

Selektivno određivanje Arsena u vodama

Hibridne tehnike analize IC-Q-ICP

Silvio Kečkeš



agenda

- ▶ Arsen u vodi za piće
- ▶ Umesto Uvoda
- ▶ Osobine As i As-jedinjenja
 - ▶ –Neorganska jedinjenja
 - ▶ –Organska jedinjenja
- ▶ Trovanja
- ▶ Karcinogenost
- ▶ Određivanje ukupnog arsena
- ▶ Selektivno određivanje jonska hromatorafija ICP-Q-MS

Arsen u vodi za piće - osnovna hemija, detekcija, standardi, rasprostranjenost i efekat na zdravlje

UNESCO-IHE, Delft, Holandija

- ▶ Akutna toksičnost visokih doza arsena je poznata vekovima. Relativno nedavno je otkriveno da dugoročna izloženost veoma niskim koncentracijama neorganskog arsena, kakve se mogu naći u nekim podzemnim vodama, može da ima izrazito negativan uticaj na ljudsko zdravlje. Prisustvo arsena u vodi za piće, čak i u ekstremno visokim koncentracijama, ne izaziva promenu ukusa mirisa, boje ili izgleda vode. Zbog toga se prisustvo arsena u vodi za piće može ustanoviti samo pomoću relativno komplikovanih analiza. U poslednjih desetak godina sve su učestalije alarmantne vesti o prisustvu arsena u vodi za piće u mnogim zemljama na svim kontinentima. Sve učestalije analize prisustva arsena u vodi za piće otkrivaju nova područja i sve veći broj ugrožene populacije. Svi parametri potrebni za punu kvantifikaciju problema još nisu u potpunosti sagledani. Precizne analize arsena u vodi za piće se u mnogim zemljama u razvoju još uvek ne rade rutinski. Sa druge strane, dugo vremena je potrebno da se razviju simptomi oboljenja, a simptomi hroničnog trovanja arsenom veoma su slični simptomima drugih oboljenja. Korišćenje vode iz alternativnih izvorišta bez arsena, kao što su površinske vode podzemne vode iz drugih vodonosnih slojeva ili upotreba kišnice, najčešće je skupo i zahteva duži vremenski period za realizaciju. Uklanjanje arsena iz podzemnih voda je izuzetno teško. Konvencionalne tehnologije za prečišćavanje vode najčešće nisu dovoljno efikasne. Savremene tehnologije (membranska filtracija, itd) su složene i traže visoke investicione i operacione troškove, i konvencionalne i moderne tehnologije za uklanjanje arsena proizvode velike količine tečnog i čvrstog, najčešće hemijskog otpada. Podzemne vode koje imaju povišenu koncentraciju arsena često sadrže i povećane koncentracije amonijaka, metana, gvozdca, mangana i organskih materija, što dodatno komplikuje proces prečišćavanja. Zbog globalne razmere problema vezanog za prisustvo arsena u vodi za piće, kao i odsustva tehnološki efikasnog a finansijski prihvatljivog postupka za njegovo uklanjanje iz vode za piće, postoji izuzetno interesovanje za rešavanje ovog problema, i komercijalni i akademski deo industrije prečišćavanja voda, međunarodne (nevladine) organizacija (WHO, UNICEF, WB) kao i vlade zemalja opterećenih ovim problemom, ulažu izuzetne napore, kao i velika finansijska sredstva za tu namenu. Međutim i pored uloženi napore i utrošeni sredstava u poslednjoj deceniji, nisu postignuti značajniji rezultati, pogotovu u zemljama u razvoju, i danas je još uvek ugroženo oko 100 miliona ljudi u svetu, uključujući i određeni broj stanovnika u Srbiji i Crnoj Gori. Oni su svakodnevno izloženi povišenim koncentracijama arsena u vodi za piće, koje često i više desetina puta prevazilaze maksimalne dozvoljene norme. Ovaj rad je prvi u seriji od dva priloga sa ciljem da prezentuje aktuelni pregled problema proizišlih iz prisustva arsena u vodi za piće. U ovom prvom prilogu dat je kratak pregled zdravstvenih problema vezanih za upotrebu vode za piće sa povišenom koncentracijom arsena, kao i pregled prisustva arsena u svetu. Ovaj rad, takođe daje pregled osnovne hemije i metoda za analizu arsena kao normi za njegovu dozvoljenu koncentraciju u pitkoj vodi u raznim zemljama. U sledećem broju ovog časopisa biće dat pregled raspoloživih tehnologija za uklanjanje arsena uključujući i najnovije rezultate iz tekućeg istraživanja na UNESCO-IHE Institutu za vode.

- ▶ Povećane koncentracije As u vodi za piće:
Bangladeš, Indija, Tajvan, Severna Kina,
Mađarska, **Zrenjanin**

Arsenic Poisoning in Bangladesh

WHO: «largest mass poisoning of a population in history »



ANALYSIS
LABORATORY EQUIPMENT

Okruženje

Temerin: Žitelji opštine Temerin više od 5 godina imaju problema sa snabdevanjem pijaćom vodom, jer je konstatovano prisustvo arsena u količinama iznad dozvoljenih.

I pored toga građani vodu koriste kako za piće tako i za kuvanje. Deo žitelja Bačkog Jarka svakodnevno uzima vodu iz cisterne u centru, koja se puni vodom iz novosadskog vodovoda.

[Blic online](#)

Bački Petrovac :Više od 75 odsto izvorišta u Vojvodini snabdeva se iz podzemnih voda, što sve češće uzrokuje pojavu arsena u vodi za piće. Poslednje u nizu naselja, gde se javio taj problem je i Bački Petrovac.

[Blic online](#)

Slavonija:Najnovije istraživanje Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo potvrdilo je prisutnost arsena u vodovodima istočne Slavonije. Uzorci su uzeti sa 116 lokacija, a u njih 45 koncentracija toksičnog arsena iznosila je 10 mikrograma po litri vode.

[Danas.hr](#)

Okruženje

- ▶ **VRBAS** - U OŠ "Petar Petrović Njegoš" u Vrbasu, koju pohađa više od 500 učenika, već godinu dana zabranjena je upotreba vode čak i za pranje ruku. Iako se trenutno sprovodi zamena sanitarija, još je neizvesno da li će time problem biti rešen.

Novosti.rs

- ▶ **GORNJI MILANOVAC** - U vodi za piće u varošici Rudnik koncentracija arsena je četiri puta veća od dozvoljene zbog čega je voda zabranjena za upotrebu. Zavod za zaštitu zdravlja u Čačku saopštio je da je u vodi koju piju Rudničani nađeno 0,048 mg/l arsena, a dozvoljena koncentracija je 0,010 mg/l. Voda iz vodovoda na Rudniku je proglašena tehničkom vodom, pa se Rudničani od juče pijaćom vodom snabdevaju iz cisterni JKP iz Gornjeg Milanovca

glas-javnosti.rs

- ▶ **ZRENJANIN** – Uzorci zrenjaninske vode za piće ovih dana ispituje i Vojnomedicinskoj akademiji u Beogradu. Prema rečima Dejana Jovanova, člana Izvršnog odbora Skupštine opštine Zrenjanin zaduženog za ekologiju, namera je da se u potpunosti ispita kakva je voda iz gradskog vodovoda uključujući i podatke o previsokoj koncentraciji arsena i njegovom poreklu. Naime, ukoliko je arsen vezan za organske materije u vodi, onda je njegovo uklanjanje mnogo jednostavnije od slučaja kada je ovaj otrovni element neorganskog porekla, kada je i mnogo opasniji. Arsen organskog porekla se lako uklanja membranskom filtracijom i reversnom osmozom, ali pre toga treba doći do preciznih podataka o koncentraciji arsena i njegovom poreklu, što u našoj zemlji nije moguće. Ovakvu tvrdnju dokazuje činjenica da se vrednosti arsena u pijaćoj vodi iz vodovodne mreže i bunara razlikuju od ustanove do ustanove koja radi analizu i to u rasponu od 10 do 200 mikrograma po litru. A analize se rade u zrenjaninskim ustanovama (Bioekološki centar i Higijenski zavod), ali i u ustanovama kao što su Institut za vodoprivredu 'Jaroslav Černi' i Gradski zavod za zaštitu Beograda, Pokrajinski higijenski zavod, Laboratorija 'Hidrosonda' iz Novog Sada i Higijenski zavod iz Subotice.

Sve ovo govori da bi laboratorije trebalo bolje opremiti za ispitivanje kvaliteta vode za piće, pa tek onda govoriti o ispravnosti vode. Nepreciznost laboratorija ide toliko daleko da se vrednosti štetnih parametara kreću od katastrofičnih do sasvim umirujućih, što građane, blago rečeno, dovodi u nedoumicu – piti ili ne piti vodu iz česme. Izvršni odbor je prošle godine tražio da se radi monitoring vode za piće i Zavodu za zaštitu zdravlja je uplaćeno 150.000 dinara radi kompletiranja laboratorije za ispitivanja. Sada su uzorci poslani i na VMA i kada rezultati budu poznati, to će biti i korak dalje u poznavanju kvaliteta vode koju piju Zrenjaninci.

– Kod nas ne postoji laboratorija koja bi mogla da meri parametre koje u vodi prati Svetska zdravstvena organizacija, pa ni one obuhvaćene našim novim pravilnikom o ispravnosti vode – kaže Živojin Đurin, tehnički direktor JKP 'Vodovod i kanalizacija'. Svetska zdravstvena organizacija prati 1.100 parametara, naš novi pravilnik 250, u praksi se prati 15 parametara, a u široj praksi važi pedesetak parametara koje smo u stanju da merimo. Arsen jeste problem. Tako nešto zna se već 40 godina koliko je star vodovodni sistem, ali novi pravilnik sada propisuje 10 mikrograma arsena po litru vode, a do sada važeći je tolerisao i 50 mikrograma arsena po litru vode.

- ▶ **Blic Online**



MONITORING ARSENA U VODI BUNARA ZA VODOSNABDEVANJE STANOVNIŠTVA NA PODRUČJU JUŽNOG BANATA decembar 2008

- ▶ Sva jedinjenja arsena su toksična. U zemljinoj kori je zastupljen u obliku svojih minerala, od kojih je najzastupljeniji arsenopirit. Arsen dospeva do podzemnih i površinskih voda prirodnim procesima rastvaranja minerala, usled biološke aktivnosti, erozionim procesima i sl. U Evropi, problem arsena je najveći u Mađarskoj, Srbiji (Vojvodina) i Hrvatskoj. Veliki deo Vojvodine sadrži neprihvatljivo visoku koncentraciju arsena u vodi za piće (MDK 10 $\mu\text{gAs/l}$ prema Pravilniku o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Sl. list SRJ, 42/98).

SADRŽAJ ARSENA U PODZEMNOJ VODI KOJA SLUŽI ZA VODOSNABDEVANJE

- ▶ Rezultati analize vode na sadržaj arsena iz bunara koji služe za vodosnabdevanje u Južnom Banatu su grafički prikazani na slikama 1-23. Od ukupno 228 ispitanih bunara, 53 bunara imaju koncentracije arsena iznad maksimalne dozvoljene koncentracije (10 $\mu\text{g As/l}$ prema Pravilniku higijenskoj ispravnosti vode za piće Sl.glasnik SRJ 42/98),

<http://www.eko.vojvodina.gov.rs>

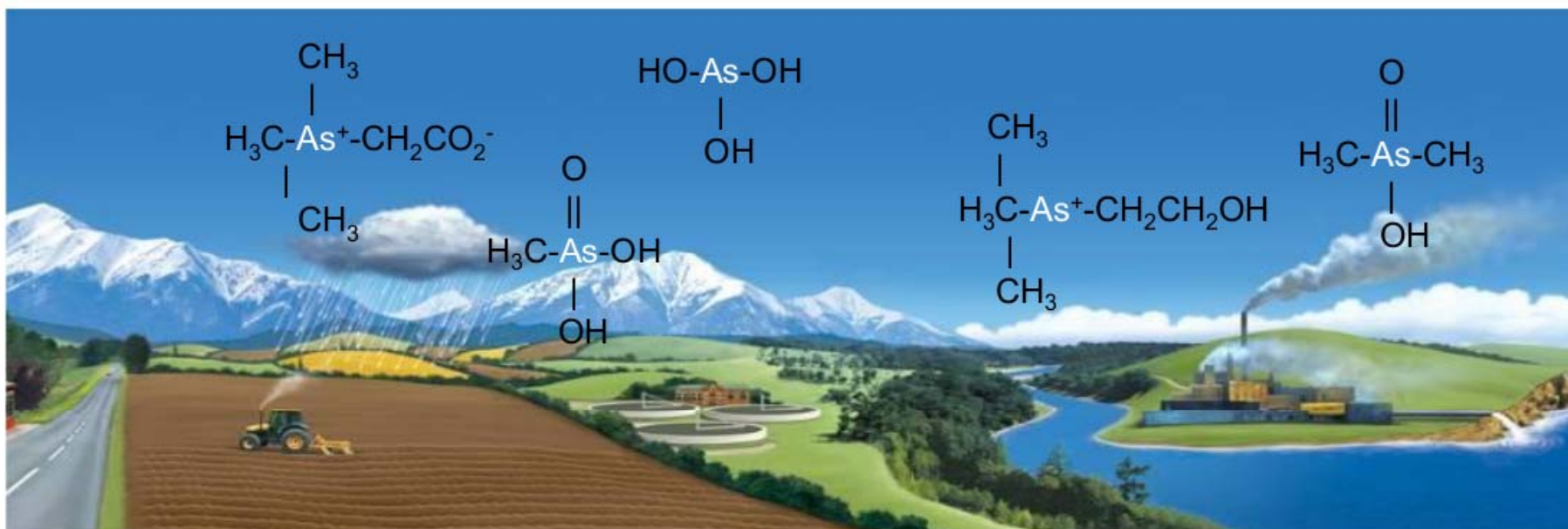
Osobine As i As–jedinjenja

- V-a grupa periodnog sistema, metaloid
- atomska težina 74.9; atomski broj 33
- As se u prirodi najčešće vezuje za sumpor:
 - FeAsS–arsenopirit
 - As₂S₃–arsensulfid ili auripigment
 - As₂S₂–realgar
- valentna stanja (-3, 0, +3, +5);
- jed. As: neorganska, organska i AsH₃;
- najčešća +3 jed: As₂O₃, AsCl₃, Na₃AsO₃;
- +5– As₂O₅, Ca–arsenat i Pb –arsenat;
- organska jed. +3 i +5 (dimetilarsenova–kakodilna kis)



Strukture As jedinjenja

| Arsenite (As ^{III}) | Arsenate (As ^V) | Monomethylarsonic Acid (MMA ^V) | Dimethylarsinic Acid (DMA ^V) | Arsenobetaine (AsB) |
|--|--|---|---|--|
| $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^+-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| pKa = 9.29 | pKa ₁ = 2.26 pKa ₂ = 6.76 | pKa ₁ = 3.6~4.1 | pKa = 6.2 | pKa = 2.2 |



AKUTNA TROVANJA

- ▶ *TEŽAK GASTROENTERITIS, DIJAREJA (PIRINČANA VODA), PAD KRVNOG PRITISKA, OŠTEĆENJE BUBREGA (ALBUMINURIJA, HEMATURIJA I ANURIJA), OŠTEĆENJE ARTERIJA I MIOKARDA (NEPRAVILAN EKG I VIŠE MESECI PO TROVANJU)*

SMRT MOŽE NASTUPITI VEOMA BRZO, ALI OBIČNO POSLE NEKOLIKO SATI!!

HRONIČNA TROVANJA

Promene na koži

Hiperpigmentacija (arsenova melanodermija), eritemi, ulceracije, hiperkeratoza, promene na noktima...

Nervni poremećaji

Parestezija i bolovi u ekstremitetima, otežan hod, slabost mišića

PO IARC OD 1987. GOD. SVRSTAN U PRVU GRUPU KARCINOGENA



ANALYSIS
LABORATORY EQUIPMENT

Karcinogenost

- ▶ IARC – As– 1.grupa karcinogena!
- ▶ –promene na koži–hiperpigmentacija i hiperkeratoza
- ▶ karcinom pluća (As u vazduhu radne sredine); vreme između ekspozicije i pojave karcinoma od 35 do 40 godina
- ▶ –drugi tumori (visceralni): hemangiom sarkoma jetre, limfomi, leukemija, nazofaringealni, tumori bešike i bubrega (od 1000 ljudi rizik 13 da dobiju rak –voda od 50 mikrograma As/l)
- ▶ **MDK za pijaću vodu 0,01 mg/L**

Metode za određivanje arsena

Neselektivna određivanja

- Spektrofotometrija
- AAS sa borhidridnim sistemom
- AAS sa borhidridnim sistemom

Selektivno

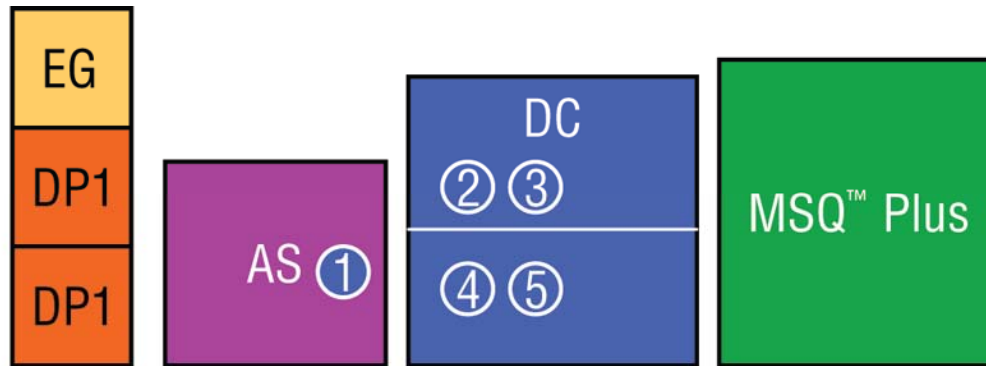
- Jonska hromatografija ICP-Q-MS
- Jonska hromatografija Q-MS

Analiza

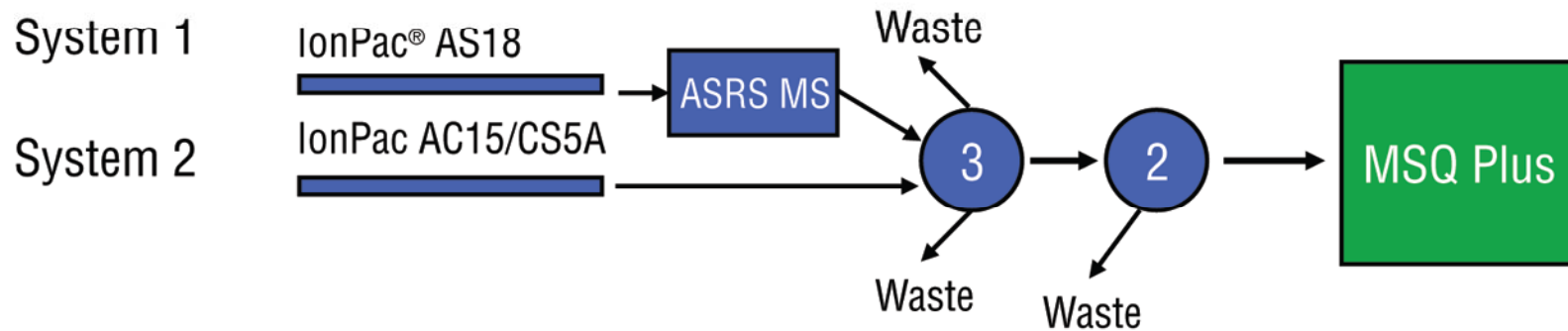
- ▶ **Ion Chromatography ICP-Q-MS for the Detection of Arsenic Species**
Daniel Kutscher, Shona McSheehy-Ducos, Julian Wills and Detlef Jensen
Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany; Thermo Fisher Scientific, Olten, Switzerland

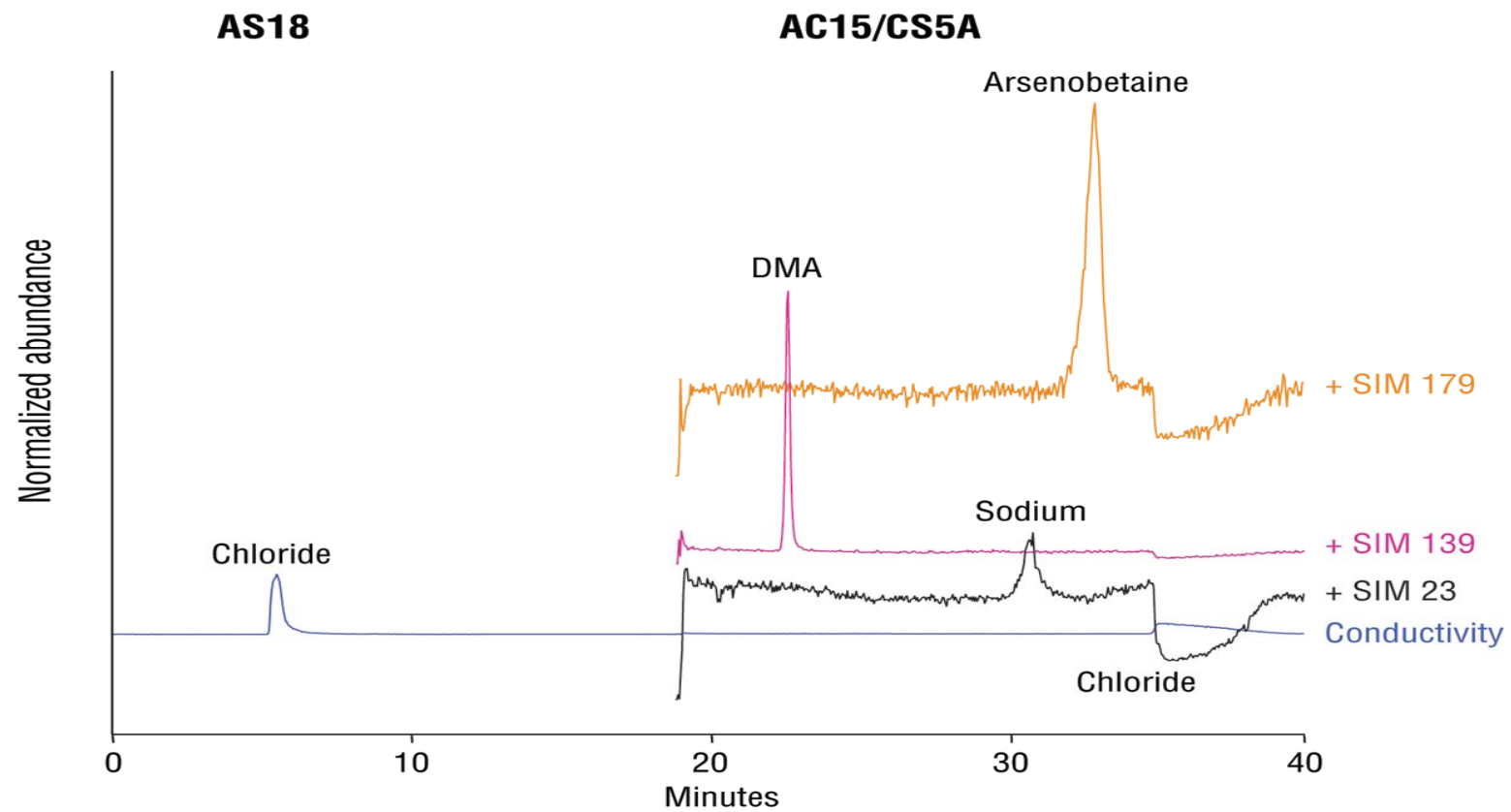
- ▶ **Use of Dual-Selectivity ICP-Q-MS for the Separation and Detection of Anionic and Cationic Arsenic Species**
by Rosanne W. Slingsby, Rida Al-Horr, Christopher A. Pohl, and Joung Hae Lee

IC-Q-MS



Valves: 1, Diverter; 2 and 3 as below; 4 and 5 Injection Valves





IC-ICP-Q-MS



IC-ICP-Q-MS

- GC- ICP-MS
- HPLC- ICP-MS
- Ion Chromatography-ICP-MS

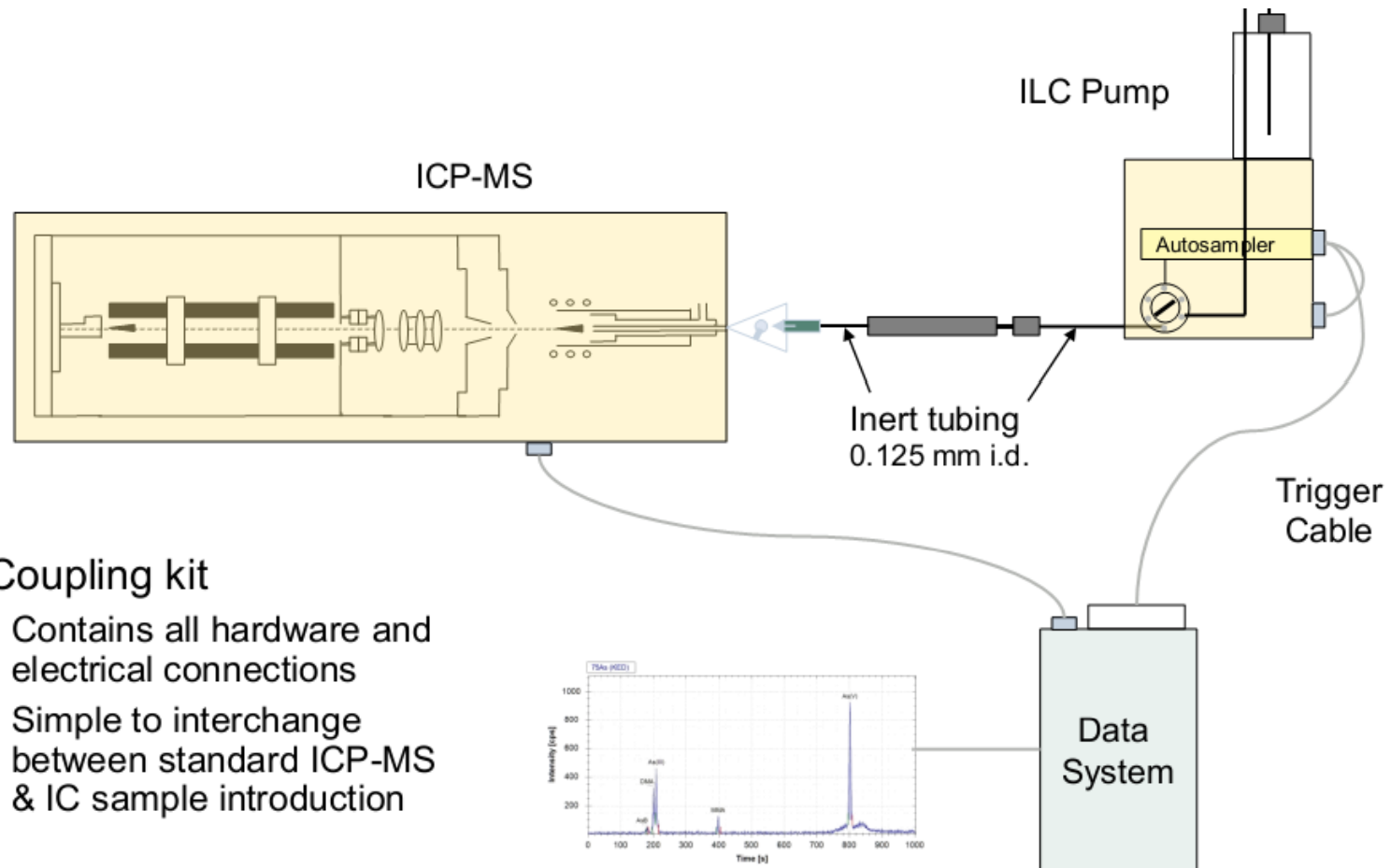


- Fully Inert IC / LC tailored for metal speciation



ANALYSIS
LABORATORY EQUIPMENT

IC-ICP-Q-MS

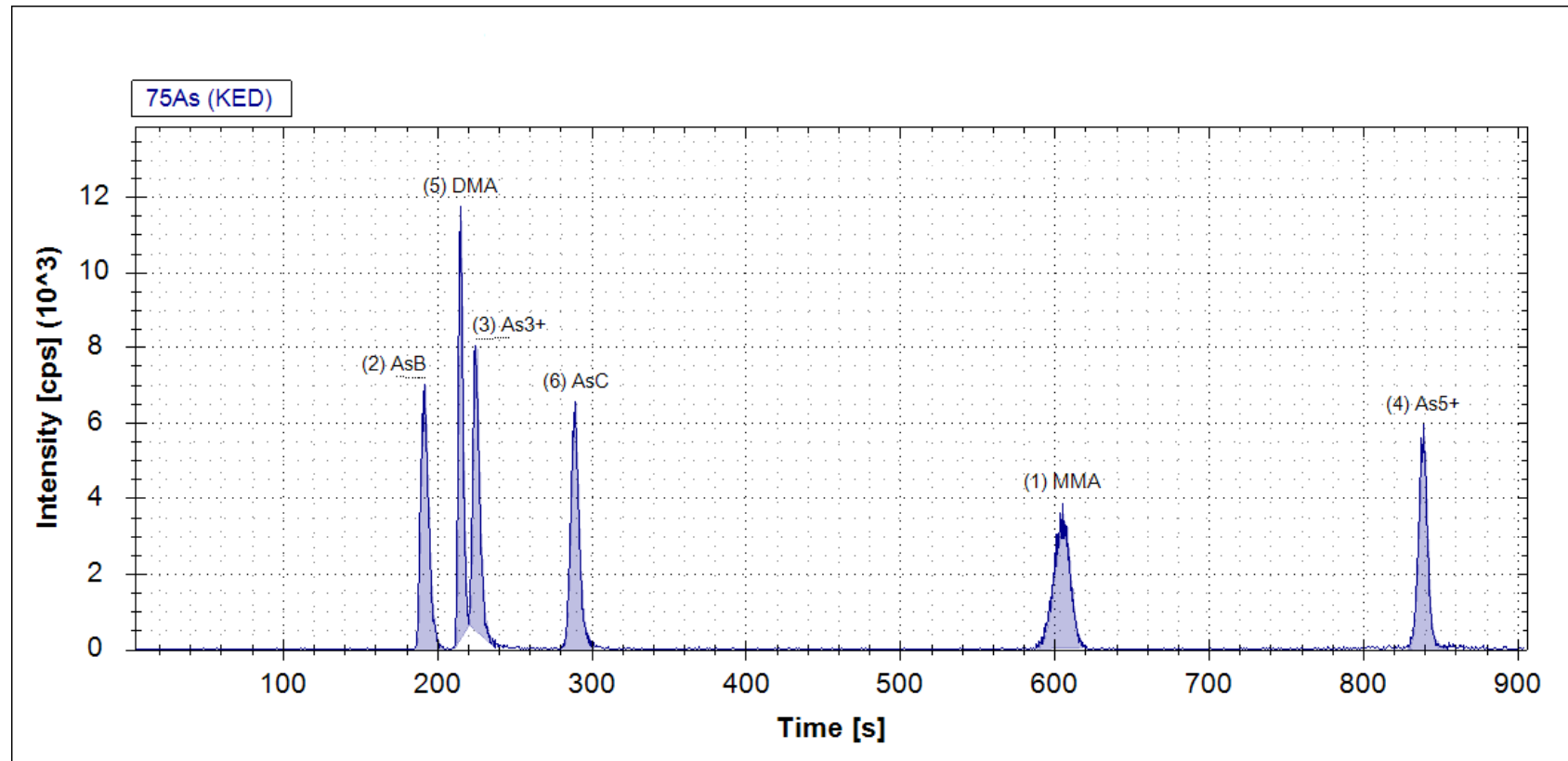


- Coupling kit
 - Contains all hardware and electrical connections
 - Simple to interchange between standard ICP-MS & IC sample introduction

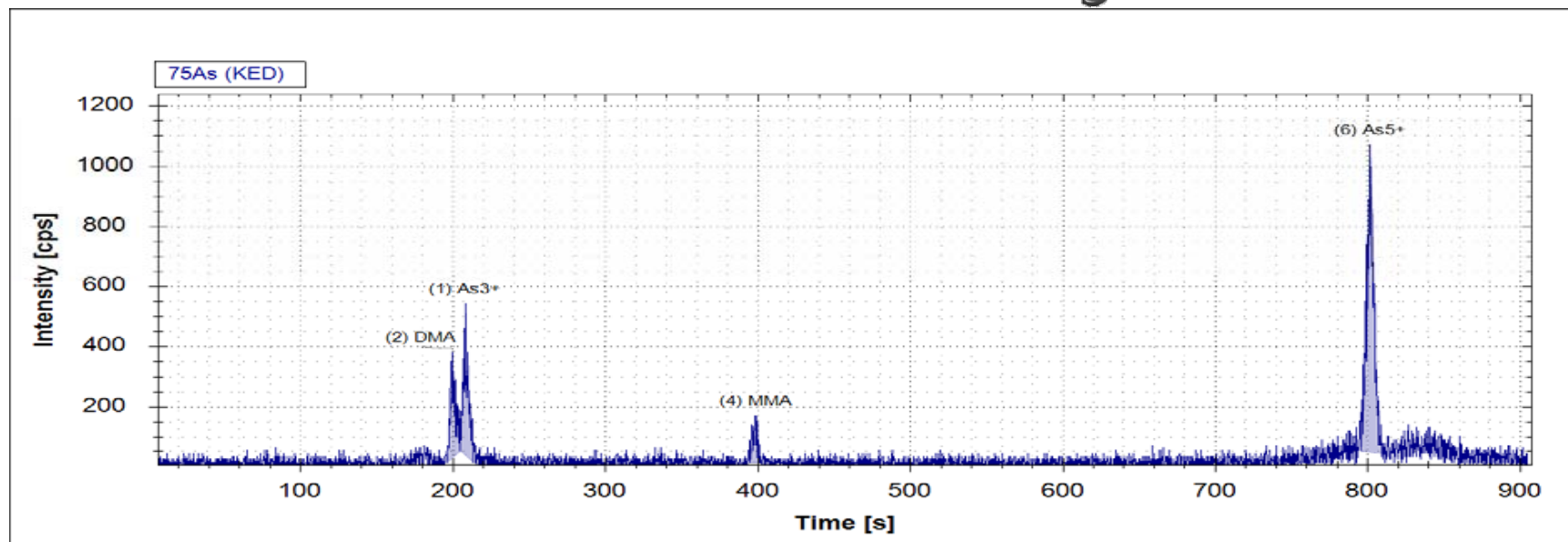


ANALYSIS
LABORATORY EQUIPMENT

Hromatografsko razdvajanje masena detekcija



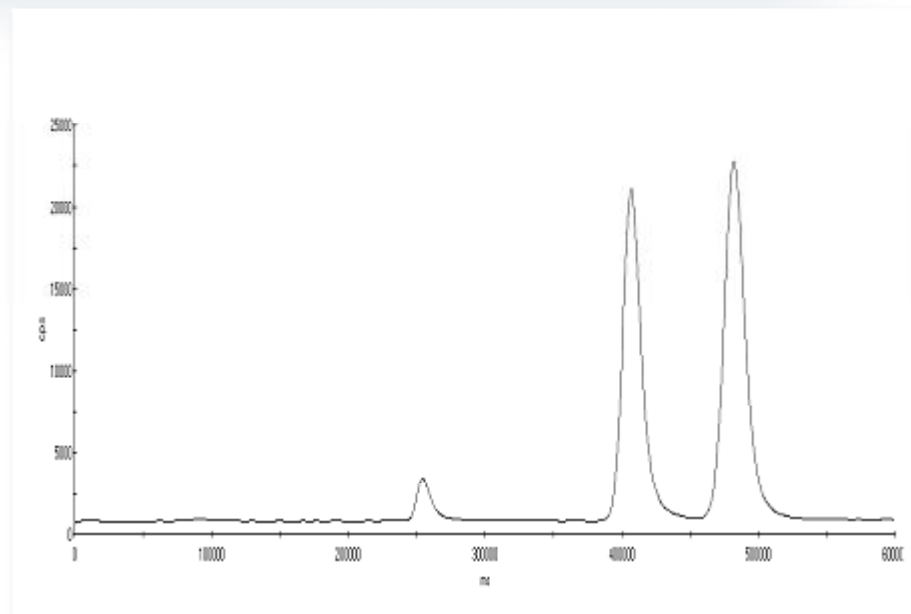
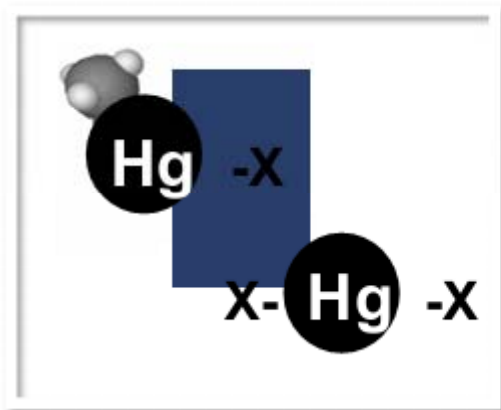
Hromatografsko razdvajanje masena detekcija



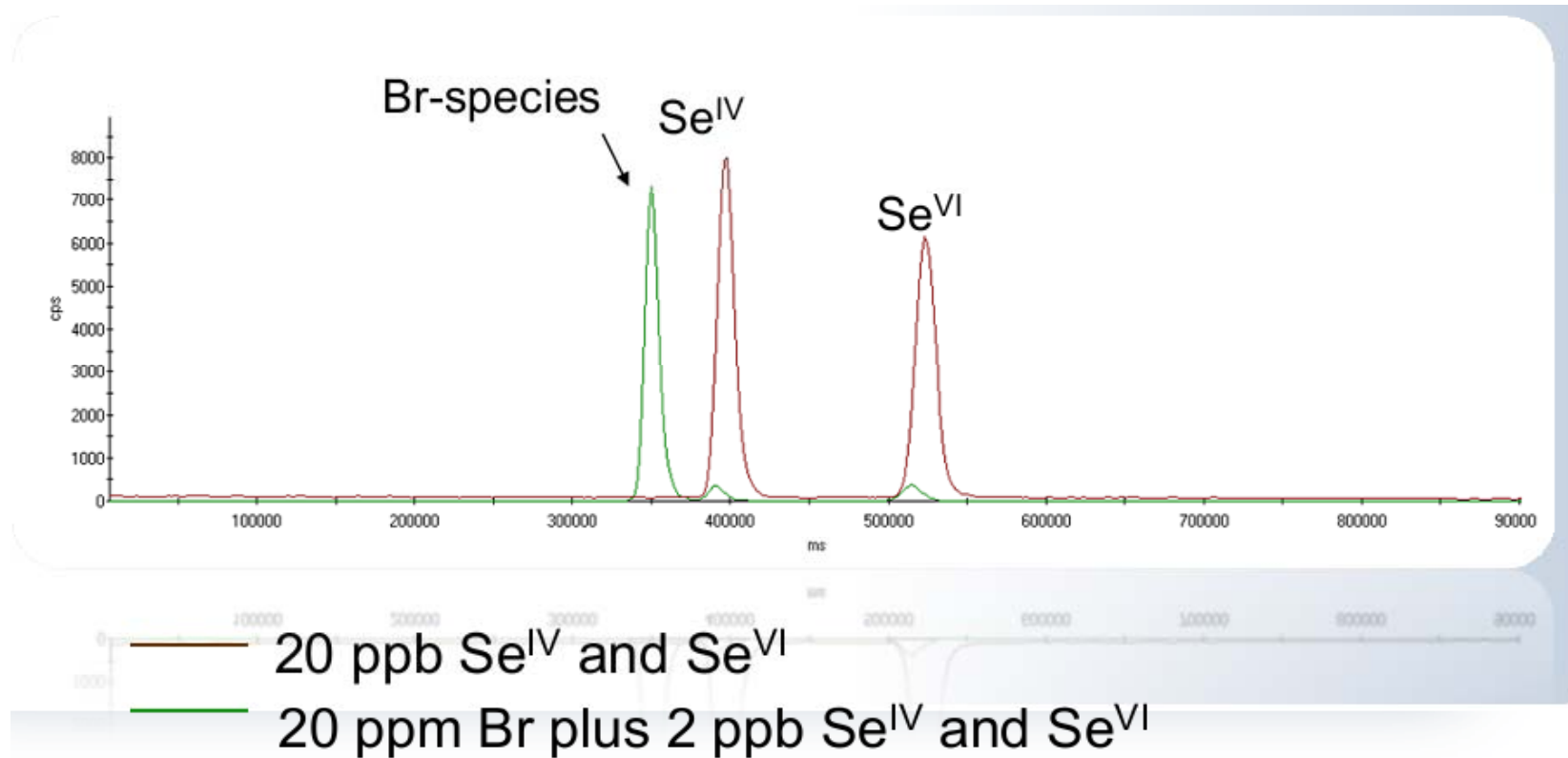
| | AsB | DMA | As3 + | As C | MMA | As5 + |
|------------------------------------|-----|-----|----------|---------|------|----------|
| Compound Detection Limit (pg/g) | 2.3 | 3.8 | 4.6 | 4.4 | 11.4 | 1.2 |

Detekcioni limiti jedinjenja Arsena IC-ICP-MS

Hromatografsko razdvajanje masena detekcija



Hromatografsko razdvajanje masena detekcija



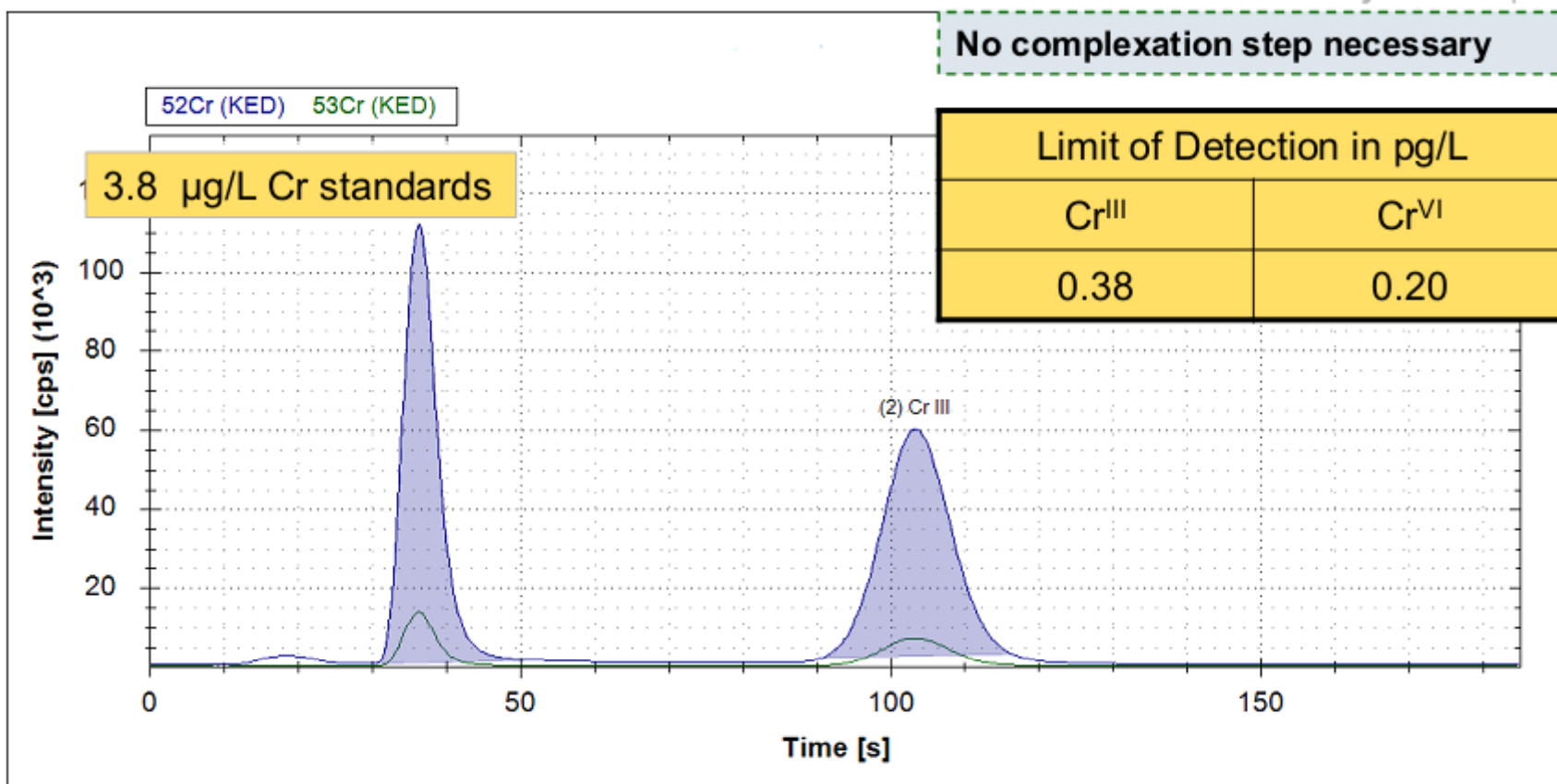
Hromatografsko razdvajanje masena detekcija

| Methods | Method summary | MDL CrVI |
|---|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> EPA 218.6 EPA 1636 EPA 7199 | <ul style="list-style-type: none"> Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography. Post-Column derivatization of the Cr(VI) with diphenylcarbazide is followed by detection of the colored complex at 530 nm. | <ul style="list-style-type: none"> 0.3 µg/L (Can be as low as 0.02 µg/L with modifications outlined in Dionex AN 144) |
| <ul style="list-style-type: none"> EPA 218.4 EPA 7197 | <ul style="list-style-type: none"> Hexavalent Chromium by AA after Chelation Extraction | <ul style="list-style-type: none"> Used for samples containing 10 to 250 µg Cr/L |
| <ul style="list-style-type: none"> EPA 7195 | <ul style="list-style-type: none"> Hexavalent Chromium by AA after Co-precipitation | <ul style="list-style-type: none"> Used for samples containing > 5 µg Cr/L |

- Method 218.6 can support the 1999 Californian PHG of 0.2 µg Cr^{VI}/L with some minor modifications to the method
- Even with modifications, method 218.6 will be challenged with a new PHG of 0.02 µg Cr^{VI}/L

➔ EPA method 218.7 using IC

Hromatografsko razdvajanje masena detekcija

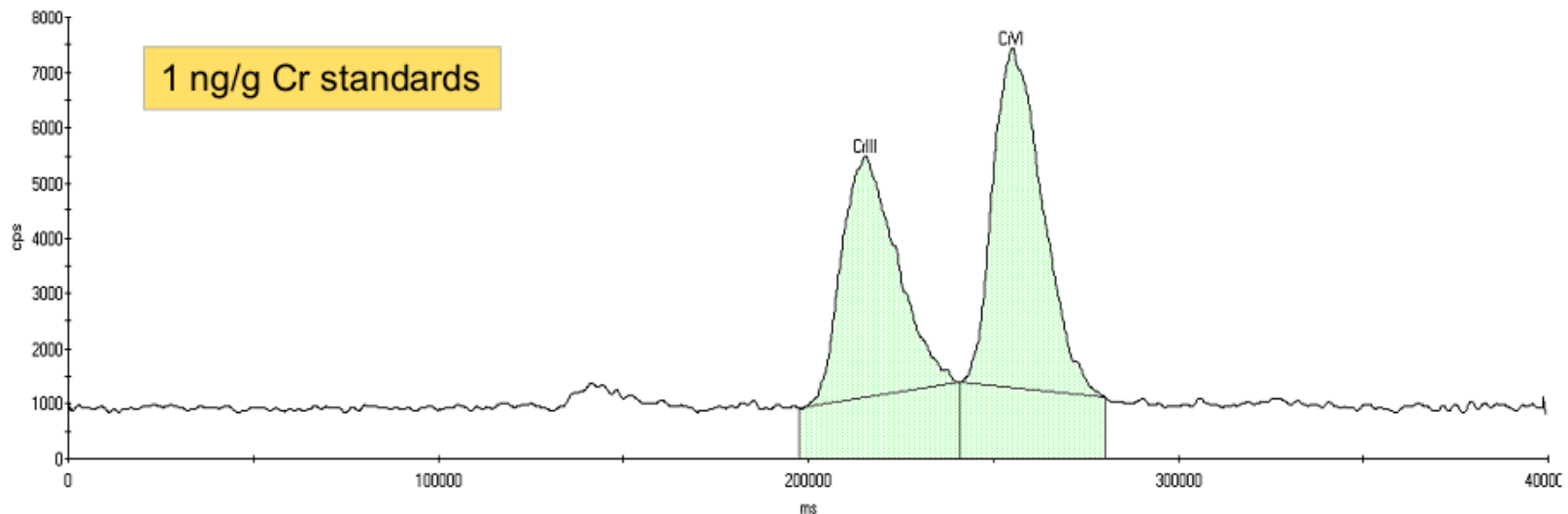


Hromatografsko razdvajanje masena detekcija

HPLC-ICP-MS parameters

| Limit of Detection in $\mu\text{g/L}$ | |
|---------------------------------------|------------------|
| Cr ^{III} | Cr ^{VI} |
| 0.017 | 0.009 |

- > HPLC column: Hypersil GOLD (150 x 4.6 mm, 5 μm)
- > Isocratic elution: 0.25 mM tetrabutyl ammonium phosphate, 2 mM EDTA, pH 6.9
- > Flow rate: 0.6 mL/min
- > Inj. vol: 200 μL

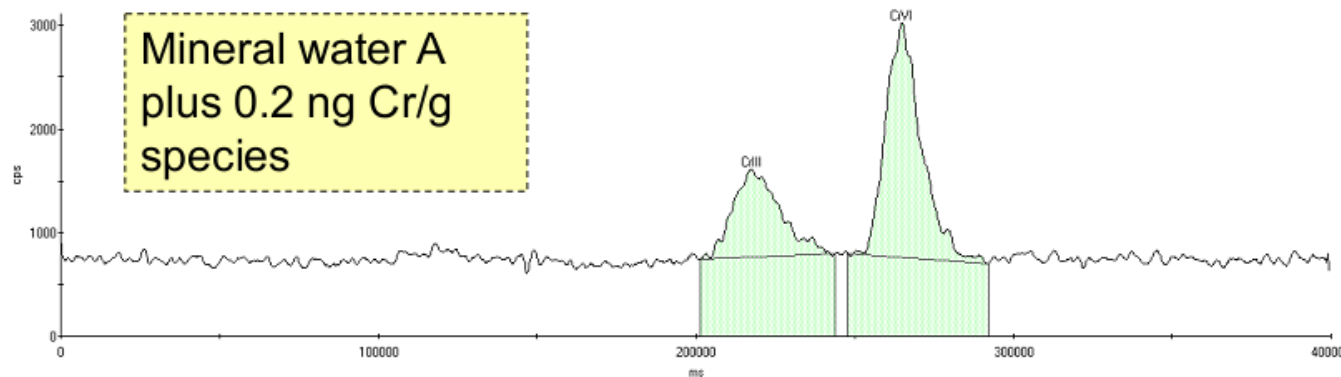
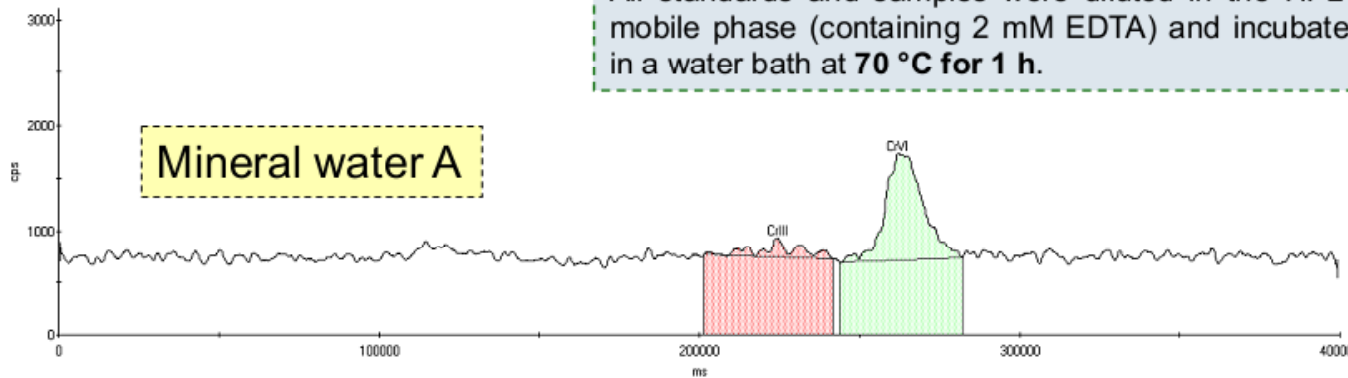


ANALYSIS
LABORATORY EQUIPMENT

Hromatografsko razdvajanje masena detekcija

Complexation of Cr(III) with EDTA and the separation of Cr(III) and Cr(VI) by reversed phase ion-pair chromatography.

All standards and samples were diluted in the HPLC mobile phase (containing 2 mM EDTA) and incubated in a water bath at **70 °C for 1 h**.



ANALYSIS
LABORATORY EQUIPMENT

Više informacija

- ▶ info@analysis.rs
- ▶ silvio.keckes@analysis.rs
- ▶ www.analysis.rs
- ▶ www.dionex.com