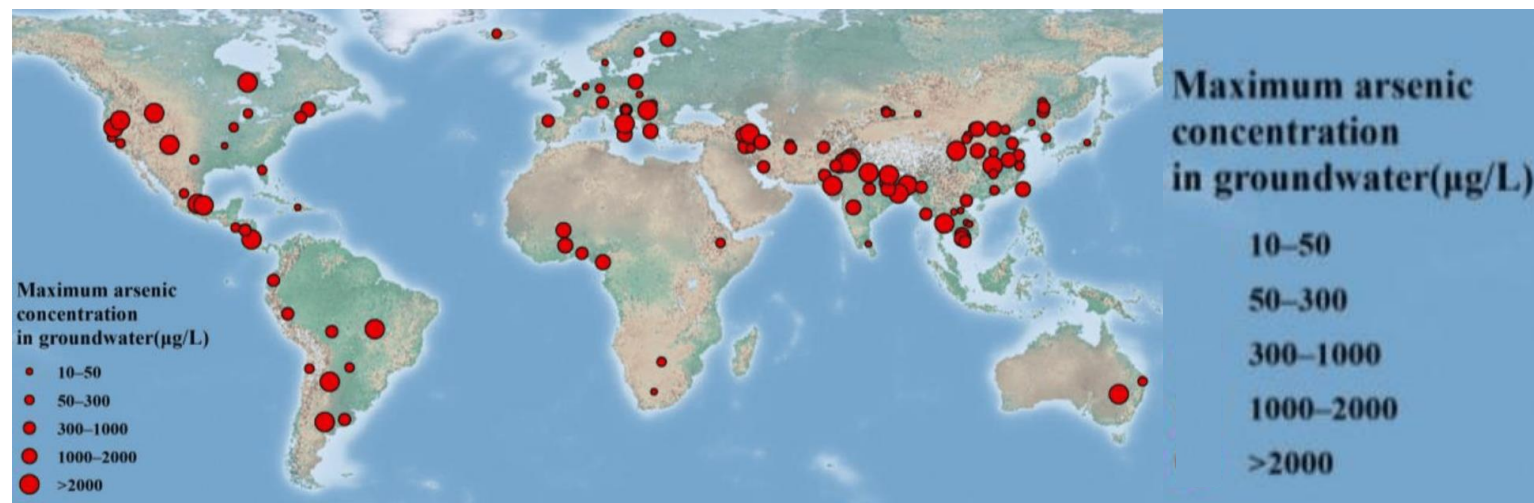


Zašto analiziramo arsenen?

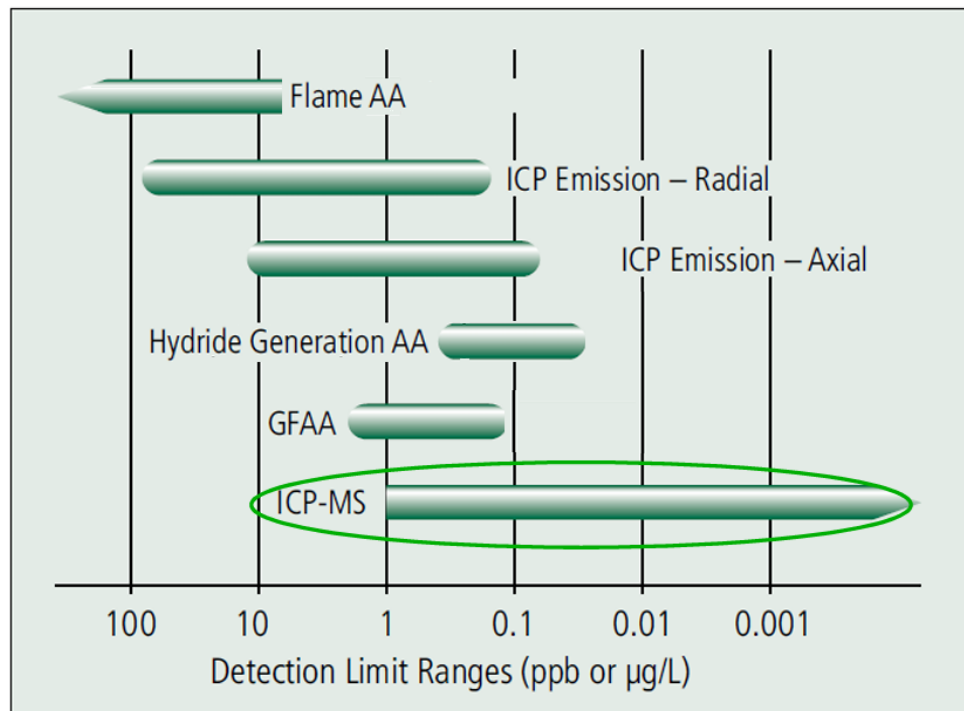
- Preporuka SZO i zakon R. Srbije ograničavaju arsen u vodi za piće na $< 10 \mu\text{g/l}$
- Veće koncentracije dovode do karcinoma kože/pluća/bubrega, problema sa cirkulacijom i srcem



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 $< 10 \mu\text{g/l}$



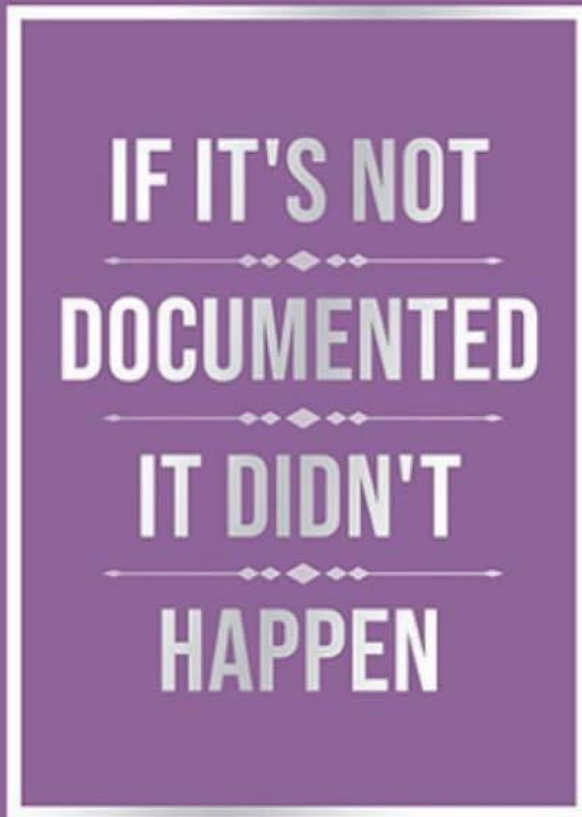
- Danska je smanjila svoj MDK na česmi na 5 $\mu\text{g/l}$
- Holandija je smanjila svoj MDK na 1 $\mu\text{g/l}$

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"
- Може да буде ISO / EPA / AWWA metode



Standardne metode:

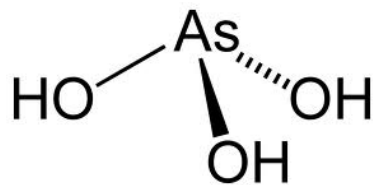


- Validacija
 - Instalacija instrumenta i kvalifikacija performansi
 - Validacija metode - granice detekcije, linearni opseg kalibracije
 - Evidencije o sposobnosti anatičara
- Održavanje
 - Verifikacija stabilnost metode
 - Kontrolne karte - slepa proba, duplikati, kontrolne standarde, itd.
 - Kontrola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

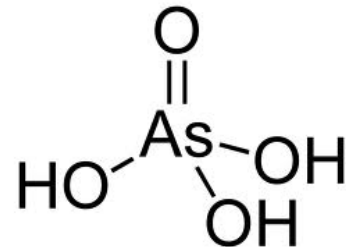
Procena performanse tehnologije

- 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

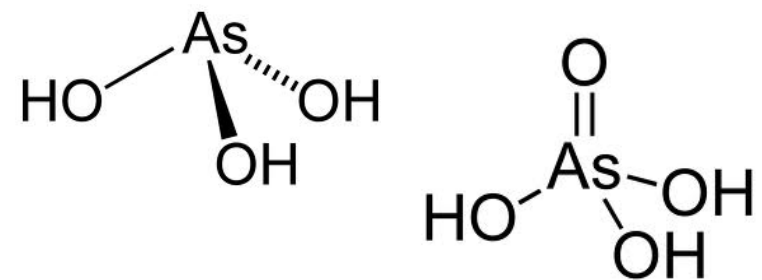


As(V)
arsenate
arsenat

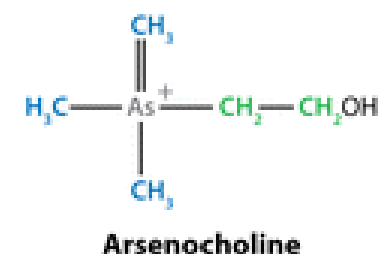
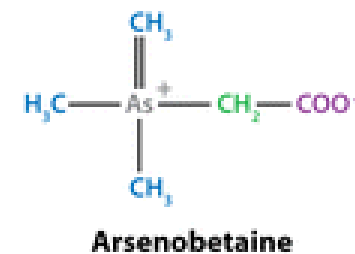
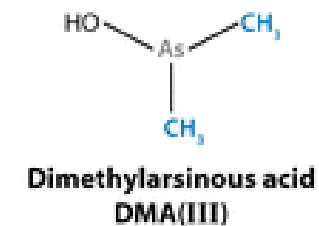
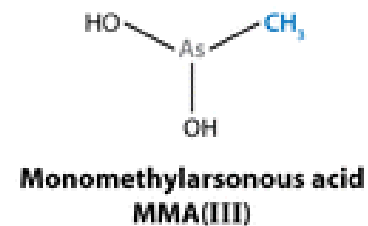
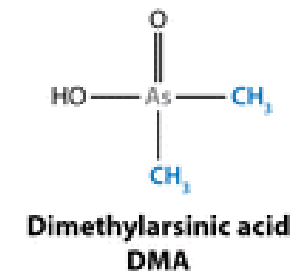
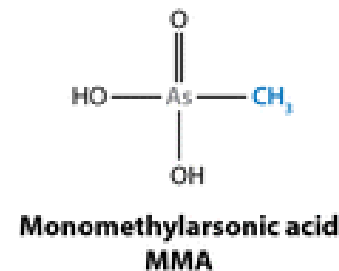


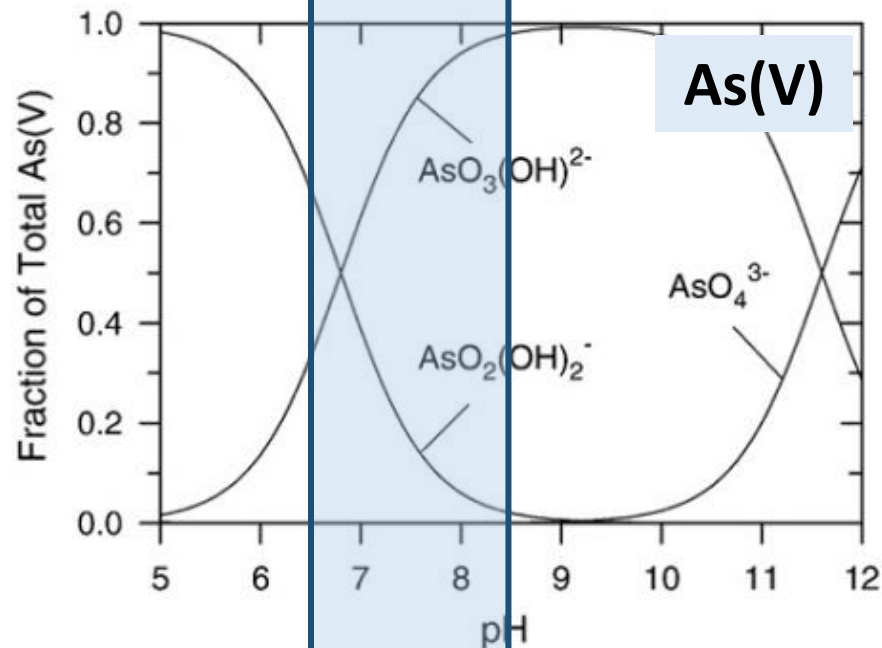
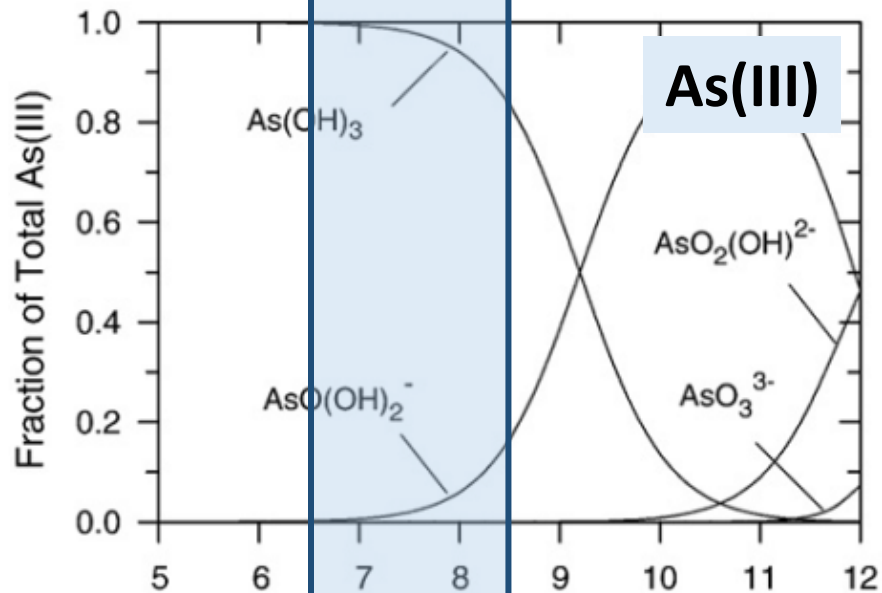
- Npr. As(III) se generalno smatra oko 60 puta toksičnijim u odnosu na As(V).

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), najstaju u jetri.
- Arsenobetain i arsenoholin
 - Ne smatraju se toksičnim
 - Poznat kao “riblji arsen” – morske vrste
- Arseno šećeri - pronađeni kod algi
 - ne smatraju se toksičnim





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 **mного** lakše ukloniti - koagulacija/adsorpcija može iskoristiti prednosti elektrostatičkih interakcija

Oksidacija - BAT za uklanjanje As

- Razlika u uklanjanu 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?

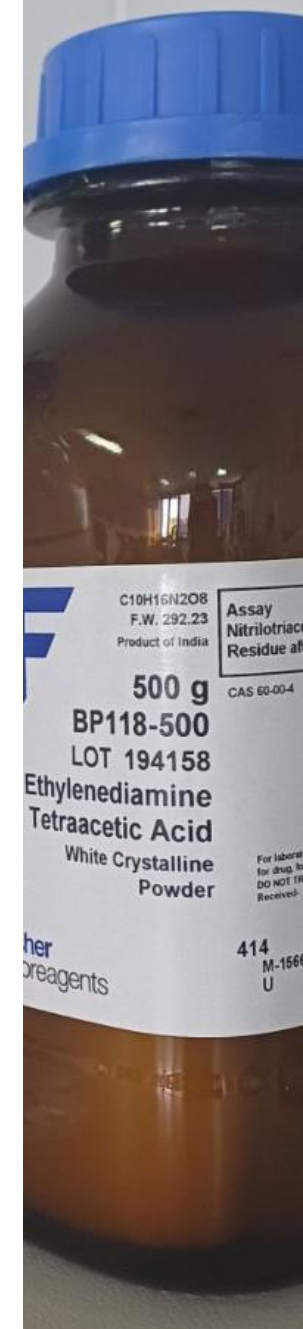
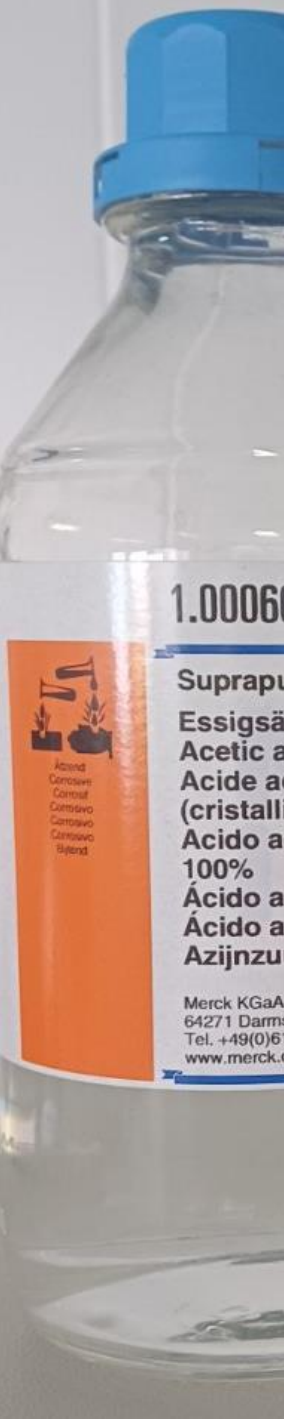
- Razdvajanje oblika As može biti **offline** (ekstrakcija čvrste faze) ili **onlajn - LC/ICP/MS**
- Obe analize koriste slabu anjonsku jonoizmjenjivačku smolu:
- Anjonski As(V) se vezuje za kolonu, dok neutralni As(III) prolazi kroz nju.



- 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

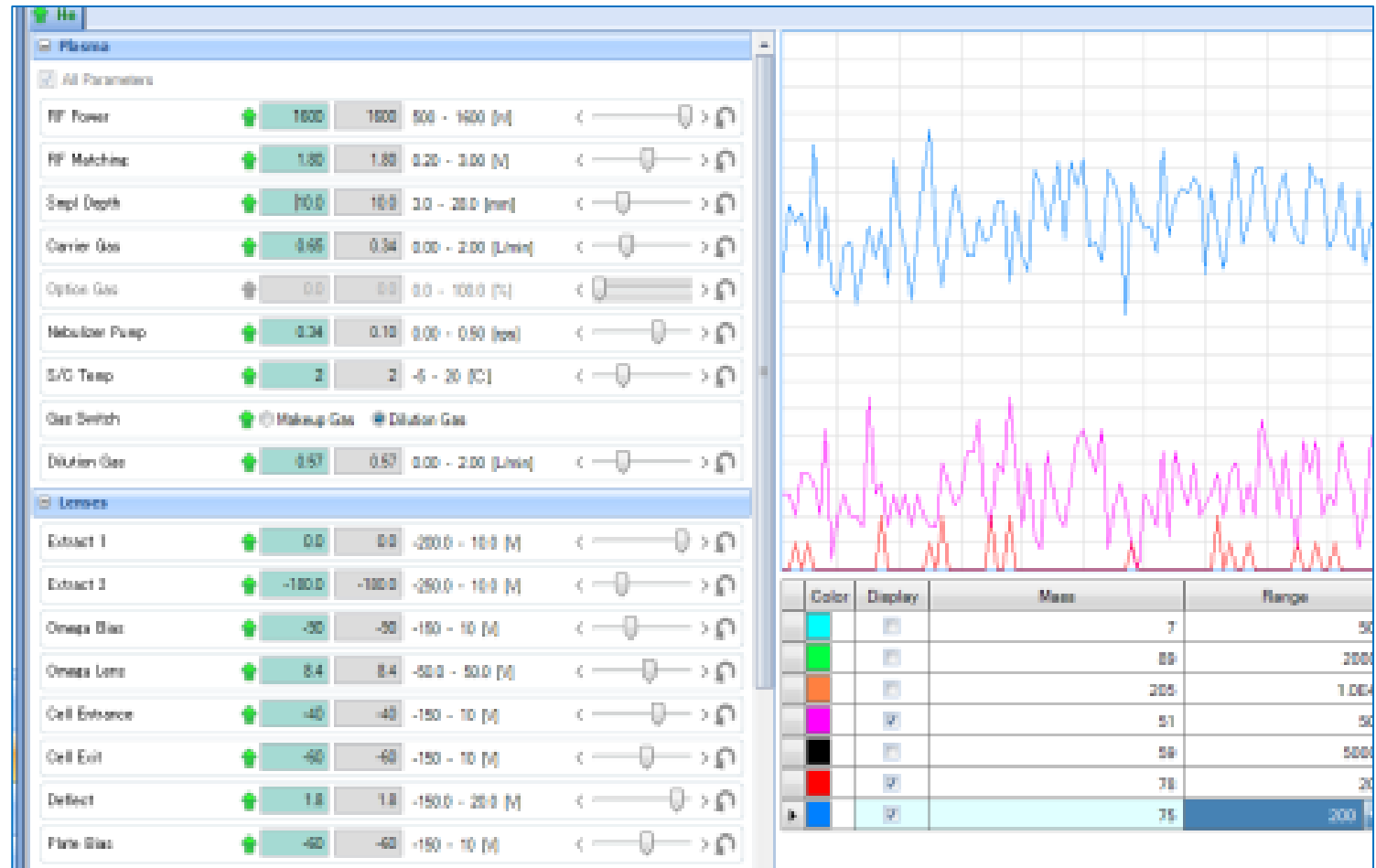
Konzervacija uzorka specijacije

- 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 sirćetne kiseline tako da njihova koncentracija bude
2,4 mM EDTA i 81 mM sirćetne kiseline
- Ovo održava distribuciju As(III) i As(V) stabilnom najmanje 4 nedelje



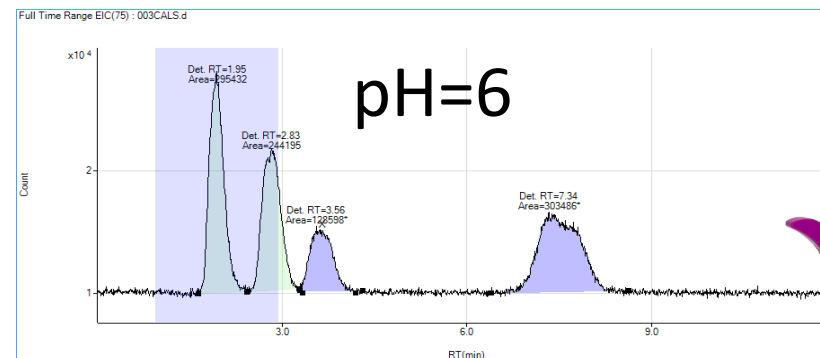
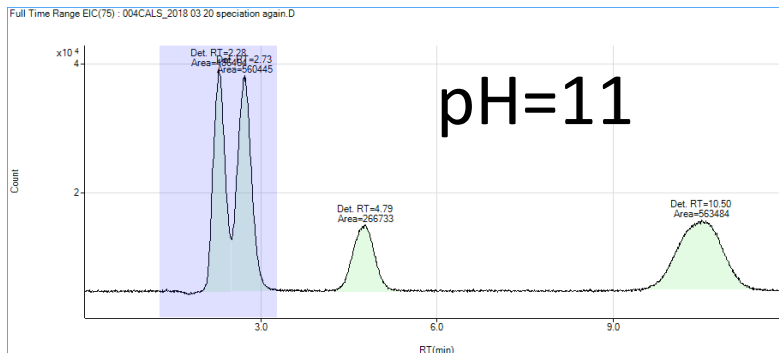
LC/ICP/MS

- 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

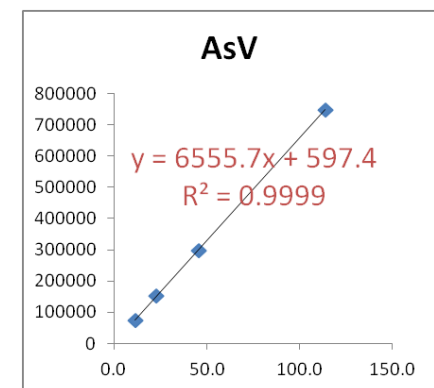
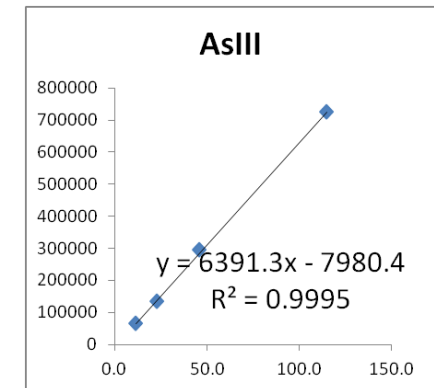
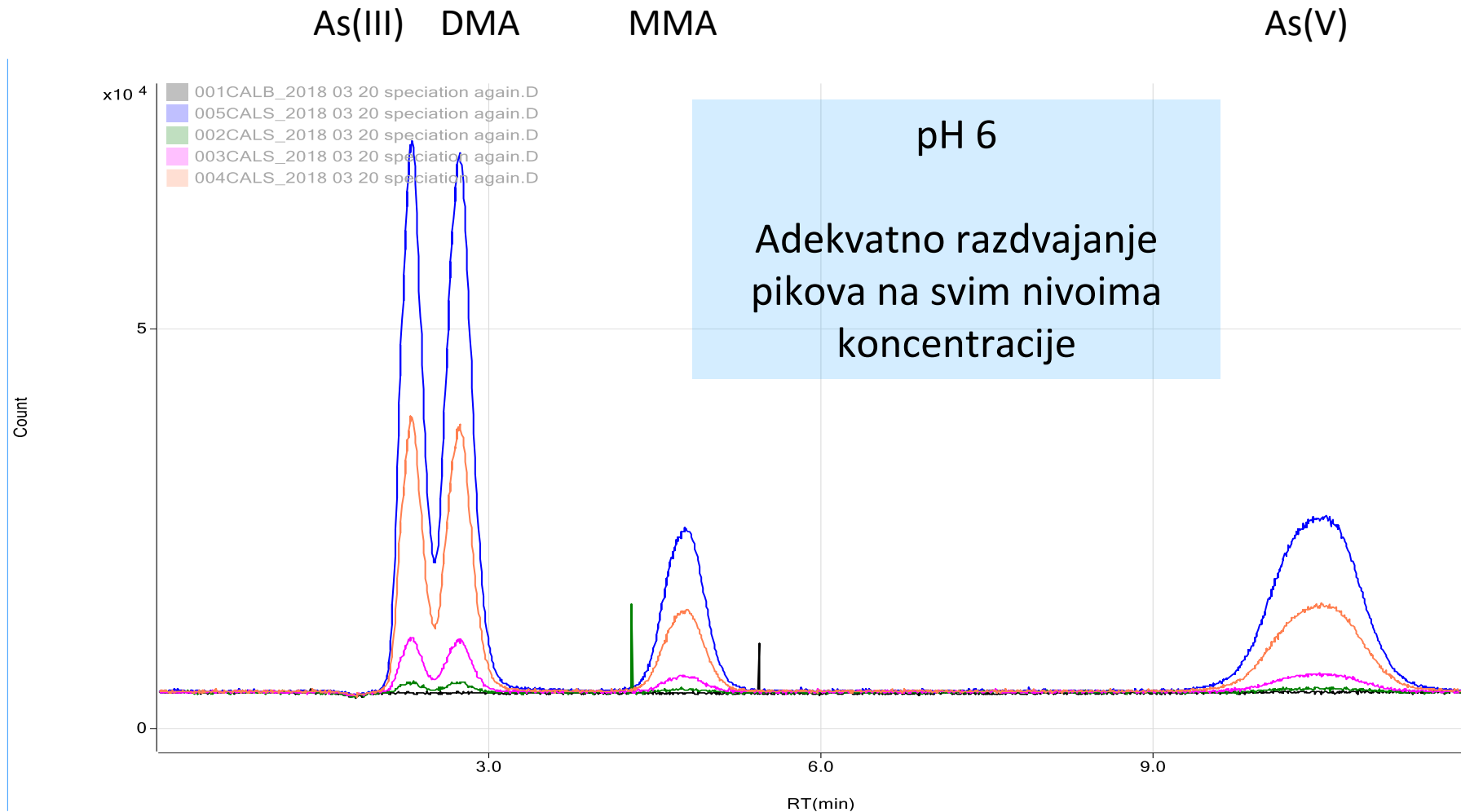


Uticaj pH mobilne faze

- 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

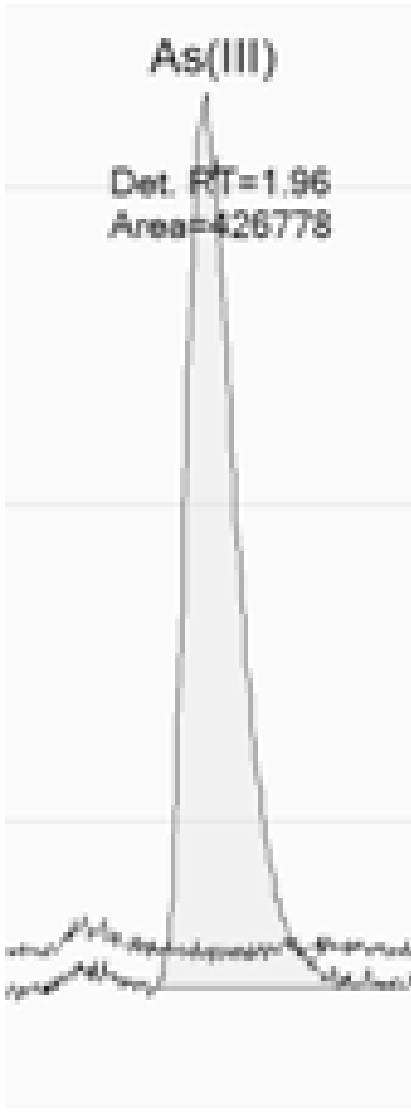


Kalibracija na 4 različite koncentracije

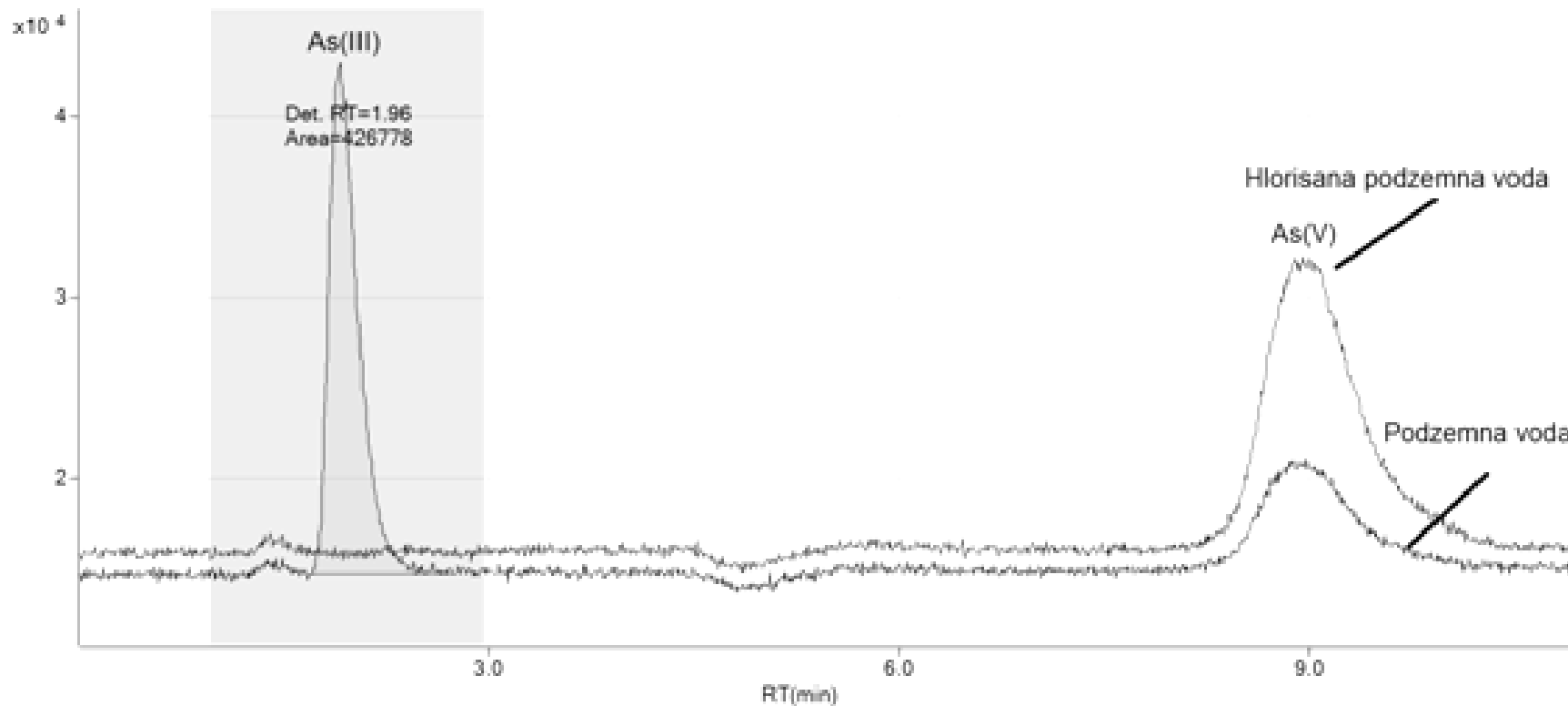


Dakle, koji As je prisutan u podzemnim vodama Vojvodine?

- Bunari koji sadrže As su uglavnom duboki, što znači da su uslovi anoksični
- Stoga treba očekivati da As prisutan bude As(III)
- Nažalost, to jeste 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 $\mu\text{g/l}$), 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.





Prof. dr. Jasmina Agbaba
rukovodilac projekta



Prof. dr. Srđan Rončević



Vanr. prof. dr. Jasna Atanasijević



dr. Mirjana Vijatović Petrović



Vanr. prof. dr. Malcolm Watson



dr. Jasmina Nikić



dr. Maja Vujić



dr. Tajana Simetić



MSc Jovana Pešić



MSc Jovana Jokić
Govedarica



MSc Đorđe Pejčin

Hvala na pažnji!

Istraživanje je sprovedeno uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, Broj 4858 "Scale up of bifunctional Fe-Mn binari oxide nanocomposite filter media: an innovative approach for vater purification" – NanoCompAs.

Ova prezentacija je sačinjena uz finansijsku podršku Fonda za nauku Republike Srbije. Za sadržinu ove publikacije isključeno je odgovoran dr. Malcolm Watson i ta sadržina ne izražava stavove Fonda za nauku Republike Srbije.