo v prácach^{7,31} autori usudzujú, že tvorba depozi-

tu elementárneho arzenu na uhlíkovej elektróde súvisí so vzájomným pôsobením AsH₃ a As³⁺ iónov na povrchu elektródy.

Mikromnožstvá arzenu na uhlíkovej elektróde je možné stanoviť len za prítomnosti určitého množstva iného prvku, ako napr. Au, Pt, Cu a Hg. Druhý prvok v binárnom systéme s arzenom môže zohrávať jednu z týchto úloh:

- môže slúžiť na vytvorenie „aktívnej“ podložky, tak ako je to v prípade systému As–Au, alebo As–Pt,
- môže napomáhať v procese redukcie As³⁺ na As⁰ za súčasného vytvárania intermetallickej zlúčeniny, čoho najlepším príkladom sú systémy As–Cu a As–Hg.

V predchádzajúcich kapitolách boli už spomenuté skoro všetky uvedené systémy okrem systému As–Cu. Tento binárny systém bol dôkladne študovaný v prácach^{24,28}.

Na základe výsledkov získaných pri štúdiách binárneho systému Cu–As, autori dospeli k záveru, že dochádza pri vylučovaní k silnému vzájomnému pôsobeniu medzi prvkami As a Cu a následnej tvorbe intermetallickej zlúčeniny. Pomer komponentov Cu a As v intermetallickej zlúčenine bol vypočítaný 3:1, čomu zodpovedá zlúčenina zloženia Cu₃As.

V práci²⁴ bolo zároveň zistené, že intermetalická zlúčenina zloženia Cu₃As sa vytvára taktiež pri súčasnom vylučovaní As a Cu na zlatej ako aj na platínovej elektróde.

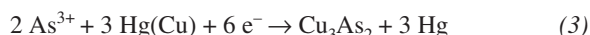
3.1.2. Pracovné elektródy pre CSV

HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode – visiaca ortuťová kvapková elektróda) je jedinou pracovnou elektródou používanou na stanovenie arzenu metódou CSV. Súvisí to s jej výhodnými elektrochemickými vlastnosťami, a hlavne so širokým katodickým potenciálovým rozsahom (nadpätie H₂ na ortuti je väčšie ako 1 V). V alkalických vodných roztokoch je možné ortuťovú elektródu používať až do potenciálu asi –2,6 V (oproti nasýtenej kalomelovej elektróde – NKE), pričom s klesajúcou zmenou pH o jednotku sa potenciál vylučovania vodíka posúva k pozitívnejším hodnotám o 0,059 V. Pozitívny potenciálový rozsah je však obmedzený rozpúšťaním ortuti

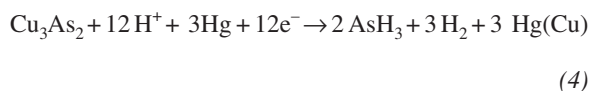
približne pri 0,4 V (oproti NKE) v nekomplexotvornom prostredí.

Visiaca ortuťová kvapková elektróda, má kvôli veľkému objemu ortuti, veľkú nevýhodu. V priebehu elektrolyzy dochádza k spätnej difúzii vyelektrolyzovanej látky do kapiláry. Má to za následok nielen rozšírenie voltampérometrických pík, spôsobené pomalou difúziou z kapiláry do kvapky, ale predovšetkým dochádza k čiastočným stratám vylúčeného analytu, a tým zníženiu citlivosti stanovenia.

Ďalšou z nevýhod HMDE, ktorá sa týka hlavne použitia tejto elektródy na stanovenie arzenu metódou CSV je, že rozpustnosť arzenu v ortuti je veľmi malá. Preto, aby sa zvýšila rozpustnosť arzenu v ortuti, sa vo väčšine prípadov (tabuľka I) pridáva ku vzorke meď a v zriedkavých prípadoch aj selén. Úloha medi či selénu nie je veľmi známa, ale predpokladá sa, že As^{3+} reaguje a vytvára s meďou počas prekoncentračného kroku intermetalickú zlúčeninu³³ Cu_3As_2 podľa rovnice



a následne pri rozpúšťacom kroku dochádza k redukcii zlúčeniny Cu_3As_2 na AsH_3 pri potenciáli cca $-0,72$ V so súčasným vytvorením H_2 tak, ako je to znázornené reakciou



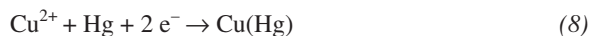
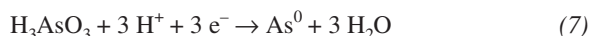
Pri stanovení As^{3+} , za prítomnosti Se^{4+} , sa predpokladajú tieto elektrochemické deje: V priebehu prekoncentrácie dochádza k vytvoreniu intermetalickej zlúčeniny na povrchu pracovnej elektródy As_2Se_3 ako to vyjadruje rovnica



počas katodického rozpúšťania sa vytvorená intermetalická zlúčenina As_2Se_3 redukuje³⁴, podobne ako v predchádzajúcom prípade, na arzenovodík a navyše sa súčasne vytvára selenovodík



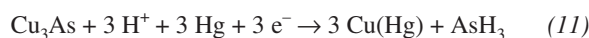
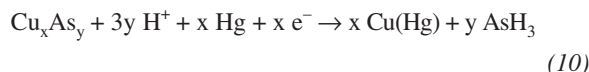
Ďalším možným reakčným mechanizmom prekoncentrácie môže byť, že As^{3+} a Cu^{2+} sú najprv redukované na As^0 a Cu^0 podľa rovníc



Potom As^0 a $\text{Cu}(\text{Hg})$, vylúčené na povrchu pracovnej elektródy, môžu vytvoriť intermetalickú zlúčeninu s rôznym pomerom zložiek Cu:As (Cu_xAs_y) v závislosti od prekoncentračného potenciálu a koncentrácie kyseliny v elektrolyte³⁵. Zároveň je možné predpokladať, že Cu^{2+} sa redukuje len na Cu^+ ión, ktorý môže byť stabilizovaný v chloridovom komplexe^{36,37}, a potom konečný produkt reakcie medzi Cu^+ a As^0 na povrchu elektródy je zlúčenina Cu_3As



V nasledujúcom rozpúšťacom kroku dochádza k redukcii Cu_xAs_y alebo Cu_3As pri potenciáli cca $-0,76$ V za vzniku arzenovodíka a medi, ako to opisujú rovnice



Pomer jednotlivých zložiek v neznámej intermetalickej zlúčenine Cu_xAs_y bol určený na 3:1, čomu odpovedá zlúčenina zloženia Cu_3As (cit.³⁸). Tvorbu zlúčeniny Cu_3As , avšak na povrchu platinovej elektródy, ale za podobných experimentálnych podmienok potvrdili merania uskutočnené difrakciou röntgenového žiarenia²².

3.2. Základný elektrolyt

Výber vhodného základného elektrolytu môže do určitej miery ovplyvniť citlivosť a selektivitu stanovenia. Na stanovenie arzenu metódou ASV a CSV vyhovujú prevažne elektrolyty s nízkou hodnotou pH. Kyslé elektrolyty ako napr. roztoky kyselín HCl, HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 a atď., vykazujú lepšiu citlivosť stanovenia As^{3+} , ako neutrálne alebo zásadité elektrolyty. Pri predbežných štúdiách s 1 mol.l⁻¹ roztokmi týchto kyselín sa dosiahli približne rovnaké citlivosti stanovenia arzenu. Z uvedených roztokov kyselín je najvýhodnejšia a najčastejšie používaná (tabuľka I a III) kyselina chlorovodíková, v ktorej sa získali najužšie píky, čo odpovedá rýchlejšej reakcii prenosu náboja³³. Ak sa použije ako základný elektrolyt, v metóde ASV, kyselina dusičná, je síce stanovenie menej citlivé, ale na druhej strane je možné stanoviť arzén³⁹ vedľa Au, Ag a Hg.

3.2.1. Základný elektrolyt v ASV

Vplyv pH a iónovej sily základného elektrolytu na morfológiu oxidačného píku boli študované v prácach^{14,40}. V práci¹⁴ boli robené štúdie závislosti plochy anodického píku arzenu od pH základného elektrolytu pri konštantnej iónovej sile. Arzén bol prekoncentrovaný na platinovej elektróde a následne rozpúšťaný späť do roztoku. Na základe nameraných výsledkov autori konštatovali, že citlivosť stanovenia klesá so znižujúcou sa koncentráciou základného elektrolytu, zatiaľ čo iónová sila nemá veľký vplyv na citlivosť stanovenia. Značný

Tabuľka II

Vplyv koncentrácie HCl na anodický pík arzenu (200 ng As^{3+} v 5 ml HCl; nahromaďovací potenciál $E_p = -0,15$ V; $\nu = 100$ mV.s⁻¹; $\tau = 2$ min)

HCl [mol.l ⁻¹]	Prúd [μ A]	E_{As} [V]	Šírka píku [mV]
4	273	+0,190	80
5	286	+0,186	70
6	364	+0,175	52
7	331	+0,170	48
8	313	+0,160	43

Tabuľka III
Metódy ASV použité na stanovenie As v rôznych typoch vzoriek

Typ elektródy	Elektrolyt	E_p [V]	Detekčný limit	Lineárny rozsah	Matrica	Lit.
Au-film ^a	7 mol.l ⁻¹ HCl	-0,35	0,7 ppm	1–200 ppm	oceľ	4
Hg + Cu	acetonitril + 0,1 mol.l ⁻¹ LiClO ₄	-2,2	50 nmol.l ⁻¹	–	–	10
Au	acetonitril + 0,1 mol.l ⁻¹ LiClO ₄	-2,5	0,4 ppb	–	–	12
Au	1 mol.l ⁻¹ HCl alebo HClO ₄	-0,2	0,02 ppb	–	–	14
Pt	1 mol.l ⁻¹ HClO ₄ + 2 ppb Au ³⁺	-0,5	0,14 ppb	–	–	14
Au	roztok HCl	-0,3	0,2 ppb	–	prirodne vody	15
Au-film	0,1 mol.l ⁻¹ HCl	-0,3	–	–	–	16
Au-film	2 mol.l ⁻¹ HCl	-0,3	0,19 ppb	1–1100 ppb	morská voda	17
Au-film	0,1 mol.l ⁻¹ HNO ₃	-0,5	–	–	moč	18
Au-film	7 mol.l ⁻¹ HCl	-0,15	1 ppb	0–500 ppb	odpadove vody	19
Au-film	1 mol.l ⁻¹ H ₂ SO ₄	-0,3	0,56 ppb	0,028–0,056 ppm	meď	20
Pt	1 mol.l ⁻¹ H ₂ SO ₄	-0,2	–	1 nmol.l ⁻¹ – 1 μmol.l ⁻¹	–	21
Cu-film	2 mol.l ⁻¹ HClO ₄	-0,6	–	7,5–750 ppb	povrchove vody	28
Cu-film ^b	1 mol.l ⁻¹ HCl + 6.10 ⁻⁶ mol.l ⁻¹ Cu ²⁺	-0,7	–	–	–	29
Au-film ^c	7 mol.l ⁻¹ HCl	-0,15	–	0–500 ppb	peceň	40
Au-film ^c	7 mol.l ⁻¹ HCl	-0,15	–	–	voda, peceň	44

^a Galvanostatické rozpúšťanie, ^b LS ASV (lineárna zmena potenciálu), ^c HS ASV (rýchla zmena potenciálu), všetky ostatné sú DP ASV (diferenciálna pulzná)

pokles citlivosti stanovenia so znižovaním koncentrácie kyseliny, mohol byť spôsobený zároveň aj znížením prekoncentračnej účinnosti, ktoré bolo pravdepodobne zapríčinené posunom nahromaďovacieho potenciálu, pri ktorom sa dosahuje maximálna citlivosť, do oblasti zápornejších potenciálov. Bolo zistené, že hodnota pH základného elektrolytu taktiež vplyva na optimálny nahromaďovací potenciál, od ktorého do značnej miery závisí citlivosť stanovenia, ale touto problematikou sa budeme zaoberať v nasledujúcej kapitole.

Pri zvyšovaní koncentrácie kyseliny dochádzalo zároveň aj k posunu anodického píku As do zápornejších hodnôt potenciálov, čo dokumentujú údaje v tabuľke II z práce⁴⁰.

Oveľa dôležitejšia informácia, ktorú môžeme vyčítať z tejto tabuľky je, že šírka v polvýške anodického píku sa zväčšovala so znižujúcou sa koncentráciou kyseliny. Táto závislosť nám hovorí o tom, že reverzibilita elektródovej reakcie sa znižuje so znižujúcou sa koncentráciou kyseliny, pričom je známe, že citlivosť stanovenia je vyššia, ak sú elektródové reakcie stanovovanej látky reverzibilnejšie.

3.2.2. Základný elektrolyt v CSV

Okrem výberu vhodnej kyseliny, zohráva veľkú úlohu pri stanovení arzenu metódou CSV aj správna voľba koncentrácie kyseliny. Pri štúdiách vplyvu koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej na citlivosť stanovenia arzenu boli namerané v prácach^{33,38} odlišné závislosti. V práci³³ sa pozoroval nárast citlivosti stanovenia so zvyšujúcou sa koncentráciou HCl, ale len do určitej hodnoty koncentrácie (0,75 mol.l⁻¹). Po prekročení tejto hodnoty dochádzalo k zjavnému znižovaniu citlivosti stanovenia, zatiaľ čo v práci³⁸ sa pík arzenu namerál až pri použití kyseliny s koncentráciou 1 mol.l⁻¹, a ďalšie zvyšovanie koncentrácie spôsobovalo už len nárast hodnoty katodického prúdu. Súčasne sa v oboch vyššie uvedených prácach po-

zoroval so zvyšovaním koncentrácie HCl posun katodického píku arzenu do pozitívnejších hodnôt potenciálov.

Taktiež bol študovaný vplyv chloridových iónov na stanovenie arzenu³⁸. Pokusy, pri ktorých sa snažili vylúčiť As³⁺ na HMDE z prostredia 1 mol.l⁻¹ H₂SO₄ a HClO₄ za prítomnosti Cu²⁺ iónov, boli totiž neúspešné. Ak však pridali do roztoku Cl⁻ ióny, došlo k výraznému zvýšeniu signálu. Z tohto vyplýva, že vyššia koncentrácia chloridov, v blízkosti povrchu pracovnej elektródy, zvyšuje množstvo vylúčenej zlúčeniny Cu–As, čo je pravdepodobne spôsobené vyššou stabilizáciou Cu⁺ iónu v komplexe s chloridovými iónmi na povrchu elektródy (9).

Na zabezpečenie vyššej prekoncentračnej účinnosti, pri stanovení arzenu metódou CSV, sa pridáva do roztoku základného elektrolytu určité množstvo mednatých katiónov. Od určenia správnej koncentrácie Cu²⁺ iónov závisí citlivosť stanovenia. Výsledky jednotlivých štúdií vplyvu koncentrácie Cu²⁺ iónov na citlivosť stanovenia sa značne líšia. V práci³⁸, pri sledovaní závislosti veľkosti katodického prúdu od koncentrácie Cu²⁺ iónov, pozorovali postupný nárast veľkosti prúdu so zvyšujúcou sa koncentráciou, a to do hodnoty 0,8 mmol.l⁻¹ Cu²⁺. Ďalším zvyšovaním koncentrácie dochádzalo k výraznému znižovaniu veľkosti katodického prúdu arzenu, zatiaľ čo v práci³³, pri postupnom zvyšovaní koncentrácie Cu²⁺ iónov, sa dosiahlo plató v rozmedzí koncentrácií 4 až 6 mg.l⁻¹ Cu²⁺ iónov, po prekročení ktorého sa ďalej zvyšovala hodnota katodického prúdu ďalším zvyšovaním koncentrácie Cu²⁺ iónov. Plató, v koncentračnom rozsahu 4 až 6 mg.l⁻¹ Cu²⁺ iónov, svedčí o pravdepodobnom vytvorení stabilnej intermetallickej zlúčeniny Cu–As. Súčasne so zvyšovaním koncentrácie Cu²⁺ iónov v základnom elektrolyte dochádzalo k posunu katodického píku arzenu do negatívnejších potenciálov (–0,73 V pri 0,15 mmol.l⁻¹ Cu²⁺ a –0,82 V pri 1 mmol.l⁻¹ Cu²⁺).

Pri stanovení arzénu v zložkách životného prostredia, metódou CSV, sa stretávame s možnosťou stanoviť aj elektrochemicky inaktívny As^{5+} , a to v prítomnosti polyhydroxy zlúčenín ako napr. D-mannitol^{41,42}. Namiesto mannitolu môže byť použitý na stanovenie aj glycerín, ale dosiahnutá citlivosť stanovenia bola nižšia než pri použití mannitolu. Tento postup by bolo možné použiť aj na špeciáciu arzénu v prírodných vodách.

3.3. Nahromaďovací potenciál

V dôsledku veľmi nízkych koncentračných úrovní stanovovaného arzénu vo vzorkách je dôležité určiť vhodný nahromaďovací potenciál, ktorým je možné výrazne ovplyvniť citlivosť a v neposlednej miere aj selektivitu stanovenia.

V tabuľke I a III sú uvedené prekoncentračné potenciály použité v metódach ASV a CSV pri stanovení arzénu v rôznych prostrediach a pri použití rôznych typov pracovnej elektródy.

3.3.1. Nahromaďovací potenciál v ASV

Vplyv prostredia na nahromaďovací potenciál a z toho vyplývajúcej citlivosti stanovenia arzénu bolo študované v práci¹⁴. Merania boli uskutočnené za použitia zlatej a platínovej pracovnej elektródy v prostrediach kyselín chlorovodíkovej a chloristej.

Pri štúdiách vplyvu pH prostredia na nahromaďovací potenciál za použitia platínovej a zlatej pracovnej elektródy, sa pozorovalo pri použití negatívnejších nahromaďovacích potenciálov ako optimálny nahromaďovací potenciál, pri ktorom sa dosahuje maximálna citlivosť stanovenia, znižovanie citlivosti, čo je pravdepodobne spôsobené redukciami časti vylúčeného elementárneho arzénu na plynný arzenovodík, čím sa prekoncentračná účinnosť zníži. Zodpovedajú tomu aj údaje získané v prostredí $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$, ktoré ukazujú, že polvlnový potenciál redukcie $\text{As}^{3+}/\text{As}^0$ leží pri potenciáli $-0,43 \text{ V vs. SCE}$ a polvlnový potenciál redukcie $\text{As}^0/\text{As}^{3-}$ je pri $-0,6 \text{ V vs. SCE}$ (cit.²⁶). Závery týchto štúdií boli potvrdené aj v práci³⁰. Okrem poklesu citlivosti pri použití veľmi negatívnych nahromaďovacích potenciálov bol pozorovaný taktiež posun optimálneho prekoncentračného potenciálu do zápornejších hodnôt so zvyšujúcou sa pH hodnotou elektrolytu. Tento posun optimálneho potenciálu elektrolyzy do zápornejších hodnôt bol výraznejší pri použití zlatej pracovnej elektródy.

3.3.2. Nahromaďovací potenciál v CSV

Optimálne prekoncentračné potenciály, pre stanovenie As^{3+} metódou CSV na visiacej ortufovej kvapkovej elektróde, sú zhrnuté v tabuľke I. Rozmanitosť použitých nahromaďovacích potenciálov je dôkazom vplyvu prostredia na jeho hodnotu.

Pri štúdiách závislosti veľkosti katodického píku arzénu od prekoncentračného potenciálu v prácach^{33,38,42} vo všetkých prípadoch dochádzalo k postupnému nárastu rozpúšťacieho píku približne od potenciálu $-0,3 \text{ V}$ až do hodnoty $-0,6 \text{ V}$ (cit.^{33,42}), $-0,4 \text{ V}$ (cit.³⁸), po prekročení ktorej dochádza k výraznému znižovaniu veľkosti katodického píku. Pri pozitívnejších potenciáloch ako $-0,3 \text{ V}$ pravdepodobne nedochádza ešte k redukcii arzénu As^{3+} na As^0 , čo vysvetľuje aj nameranie

nulového signálu, ak sa použil potenciál elektrolyzy z tohto intervalu. Znižovanie citlivosti pri použití negatívnejších nahromaďovacích potenciálov ako $-0,6 \text{ V}$ (cit.^{33,42}), alebo $-0,4 \text{ V}$ (cit.³⁸) je v tomto prípade spôsobené redukciami As^0 na As^{3-} , pričom táto elektrochemická reakcia je rýchlejšia ako tvorba intermetalickej zlúčeniny Cu-As . Zároveň dochádzalo k posunu katodického píku arzénu do negatívnejších hodnôt s použitím negatívnejších nahromaďovacích potenciálov (od $-0,8 \text{ V}$ pri $E_p = -0,4 \text{ V}$ na $-0,84 \text{ V}$ pri $E_p = -0,45 \text{ V}$).

3.4. Interferencie

Analyzované vzorky sú obvykle tvorené zmesou rôznych depolarizátorov zastúpených v rôznych koncentračných pomeroch. Čisté jednoduškové systémy sa pri praktickej analýze vyskytujú veľmi vzácné. Zabezpečenie minimálnej možnej interferencie sprievodných zložiek so stanovovanými zložkami je možné použitím známych spôsobov – predbežnej separácie (chromatografia^{11,14,43}, destilácia^{19,40,44,45}, extrakcia^{4,41,42,46} a spoluzrážanie), voľbou nahromaďovacieho potenciálu, výmenou elektrolytu alebo vhodným komplexotvorným prostredím³⁹.

Z uvedených spôsobov patria medzi najpoužívanejšie postupy na odstránenie interferujúcich látok zo vzorky metódy predbežnej separácie, avšak majú určité nevýhody. Koprecipitácia, používaná na odstránenie relatívne veľkých obsahov medi v metóde ASV, kde sa na spoluzrážanie môžu použiť zlúčeniny ako $\text{La}(\text{OH})_3$ (cit.^{47,48}), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (cit.^{49,50}), hydrátovaný oxid manganatý⁵¹, alebo $\text{Zr}(\text{OH})_2$ (cit.⁵²) spolu s extrakciou zlyhávajú v tom, že sa nedosahuje dostatočná separácia medi a okrem toho mnoho koprecipitačných metód vyžaduje dodržiavanie veľmi presného pH. Destilácia a iónová chromatografia sú časovo a materiálne náročné a obsahujú množstvo úkonov, ktorým sa v stopovej analýze väčšinou snažíme vyhnúť.

3.4.1. Interferencie v ASV

Medzi interferujúce látky anorganického charakteru patria prvky, ktoré sa môžu spoločne prekoncentrovať na povrchu pracovnej elektródy, a tak vytvárať so stanovovaným arzénom intermetalické zlúčeniny, čím sa v niektorých prípadoch zhoršuje citlivosť stanovenia alebo rozlíšenie oxidačného píku arzénu. Z tohto dôvodu bolo prešetrené množstvo prvkov, z ktorých Na, K, Ca, Fe, Co, Ni neinterferujú do 100-násobku koncentrácie arzénu, a Pb, Cd, Ag, Se, Sb a Bi v 10-násobnom nadbytku tiež neinterferujú¹⁴. K podobným záverom dospeli aj v práci²⁰, kde navyše overili vplyv Sn a Zn na stanovenie arzénu, čo sa podľa predpokladu tiež nepotvrdilo. Treba dodať, že tieto merania sa uskutočnili za použitia zlatej^{14,20} a platínovej¹⁴ pracovnej elektródy.

Prvky, ktoré ovplyvňovali stanovenie arzénu sú Cu, Hg a Au. V prítomnosti ortuti vo vzorke dochádzalo k prekrytiu oxidačných píkov arzénu a ortuti, a zároveň sa počas prekoncentrácie vytvárala na povrch zlatej elektródy intermetalická zlúčenina so zlatom, čo spôsobovalo horšie odstránenie tejto ortuti z povrchu elektródy¹⁴. Najväčší vplyv na stanovenie arzénu mala však meď. Vznik intermetalickej zlúčeniny Cu_3As (kap. 3.1.1.) sa výrazne prejavil pri oxidácii depozitu, kedy sa oxidačné píky arzénu a medi značne prekryvali a zároveň so zvyšujúcou sa koncentráciou medi v analyzovanom roztoku dochádzalo k znižovaniu anodického píku arzénu.

Tabuľka IV
Redukčné postupy pre stanovenie As

Redukčný postup	Poznámka	Literatúra
12 mol.l ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 1 ml HBr + N ₂ H ₄ a následná extrakcia do 1,5 ml toluénu, potom reextrakcia do elektrolytu	tento postup umožňuje odseparovať väčšiu časť interferujúcich látok	4,41,46
8 ml 1% Cu ⁺ + 37 % HCl zahriať na 105 °C na dobu 2 min, potom AsCl ₃ oddestilovať do 20 ml H ₂ O	tento postup umožňuje odseparovať väčšiu časť interferujúcich látok	19,40, 44,45
k 10 ml vzorky sa pridá 10 ml roztoku (50 g.l ⁻¹ Na ₂ SO ₃ v 16 % HCl + 10 ppm Cu ₂₊) zahriať na 85 °C, t = 40 min	–	45
0,05 g cisteínu + 10 ml 7,5 % HCl + 10 ppm Cu ²⁺ zahriať na 80 °C, t = 40 min	–	45
SO ₂ (Na ₂ SO ₃ + HCl, t = 90–100°C) je preháňané cez vzorku	SO ₂ sa odstraňuje prídavkom HCl, alebo H ₂ SO ₄ a zahriatím roztoku na 90 °C, t = 2 min, elektrochemicky pri E = 0,2 až 0,25 V, t = 2 min	3,14,15, 17,20,21
3 g N ₂ H ₄ .H ₂ SO ₄ + 1 g KBr + 3,25 ml HCl zahriať na 90 °C, t = 1 hod.	–	56
16 ml 18 mol.l ⁻¹ H ₂ SO ₄ + 1 ml (6 g KBr + 1 g N ₂ H ₄ .2 HCl v 100 ml) extrahované do 1,5 ml toluénu, potom reextrakcia do elektrolytu	tento postup umožňuje odseparovať väčšiu časť interferujúcich látok	53
3,8 mol.l ⁻¹ HCl + 0,24 mol.l ⁻¹ NaHCO ₃ obsahujúci 0,06 mol.l ⁻¹ KI	–	54
1,46 g NaCl + 0,25 g N ₂ H ₄ .HCl + 3,15 ml HCl + 1 ml HBr zahriať na 90–100 °C, t = 45 min	–	33

Ak sa na stanovenie arzenu použila platinová elektróda, prítomnosť zlatitých katiónov v analyzovanom roztoku spôsobovala výrazné zvýšenie oxidačného píku arzenu. Autor publikácie¹⁴ si toto zvýšenie signálu vysvetľuje dvoma spôsobmi. Prvé vysvetlenie vplyvu Au³⁺ na stanovenie arzenu je, že arzén sa vylučoval na povrchu platinovej elektródy už z časti pokrytej zlatom, kde je oveľa väčšia reverzibilita systému As³⁺/As⁰, čo malo za následok vylúčenie väčšieho množstva arzenu. Druhým možným vysvetlením zvýšenej citlivosti stanovenia arzenu v prítomnosti Au³⁺ iónov môže byť to, že zlato vylúčené na platinovej elektróde zvýšilo veľkosť plochy pracovnej elektródy.

Bol prešetrený taktiež vplyv rôznych katiónov na stanovenie arzenu za použitia Cu-filmovej elektródy. Z testovaných prvkov Zn, Cd, Mn, Tl a Bi iba Bi vážnejšie interferoval.

Veľmi častými látkami anorganického charakteru, ktoré ešte môžu rušiť stanovenie arzenu, sú zlúčeniny používané na redukciu As⁵⁺ na As³⁺. Patria sem KI, hydrazíniové soli ale aj SO₂, ktorých oxidačné vlny prekrývajú časť krivky, kde sa nachádza oxidačný pík arzenu.

Pri voltampérometrických stanoveniach arzenu vo vodách rušia mnohé rozpustné organické látky, ktoré sa môžu buď adsorbovať a redukovať na pracovnej elektróde, deformovať tak oxidačný pík arzenu a znížiť citlivosť, alebo poskytovať píky, ktoré rušia alebo prekrývajú pík arzenu, preto je nutné tieto organické látky rozložiť. Najčastejšie sa k tomu používa ožarovanie vzorky ultrafialovým žiarením z ortuťovej výbojky. Vzorka je umiestnená v kremennej uzavretej nádobe a okrem kyseliny sa ku vzorke pridáva peroxid vodíka¹⁵. V takomto prípade treba počítať s tým, že všetok arzén prítomný vo vzorke sa oxidoval na As⁵⁺.

3.4.2. Interferencie v CSV

Interferujúce látky anorganického charakteru sú hlavne elektroaktívne prvky, ktoré sa môžu vylučovať na HMDE samostatne alebo v konkurenčných intermetalických zlúčeninách s meďou alebo arzénom, a tak znižovať prekoncentračnú účinnosť stanovovaného arzenu. Pri predbežných štúdiách bolo zistené, že prvky, ktoré majú podobné chemické vlastnosti ako arzén, spôsobujú najväčšie interferencie. Ide hlavne o prvky Sb³⁺, Se⁴⁺ a Te⁴⁺, ktoré zapríčínajú už pri rovnakej koncentrácii ako arzén, výrazné zníženie jeho píku. Pri vysokých koncentráciách Se⁴⁺ sa na voltampérograme objavujú dva píky. Prvý pík pri –0,66 V pravdepodobne prislúcha selenidu meďnému a druhý pík pri –0,77 V zlúčenine³⁸ As₂Se₃. Vplyv Sb³⁺ je zatiaľ ešte nejasný, ale pík arzenu sa v prítomnosti Sb³⁺ znižuje, čiastočne deformuje a potenciál vrcholu píku sa posúva k zápornejším hodnotám. Spôsobuje to pravdepodobne konkurenčná rovnováha na povrchu ortuťovej kvapky⁵³. Do skupiny prvkov, ktoré boli testované, a ktoré neprevyšovali žiadne interferencie na stanovenie arzenu, patria Al, Bi, Cd, Co, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V a Zn (cit.³⁸).

Taktiež sa preveroval vplyv významnejších iónov, prítomných v prírodných vodách, ako Ca (1 mmol.l⁻¹), K (1 mmol.l⁻¹), Mg (1 mmol.l⁻¹), Na (1 mmol.l⁻¹), Br⁻ (10 mmol.l⁻¹), F⁻ (10 mmol.l⁻¹), NO₃⁻ (10 mmol.l⁻¹), SO₄²⁻ (10 mmol.l⁻¹), HPO₄⁻ (10 mmol.l⁻¹) a HCO₃⁻ (10 mmol.l⁻¹), pričom sa potvrdilo, že ani jeden ión neinterferuje³⁸.

Do skupiny látok organického charakteru, bežne sa vyskytujúcich v povrchových vodách, patria hlavne humínové a fulvínové kyseliny a aminokyseliny, ktoré výrazne interferujú

počas analýzy arzénu metódou CSV. Ich interferencie sa prejavujú postupným znižovaním veľkosti katodického píku arzénu so zvyšovaním ich obsahu vo vzorke. Pri štúdiu vplyvu fulvínovej kyseliny na veľkosť píku sa však pozorovalo počiatočné zvyšovanie jeho veľkosti do koncentrácie 2 mg.l^{-1} , po prekročení ktorej už dochádzalo k poklesu veľkosti píku. Príčina tohoto zvyšovania veľkosti píku arzénu zo začiatku nie je zatiaľ veľmi jasná.

Ďalšími organickými zlúčeninami, ktoré výrazne ovplyvňujú stanovenie arzénu, sú povrchovo-aktívne látky. Adsorpcia surfaktantov na povrchu elektródy počas akumuláčného kroku pri CSV viedla k zníženiu výšky píku a nižšej citlivosti stanovenia³³.

Interferenciu organických zlúčenín je možné čiastočne odstrániť vhodným výberom potenciálu akumulácie alebo skrátením doby akumulácie. Oveľa častejšia a úspešnejšia, ale časovo a finančne náročnejšia, je postup rozkladu organických zlúčenín UV ožarovaním^{3,41,42}.

3.5. Redukčné postupy pre stanovenie celkového obsahu As

Ak vzorka bola podrobená mineralizácii za prítomnosti silných oxidačných kyselín, alebo ak je nutné stanoviť celkový obsah arzénu vo vzorke, je potrebné zredukovať zoxidovaný, prípadne prítomný As^{5+} , ktorý je elektrochemicky inaktívny, na arzén v oxidačnom stupni 3, ktorý je už prístupný pre elektrochemické stanovenia. Bolo vyvinutých mnoho postupov na redukciu As^{5+} , pričom niektoré postupy zároveň umožňujú separáciu interferujúcich zložiek od stanovovaného As^{3+} .

V tabuľke IV sú zhrnuté použité redukčné postupy pre stanovenie arzénu metódou CSV a ASV.

4. Záver

Nekontrolovaná kontaminácia životného prostredia arzénom spôsobuje závažné chronické poškodenia zdravia živočíchov a ľudí, ktoré súvisia s toxickými, teratogénnymi a karcinogénnymi účinkami tohoto prvku. Detekcia, kontrola a obmedzenie znečistenia prostredia arzénom nie sú mysliteľné bez spoľahlivých analytických údajov o jeho kvantitatívnom zastúpení v rozmanitých ekologicky významných materiáloch-vzorkách z jednotlivých zložiek prostredia. Kvôli rozdielnym účinkom jednotlivých foriem arzénu, má stále väčší význam štúdiu jeho špeciácie, a práve metódy elektrochemickej analýzy sú na to najvhodnejšími metódami zo skupiny metód používaných na jeho detekciu v životnom prostredí.

LITERATÚRA

1. Levina E. N.: *Obščaja toksikologija metallov*, str. 1. Medicina, Leningrad 1972.
2. Wood J. M.: *Science* 183, 1049 (1977).
3. Zima J., Van den Berg C. M. G.: *Anal. Chim. Acta* 289, 291 (1994).
4. Lexa J., Štulík K.: *Talanta* 30, 845 (1983).
5. Jagner D., Josefson M., Westerlund S.: *Anal. Chem.* 53, 2144 (1981).
6. Aliakbar A., Popl M.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 49, 45 (1984).

7. Kamenev A. I., Mustafa I., Agasyan P. K.: *Zh. Anal. Khim.* 39, 1242 (1984).
8. Ramadan A. A., Mandil H., Agasyan P. K.: *Zh. Anal. Khim.* 44, 2114 (1989).
9. *Gmelins Handbuch der anorganische Chemie*, 8. vyd., sv. 17, str. 228. Verlag Chemie, Weinheim 1952.
10. Ramadan A. A., Mandil H.: *Indian J. Chem. Sect. A.* 28A, 984 (1989).
11. Gonzales G., Araujo de P. L.: *Rev. Tec. Fac. Ing. Uni. Zulia.* 10, 59 (1987); *Chem. Abstr.* 107, 189906 (1987)
12. Ramadan A. A., Mandil H.: *Indian J. Chem. Sect. A.* 24A, 957 (1985).
13. Wang J., Greene B.: *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* 154, 261 (1983).
14. Forberg G., O'Laughlin J. W., Megargle R. G.: *Anal. Chem.* 47, 1986 (1979).
15. Bodewig F. G., Valenta P., Nuerberg H. W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 311, 187 (1982).
16. Viltchinskaja E. A., Zeigman L. L., Garcia D. M., Santos P. F.: *Electroanalysis* 9, 633 (1997).
17. Sun Y. C., Mierzwa J., Yang M. H.: *Talanta* 44, 1379 (1997).
18. Pretty J. R., Blubaugh E. A., Caruso J. A.: *Anal. Chem.* 65, 3396 (1993).
19. Leung P. C., Subramanian K. S., Meranger J. C.: *Talanta* 29, 515 (1982).
20. Hamilton T. W., Ellis J., Florence T. M.: *Anal. Chim. Acta* 119, 225 (1980).
21. Vartires I., Totir N., Marchidan S.: *Rev. Chim.* 34, 438 (1983).
22. Kuwabara T., Suzuki S., Araki S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46, 1960 (1973).
23. Forsberg G., Laughlin J. W., Megargle R. G., Koirtyo-hann S. R.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47, 1586 (1975).
24. Kaplin A. A., Veits N. A., Mordvinova N. M., Glukhov G. G.: *Zh. Anal. Khim.* 32, 687 (1977).
25. Ziv D. M., Isina V. A., Suchobolov G. I., Rosozovec V. G.: *Radiochemia* 14, 2 (1972)
26. Meites L.: *Polarographic Techniques*, 2 vyd., str. 428. Interscience, New York 1965.
27. Štulík K., Pacáková V.: *Elektrochemická měření v proudících kapalinách*. SNTL, Praha 1989.
28. Jaya S., Rao T. P., Rao G. P.: *Talanta* 34, 574 (1987).
29. Kamenev A. I., Mustafa I., Agasyan P. K.: *Zh. Anal. Khim.* 40, 1483 (1985).
30. Trusina L. F., Kaplin A. A.: *Zh. Anal. Khim.* 25, 1616 (1970).
31. Kaplin A. A., Morbinova N. M., Veits N. A.: *Zh. Anal. Khim.* 37, 1179 (1982).
32. Nejman E., Ponomarenko G. B.: *Zh. Anal. Khim.* 30, 1132 (1975).
33. Sadana R. S.: *Anal. Chem.* 55, 304 (1983).
34. Holak W.: *Anal. Chem.* 52, 2189 (1980).
35. Morrison R. M., Mackinnon D. J.: *Literature Survey on the Electrodeposition of Copper-Arsenic Alloys*, Mineral Sciences Laboratories Division Report MRP/MSL 87-25. Canada Center for Mineral and Energy Technology, Toronto 1987.
36. Nelson A.: *Anal. Chim. Acta* 169, 273 (1984).
37. von Stackelberg M., von Freyhold H.: *Z. Electrochem.* 46, 120 (1940).

38. Li H., Smart R. B.: *Anal. Chim. Acta* 325, 25 (1996).
39. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*. SNTL, Praha 1977.
40. Davis P. H., Dulude G. H., Griffin R. M., Matson W. R., Zink E. W.: *Anal. Chem.* 50, 137(1978).
41. Henze G., Wagner W., Sander S.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 358, 741(1997).
42. Greulach U., Henze G.: *Anal. Chim. Acta* 306, 217 (1995).
43. Eguiarte I., Alonso R. M., Jimenez R. M.: *Analyst* 121, 1835 (1996)
44. Lee S. W., Meranger J. C.: *Anal. Chem.* 53, 130 (1981).
45. Mrzliak R. I., Bond A. M., Cardwell T. J.: *Analyst* 119(5), 1051 (1994).
46. Čákrť M.: *Metódy a postupy elektrochemickej analýzy 1*. HSC Servis, Bratislava 1993.
47. Bedard M., Kerbyson J. D.: *Can. J. Spectrosc.* 21, 64 (1976).
48. Donaldson E. M.: *Talanta* 26, 999 (1979).
49. Donaldson E. M.: *Talanta* 24, 105 (1977).
50. Mullen J. D.: *Talanta* 24, 657 (1977).
51. Neiman E. Ya., Sumenkova M. F.: *Zavod. Lab.* 43, 405 (1977).
52. Adamiec I., Marczenko Z.: *Chem. Anal.* 20, 985 (1975).
53. Bubnik J.: *Chem. Listy* 91, 200 (1997).
54. Eguiarte I., Alonso R. M., Jimenez R. M.: *Analyst* 121, 1835 (1996).
55. Higham A. M., Tomkins R. P. T.: *Food. Chem.* 48, 85 (1993).
56. Sun C., Gao Q., Xie S.: *Yaowu. Fenxi. Zazhi* 8, 165 (1988); *Chem. Abstr.* 109, 98933 (1988).
57. Henze G., Joshi A. P., Need R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 300, 267 (1980).

L. Jurica and E. Beinrohr (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **The Determination of Trace Concentrations of Arsenic by Stripping Voltammetry**

The review concerns classic and modern voltammetric stripping procedures for determination of arsenic. The use of various working electrodes, deposition potentials and supporting electrolytes for the purpose is reviewed. Interferences and procedures for reducing As(V) to the electrochemically active As(III) are also reported.