

# STANOVENIE A ŠPECIÁCIA ANTIMÓNU VO VZORKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA TECHNIKAMI METÓDY AAS

INGRID FARKAŠOVSKÁ<sup>a</sup>, Mária ZÁVADSKÁ<sup>b</sup>  
a MARIA ŽEMBERYOVÁ<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, <sup>b</sup>Chemický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dňa 19.V. 1998

## Obsah

1. Úvod
2. Stanovenie antimónu technikou elektrotermickej atomizácie (ETAAS)
3. Stanovenie antimónu technikou generovania hydridov (HGAAS)
4. Špeciácia antimónu

## 1. Úvod

Antimon je toxickejší prvok, vyskytujúci sa väčšinou spolu so sírou a arzénom. Jeho koncentrácia v zemskej kôre sa odhaduje na 0,2-0,3 ppm (cit.<sup>1</sup>).

Môže sa vyskytovať vo forme anorganických aj organických zlúčenín. V anorganických zlúčeninách sú prevládajúce oxidačné stupne +III a +V. V organických zlúčeninách to môžu byť predovšetkým metylované a fenylované formy<sup>2</sup>.

Do životného prostredia sa dostáva jednak z prírodných zdrojov (vulkanická činnosť, zvetrávanie hornín), ale najmä z priemyselných činností (spalovanie fosílnych palív, ťažba uhlia a nerastných surovin, výroba olova, medi). Koncentrácie antimónu zistené v okolí baní a závodov taviacich olovenu a medenú rudu sú niekoľkonásobne vyššie ako na územiacach, kde nedošlo k výraznému zásahu ľudskej činnosti do životného prostredia<sup>1</sup>.

Z priemyselných činností sa ročne uvolní  $3,8 \cdot 10^{10}$  g antimónu<sup>3</sup>.

Pomerne nedávno sa zistilo, že zlúčenina antimónu HPA23 (diantimoničano-pentawolframanamonný) inhibuje reverznú transkriptázu u pacientov chorých na AIDS<sup>4</sup> a napomáha pri zvýšení krvných lymfocytov. Organoantimónové farmaceutiká sa používajú napríklad pri liečení syfilisu a mnohých tropických parazitických chorob<sup>2</sup>. Sírne koloidy technécia a antimónu našli využitie pri detekcii lymfatických obsahov u pacientov so zhoubnými melanómami<sup>5</sup>. Diantimoničnanové komplexy sa rozsiahlo používať v elektrónovej mikroskopii pre lokalizáciu vápnika vo vnútri buniek<sup>6</sup>.

Ďalšie organické zlúčeniny antimónu možno použiť ako baktericídy alebo fungicídy<sup>7</sup>.

Ako vidieť, je to prvok, ktorý našiel značné využitie. treba si však uvedomiť, že všetky uvedené činnosti sú zdrojom antimónu, ktorý sa dostáva do životného prostredia, a tým aj do potravinového reťazca, čo môže mať dopad na ľudské zdravie. Toxicita antimónu závisí od chemických foriem a oxidačného stavu, v ktorom sa antimon nachádza. Sb (III) je toxickejší ako Sb (V) a metylované formy antimónu sú menej toxické ako anorganické soli<sup>8</sup>.

Vdychovanie antimónu a jeho zlúčenín má nepriaznivý vplyv predovšetkým na pľúca, pečeň a obličky<sup>9</sup>. Ďalším orgánom, ktorý je vystavený toxicite antimónu je srdce<sup>10</sup>. SbH<sub>3</sub> nepriaznivo pôsobí na nervový systém a erytrocyty<sup>1</sup>.

Opísat vplyv antimónu a jeho zlúčenín na zdravie ľ科veka je niekedy veľmi obtiažne, pretože sa často vyskytuje spolu s ďalšími toxickými prvkami ako sú olovo, arzén alebo ortut<sup>11</sup>.

Pre stanovenie antimónu možno použiť rôzne analytické metódy: neutrónovú aktivačnú analýzu (NAA)<sup>11</sup>, anodickú stripping voltampérometriu (ASV)<sup>12</sup>, anodickú stripping potenciometriu (ASP)<sup>13</sup>, diferenčné pulzné voltampérometriu (DPV)<sup>14</sup>, hmotnosťné spektrometriu s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS)<sup>15-19</sup>, atómovú emisnú spektrometriu s indukčne viazanou plazmou (ICP-AES)<sup>20,21</sup>, atómovú emisnú spektrometriu s mikrovlnne viazanou plazmou (MIP-AES)<sup>22</sup>, atómovú fluorescenčnú spektrometriu (AFS)<sup>23</sup> a techniky atómovej absorpcnej spektrometrie (AAS), z ktorých najpoužívanejšími sú technika generovania hydridov (HGAAS) a technika elektrotermickej atomizácie (ETAAS).

## 2. Stanovenie antimónu technikou elektrotermickej atomizácie (ETAAS)

Elektrotermická atomizácia sa najčastejšie uskutočňuje v grafitovej kyticete. K stratám antimónu z grafitovej kyticety môže dôjsť pri relatívne nízkej teplote, ak je antimón prítomný vo forme chloridov. Frech a kol.<sup>24</sup> dokázali teoretickými výpočtami, že Sb za neprítomnosti chloridov môže byť stabilný do 900 °C. Pri použití  $\text{HNO}_3$  ako chemického modifikátora je Sb stabilný do uvedenej teploty<sup>25</sup>. Niektoré ďalšie chemické modifikátory (Pt, Pd a Ir<sup>26</sup>, Ni<sup>27-28</sup> a Cu<sup>28</sup>) stabilizujú Sb do teploty o niekoľko stoviek stupňov vyššej ako  $\text{HNO}_3$ . Voth-Beach a Shrader<sup>29</sup> použili Pd spolu s redukčnými činidlami (kyselinou askorbovou, hydroxylamónium hydrochloridom, citrátom ammónia a zmesou 5 %  $\text{H}_2$  v argóne). Zmes dusičnanu paládnatého a horečnatého patrí k všeobecne používaným chemickým modifikátorom pre mnohé prvky včítane antimonu<sup>30-34</sup>. Maximálna publikovaná teplota termického rozkladu pre Sb za použitia tohto modifikátora je 1300 °C. Glukóza ako chemický modifikátor stabilizuje Sb tiež do 1300 °C (cit.<sup>35</sup>). Constantini a kol.<sup>36</sup> opísali použitie Ni ako chemického modifikátora pre stanovenie Sb v moči. Ward a kol.<sup>37</sup> využili stabilizujúci efekt kyseliny glukónovej a vínej pri stanovení Sb v krvi. Thomassen a kol.<sup>38</sup> testovali 13 rôznych chemických modifikátorov. Zmesný modifikátor obsahujúci Pd, Pt, Rh a Ru poskytoval najlepšie výsledky pre termickú stabilizáciu antimónu pri jeho stanovení v krvi a moči, za použitia kyseliny askorbovej ako redukčného činidla. V práci Tsaleva a kol.<sup>39</sup> bola študovaná termická stabilita niektorých prchavých prvkov (medzi nimi aj Sb) v rozkladoch biologických materiálov, rozpustených vlasoch a v zriedenom moči za použitia zmesných modifikátorov obsahujúcich paládiu a volfrám.

Vo vzorkách vôd sa antimón často nachádza na nízkych koncentračných úrovniach, a preto je potrebné pred stanovením zaradiť krok spojený s jeho nakoncentrovaním. Je možné použiť kvapalinovú extrakciu (LE), extrakciu tuhou fázou (SPE), spoluzrážanie, flotáciu alebo kvapalinovú chromatografiu (LC) s rôznymi typmi náplní.

Extrakciu tuhou fázou za použitia ditiokarbamátovej polyuretanovej peny použili vo svojej práci Arpadjan a kol.<sup>40</sup> na prekoncentráciu stopových množstiev As, Bi, Hg, Sb, Se a Sn z vodných vzoriek pred ich stanovením ETAAS a ICP-AES. Meranie ETAAS bolo robené po rozpustení sorbovaných analytov v izobutylmetylketóne.

V práci Smichowskiho a kol.<sup>41</sup> bola opísaná metóda

pre nakoncentrovanie antimónu z pitnej a morskej vody na kolóne obsahujúcej aktivovaný  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Výťažnosť pri nekontrolovanom pH bola 80 %. Ako eluent bola použitá 4 M-HCl. Prekoncentračný faktor bol 400.

Sella a kol.<sup>42</sup> použili ako prekoncentračnú techniku zrážanie s  $\text{Fe(OH)}_3$  pre stanovenie As, Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb a Tl v morskej vode. Uvedená technika ponúka rýchlu separáciu a prekoncentráciu pred stanovením ETAAS.

Flotáciu pre odseparovanie a nakoncentrovanie antimónu použili vo svojej práci Nakashima a kol.<sup>43</sup>

Extrakčnú prekoncentráciu so zmesou hexénu a toluénu pre rozklady geologických vzoriek použili Torgov a kol.<sup>44</sup>

Kildahl a Lund<sup>45</sup> stanovovali Sb a As vo víne. Víno bolo analyzované priamo aj po rozklade so zmesou  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Boli použité dva rozkladné postupy bez strát analytu.

Biologická matrica predstavuje komplexnú matricu, z ktorej je potrebné častokrát antimón izolovať. Smith a kol.<sup>46</sup> opísali citlivú metodu pre izoláciu antimónu z moču za použitia kvapalinovej extrakcie. Vzorky moču po pridaní kyseliny chlorovodíkovej boli zahriate pre zredukovanie Sb (V) na Sb (III). Prítomný antimón vytvoril chelát s ammónium N-nitrozofenylhydroxylamínom (Kupfferon) a ten bol extraovaný do izobutylmetylketónu. Organická vrstva bola analyzovaná ETAAS.

Pre separáciu antimónu z biologických vzoriek použil Abbasi<sup>47</sup> extrakciu s kyselinou N-P-metox-fenyl-2-furylakrylhydroxámovou.

Pre stanovenie celkovej koncentrácie Sb v rastlinnom materiále použili Koch a kol.<sup>48</sup> zo optimalizovanú ETAAS. Výsledky boli v zhode s výsledkami získanými NAA a ICP-MS.

Dávkovanie suspenzie tuhej vzorky do elektrotermickej atomizátora (SL-ETAAS) použili pre stanovenie Sb v pódach a sedimentech García a kol.<sup>112</sup> a de la Calle-Guntinas a kol.<sup>60</sup>.

## 3. Stanovenie antimónu technikou generovania hydridov (HGAAS)

Od uvedenia techniky generovania hydridov Holakom<sup>49</sup> v roku 1969 bola táto technika študovaná mnohými autormi.

HGAAS sa vyznačuje pomerne vysokou citlivosťou a jednoduchou inštrumentáciou. Je založená na tvorbe kovalentného hydridu, ktorý je z roztoku analyzovanej vzorky vedený do atomizátora. Z mnohých techník je pre generovanie prchavých hydridov najpoužívanejšia redukcia

s  $\text{NaBH}_4$ , ako o tom svedčia prehľadné články Nakaharu<sup>50</sup>, Campbella<sup>51</sup> a Yana a Nia<sup>52</sup>. Hydrid vzniká v zmesi oxysleného roztoku analytu s alkalickým roztokom  $\text{NaBH}_4$ . Pre túto reakciu je však potrebné, aby bol antimón v roztoku v iónovej forme ako Sb (III). Tvorba  $\text{SbH}_3$  z Sb (V) nie je dokonala<sup>53,54</sup>. Pre zredukovanie Sb (V) na Sb (III) sa odporúča KI a L-cystein<sup>55-57</sup>. Štúdium tvorby hydridov Sb, As a Se bolo opísané v práci Narsita a kol.<sup>58</sup> Existujú dva základné spôsoby generovania hydridov<sup>59</sup>:

- I) priamy prenos, pri ktorom je hydrid uvoľnený z kvapalnej fázy a prúdom nosného plynu je vedený priamo do atomizátora. Usporiadanie môže byť kontinuálne prietokové (HG-cont.-AAS)<sup>60</sup>, dávkovanie vzorky do prúdu kyseliny alebo  $\text{NaBH}_4$  (FI-HGAAS)<sup>60</sup>, alebo možno použiť zredukovanie obmedzeného objemu vzorky v dávkovom generátore (HG-batch-AAS)<sup>60</sup>,
- 2) kolekcia, pri ktorom je hydrid zhromaždený v kolektore, ktorý je súčasťou generátora. Prevedenie hydridu do atomizátora prebehne v jednom kroku až po ukončení jeho uvoľnovania z roztoku. Kolekcia môže byť tlaková<sup>61</sup> alebo vymrazovaním<sup>62</sup>.

Pre atomizáciu hydridov možno použiť kremenné trubice, ktoré môžu byť vyhrievané plameňom alebo elektricky, alebo grafitové atomizátory.

Grafitové atomizátory sú používané pre atomizáciu hydridov takmer od uvedenia hydridových techník. Sú tri možnosti ich použitia: *in situ* zachytenie hydridov, ktoré využíva grafitovú kyvetu pre zber hydridu aj pre jeho atomizáciu<sup>63-66</sup>, on-line atomizácia<sup>57-69</sup> a atomizácia z absorpčných roztokov obsahujúcich zachytené hydridy<sup>70</sup>. *In situ* zber a nakoncentrovanie hydridu zlepšuje detekčné limity oproti priamemu zavedeniu hydridu do atomizátora<sup>53</sup>. Použitie grafitovej kyvety pokrytej Pd (cit. 71) alebo upravenej zmesou Pd a Ir (cit. 72), je vhodné pre stanovenie hydridotvorných prvkov na ultrastopových úrovniach.

Problémom v uvedenom systéme ostávajú interferencie kovov skupin VIII.B a I.B periodického systému a vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov<sup>59</sup>. Detailná štúdia interferujúcich procesov pri stanovení As, Sb a Se bola opísaná v práci Walcerza a kol.<sup>73</sup> Štúdium vplyvu kademnatých a zinočnatých solí na stanovenie As, Sb, Bi, Se, Sn, Te a Hg bolo opísané v práci Alexandrova a kol.<sup>74</sup> Interferencie niektorých chemických foriem prvkov v rozličných kyslých prostrediaciach pri stanovení antimónu HGAAS študovali Martinezsoria a kol.<sup>75</sup> Rozdiely boli zistené v prítomnosti Al (III), Cr (VI), Mo (VI), Sn (IV), Ni (II), Co (II), Cu (II) a Bi (III).

Pre jednotlivé prípady je potrebné použiť vhodné maskovacie činidlá, úmerne zvýšiť koncentráciu kyseliny, prípadne separovať antimón od matrice vzorky, čo je časovo náročnejšie, je tu väčšie riziko kontaminácie a viedie to k vyššej cene za analýzu.

K nevhodným uvedenej technike patrí tiež to, že roztok  $\text{NaBH}_4$  je nestály, a preto je potrebné pripravovať denne čerstvé činidlo.

Použitie alternatívnych techník generovania hydridov založených na elektrochemickom produkovaní (EcHG) je opísané iba v nekoľkých publikáciach<sup>77-80</sup>. Lin a kol.<sup>79</sup> poukázali na odstránenie niektorých nevýhod spojených s použitím  $\text{NaBH}_4$ . Prietokový systém navrhnutý Brockmanom a kol.<sup>79</sup> využíval generovanie hydridov na platinovej katóde. Kontinuálny prietokový elektrochemický generovací systém s *in situ* nakoncentrovaním  $\text{SbH}_3$  v grafitovej kyvete pokrytej paládiom bol vypracovaný Dingom a Sturgeonom<sup>81</sup>. Pre generovanie  $\text{SbH}_3$  bola použitá olovená katóda. Sb (III) aj Sb (V) boli rovnomerne premenené na hydridy s  $92 \pm 4\%$  účinnosťou. Uvedený postup bol použitý pri stanovení Sb v riečnej a morskej vode.

Štúdia zameraná na odstránenie antimónu zo znečistenej odpadovej vody bola opísaná v práci Nakamuru a Tokunagu<sup>82</sup>. Pre stanovenie celkového obsahu antimónu vo vodách severného Kyushu (Japonsko) použili HGAAS.

Pre rozklad pôda pre stanovenie Sb a Bi technikou HGAAS použili Asami a kol.<sup>83</sup> extrakciu pod spätým chladícom. K suchej pôde pridali  $6 \text{ mol.l}^{-1}$  HCl a nechali to jemne vrieť 1 hodinu na pieskovom kúpeli. Na redukciu použili KI a kyselinu askorbovú.

Pre rozklad pôda a sedimentov použili de la Calle-Guntinas a kol.<sup>60</sup> rôzne zmesi kyselin:  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ ,  $\text{HF}\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$  a studenú lúčavku kráľovskú.

Optimálne redukčné činidlá pre techniku generovania hydridov a zároveň interferencie pri stanovení Sb v odpadových vodách technikou ETAAS boli opísané Pohlom a kol.<sup>84</sup>

Pre stanovenie Sb v pitnej a povrchovej vode použili Sinemus a kol.<sup>85</sup> spojenie kontinuálnej prietokovej techniky generovania hydridov s ETAAS. Uvedená metóda bola použitá pre zistenie obsahu Sb v povrchovej vode z jazera, z hĺbky 60 m a v pitnej vode.

Walcerz a kol.<sup>86</sup> opísali metodu pre stanovenie Sb a As na ppb úrovniach použitím kontinuálneho prietokového systému generovania hydridov vo vnútri grafitovej kyvety. V práci je rozdiskutovaný vplyv kvality povrchu grafitu, jeho modifikácia s paládiovým pokrytím a spôsob zavedenia hydridu do kyvety na analytický signál.

Prie stanovenie Sb vo víne použili Wifladt a kol.<sup>87</sup> tiež techniku ETAAS s generovaním hydridu a zberom priamo v grafitovej kyticete. Na zredukovanie Sb (V) na Sb (III) bola pridaná tiomočovina. Hydrid bol tvorený priamo zo zriedeneho vína.

Kontinuálna prieskumová technika generovania hydridov a *in situ* nakoncentrovanie hydridov arzénu, antimónu a bismutu v ETAAS bolo využité v práci Hauga a Liaoa<sup>88</sup>. Vo svojej práci použili kyticety pokryté zirkónom, irídiumom a irídiumom/horčíkom. Vzhľadom na stabilitu signálu a reprodukovateľnosť, boli lepšie výsledky získané na zirkóniom pokrytých kyticetách.

#### 4. Špeciácia antimónu

Poznatky o rôznej miere toxicitých účinkov a o kvalitatívne rozdielnych vplyvoch jednotlivých zlúčenín ťažkých kovov a metaloidov na živé organizmy viedli k snahám o analytické rozlíšenie (špeciáciu) rôznych foriem väzb prvkov v environmentálnych vzorkách.

Rozlíšenie jednotlivých foriem antimónu je veľmi dôležité, pretože Sb (III) je toxickejší ako Sb (V) a metylované formy antimónu sú menej toxické ako anorganické soli<sup>8</sup>.

Väčšina publikovaných prác je venovaná špeciácii antimónu vo vodách. Prírodné vody obsahujú: Sb (III), Sb (V),  $\text{CH}_3\text{SbO(OH)}_2$  [dihydroxy(oxo)metylantimón] a  $(\text{CH}_3)_2\text{Sb(OH)}$  [hydroxy(oxo)dimetylantimón] (cit.<sup>53</sup>).

Stanovenie Sb (III) vo vodách je často sprevádzané interferenciami spôsobenými Sb (V), ktoré začínajú byť významné pri pomere Sb (V)/Sb (III) 4:1. Vo väčšine prírodných vod je tento pomer 100 a viac<sup>53</sup>.

Selektívna tvorba hydridov antimónu pri kontrolovanom pH patrí k najpoužívanejším metódam pre špeciáciu Sb (III) a Sb (V). Možno pracovať pri pH  $\geq 2$  v prostredí kyseliny citrónovej<sup>62,89</sup> pri pH  $\geq 4$  v prostredí kyseliny vínnej<sup>89</sup>, pri neutrálnom pH (cit.<sup>53</sup>) alebo pri pH 8 v prostredí boritanového tlmivého roztoku<sup>90</sup>.

Campbell a Howard<sup>91</sup> potlačili signál Sb (V) tvorbou hydridu pri pH 5 v prostredí octanového tlmivého roztoku a de la Calle-Guntinas a kol.<sup>92</sup> kvantitatívne potlačili signál Sb (V) upravením pH na 1,5–2 v prostredí kyseliny fosforečnej.

Mohammed a kol.<sup>93</sup> poukázali na to, že špeciácia s kyselinou citrónovou a kyselinou octovou nezávisí od pH (je to len sekundárny efekt), ale od formovania komplexu s Sb (V).

Zoznam komplexotvorných činidiel bol rozšírený de la Calle-Guntinasom a kol.<sup>94</sup> o ďalšie  $\alpha$ -hydroxykyseliny.

Kvapalinová extrakcia komplexov antimónu bola použitá v špeciačných návrhoch Suna a kol.<sup>95</sup> a Abassiho<sup>47</sup>. Najrozšírenejšie používaný systém zahŕňa tvorbu komplexu s ammónium pyrrolidinditiokarbamatom<sup>96-99</sup>.

Barve a kol.<sup>100</sup> opísali separáciu Bi (III) od Pb, Sb, Au a Te a Sb (III) od Cu, Bi a Pb z roztokov halogenidov do tris(2-etylhexyl)fosfátu (TEHP) rozpusteného v toluéne alebo xyléne.

Selektívnu extrakciu Sb (III) s kyselinou mliečnou a mäslachitovou zeleňou pred stanovením ETAAS použili vo svojej práci de la Calle-Guntinas a kol.<sup>60</sup>

Pri použití plynovej chromatografie (GC), je potrebné previesť antimón na prchavé zlúčeniny. Je možné využiť derivatizačné reakcie s Grignardovými činidlami po komplexácii s tropolónom<sup>101</sup> alebo dietylidiokarbamatom sodným<sup>102</sup>.

Talmi a Andren<sup>103</sup> stanovili anorganický antimón ako trifenylistibín za použitia náplňovej kolóny.

De la Calle-Guntinas a Adams<sup>8</sup> použili pre stanovenie Sb (III) kapilárnu plynovú chromatografiu v spojení s HGAAS detekciou. Sb (III) vytvoril komplex s pyrrolidinditiokarbamatom v prostredí octanového tlmivého roztoku pri pH 4,5, ktorý bol extrahovaný do hexánu. Prchavé zlúčeniny Sb boli vytvorené Grignardovou reakciou s fenylmagnézium bromidom. Z optimalizovaná metóda bola použitá na stanovenie Sb (III) v pitnej vode.

Sturgeon a kol.<sup>104</sup> opísali vo svojej práci jednoduchú, rýchlu a kvantitatívnu prekoncentráciu Se (IV), Sb (III) a Sb (V) pred ich stanovením ETAAS. Po vytvorení komplexov Se (IV), Sb (III) a Sb (V) s ammónium pyrrolidinditiokarbamatom nasledovala ich adsorpcia na kolóne obsahujúcej C<sub>18</sub> - silikónový gél.

Gabrosom a kol.<sup>105</sup> bola opísaná metóda pre stanovenie anorganického Sb založená na selektívnej sorpcii Sb (III) a Sb (V) na „Polyorgs 31“ pri kontrolovanom pH. Celkový anorganický Sb (Sb (III) + Sb (V)) bol kvantitatívne sorbovaný pri pH 2 a Sb (III) pri pH 10 na „Polyorgs 31“ obsahujúcom predovšetkým amidoxímy a aminové funkčné skupiny. Po koncentrovaní bol sorbent injektovaný do grafitovej kyticety vo forme suspenzie. Metóda bola použitá na špeciáciu anorganického Sb v pitnej vode a vzorkách snehu.

Sb (III) a Sb (V) boli separované na aniónovo výmennej kolóne<sup>106</sup> za použitia kyseliny ftalovej ako mobilnej fázy. V uvedenej práci boli opísané optimálne podmienky pre HPLC separáciu jednotlivých foriem antimónu a optimálne podmienky pre techniku generovania hydridov pred stanovením AAS. Boli tiež použité spojenia HPLC-ICP-MS a HPLC-HG-ICP-MS. Navrhnuté metódy boli aplikované pre stanovenie Sb (III) a Sb (V) v pitnej a prírodnej vode.

Tabuľka I

Detekčné limity dosiahnuté pri stanovení antimónu technikami metody AAS

Matrica	Technika	Detekčný limit	Lit.	Poznámka
Voda	EcHG-ETAAS	0,02 $\mu\text{g.l}^{-1}$	81	Sb (III) + Sb (V)
	GC-HGAAS	0,26 ng	8	Sb (III)
	FI-HG-ETAAS	46 pg <sup>a</sup>	85	Sb (total) a Sb (rozpr.)
	FI-HGAAS	0,05 $\mu\text{g.l}^{-1}$	55	Sb (III) + Sb (V)
	LC-ETAAS	0,021 $\mu\text{g.l}^{-1}$	113	Sb (III)
	FI-HG-ETAAS	83 pg <sup>a</sup>	111	Sb (III)
	SPE-ETAAS	0,06 $\mu\text{g.l}^{-1}$	40	Sb (III) + Sb (V)
Voda, sneh	LC-ETAAS	0,030 $\mu\text{g.l}^{-1}$	105	Sb (III) pri pH 2
		0,034 $\mu\text{g.l}^{-1}$		Sb (III) pri pH 10
		0,031 $\mu\text{g.l}^{-1}$		Sb (V) pri pH 2
Víno	ETAAS	39 pg <sup>a</sup>	87	Sb (total)
Voda, pôda	ETAAS	0,01 ng	60	Sb (total) a Sb (III) vo vodáčoch,
Sedimenty	FI-HGAAS	0,07 ng		Sb (total) v pôdach a sedimentoch
	HG-(batch)-AAS	2,97 ng		
	HG-(cont.)-AAS	0,21 $\mu\text{g.l}^{-1}$		
Pôda	HGAAS	7 $\mu\text{g.g}^{-1}$	83	Sb (total)
Pôda, sedimenty	SL-ETAAS	0,030 $\mu\text{g.l}^{-1}$	112	Sb (total)
Zlatiny	FI-HG-ETAAS	0,010 $\mu\text{g.l}^{-1}$	88	Sb (total)

<sup>a</sup>Charakteristická hmotnosť; skratky - viď text

Metóda na špeciáciu anorganického antimónu založená na selektívnej retencii Sb (III) a Sb (V) na mikrokolóne obsahujúcej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za použitia komplexného činidla pri kontrolovanom pH je opísaná v práci Smichowskiho a kol.<sup>107</sup> Vplyv pH na retenciu obidvoch druhov bol zisťovaný v piatich prostrediaciach: voda, kyselina citrónová, kyselina vinna, kyselina fosforečná a kyselina chlorovodíková. Výsledky poukazujú na to, že Sb (III) a Sb (V) môžu byť kvantitatívne separované v prostredí kyseliny fosforečnej. Od pH 9,5 je retencia Sb (V) zanedbatelná (menej ako 1 %), zadal' čo Sb (III) je selektívne zadržaný a následne eluovaný. Pri pH 7,5 sú zadržané obidva druhy. Metóda bola úspešne použitá pri špeciácii Sb v morskej vode.

V práci de la Calle-Guntinasa a kol.<sup>108</sup> bol Sb (III) selektívne zadržaný na kolóne obsahujúcej fruktózu-6-fosfát-kinázú zakotvenú na kontrolovanom pôrovanom skle a eluovaný 3 % (v/v) roztokom kyseliny mliečnej. Po elučnom kroku bol Sb (III) stanovený ETAAS. Výťažnosť Sb (III) v deionizovanej, pitnej a morskej vode dosiahli hodnoty okolo  $75 \pm 5$  % bez potreby kontrolovať pH a teplotu. Imobilizovaný enzym si zachováva svoju aktivitu prinajmenšom pre 200 elučných cyklov.

Yu a kol.<sup>109</sup> stanovovali As, Sb, Se a Te v rôznych oxidačných stupňoch vo vode technikou HGAAS po ich zachytení a nakoncentrovaní na tiolovej bavline.

V práci Rondona a kol.<sup>110</sup> bol stanovený antimón voxiadačnom stupni +III a +V v tkanive pečene. Sb (III) bol stanovený v prostredí 1 mol.l<sup>-1</sup> kyseliny octovej. Celkový Sb bol stanovený po úprave vzorky s 0,5 mol.l<sup>-1</sup> kyselinou sírovou a 10 % (m/v) jodidom draselným. Ku kvantitatívnemu uvolneniu antimónu zo vzoriek bol použitý rozklad s mikrovlnovým ohrevom. Množstvo Sb (V) bolo vypočítané z rozdielu stanovení.

Detekčné limity dosiahnuté pri stanovení antimónu technikami metódy AAS sú uvedené v tabuľke I.

M. Závadská a I. Farkašovská sú riešiteľkami projektu č. UK/3841/98: „Stanovenie a špeciácia antimónu vo vzorkách pôd metódou AAS s elektrotermickou atomizáciou“, v rámci ktorého bol vypracovaný aj tento prehľadný článok.

## LITERATÚRA

- Flower B. A., Goering P. L., v knihe: *Metals and Their*

- Compounds in the Environment* (Merian E., ed.). VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.
2. Jones K. C., Lepp N. W., Obbard J. P., v knihe: *Heavy Metals in Soil* (Alloway B. J., ed.). Blackie & Son, London 1990.
  3. Dupuis R. D.: *Science* 226, 623 (1984).
  4. Buimovici-Klein E., Ong K. R., Lange M., England A., McKinley G. F., Reddy M., Grieco M. H., Cooper L. Z.: *AIDS Res.* 2, 279 (1986).
  5. Doss L. L., Padilla R. S., Hladik W. B.: *J. Dermatol. Surg. Oncol.* 12, 1280(1986).
  6. Norhover A. M.: *J. Histochem.* 17, 443(1985).
  7. Wieber M., v knihe: *Handbook of Inorganic Chemistry* (Gmelin, ed.). Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1981/82.
  8. de la Calle-Guntinas M. B., Adams F. C: *J. Chromatography A* 764, 169(1997).
  9. Brune D., Nordberg G., Wester P. O.: *Sci. Total Environ.* 16, 13(1980).
  10. Brieger H.: *Ind. Med. Surg.* 23, 521 (1954).
  11. Sun Y. C, Yang J. Y., Lin Y. F., Yang M. H., Alfassi Z. B.: *Anal. Chim. Acta* 276, 33 (1993).
  12. Svintsova L. D., Kaplin A. A., Rubinskaya T. B., Mordvinova N. N.: *Zh. Anal. Khim.* 46, 156 (1991).
  13. Adelaju S. B., Young T. M.: *Anal. Chim. Acta* 302, 225(1995).
  14. Rúriková D., Počuchová M.: *Chem. Papers* 51, 15 (1997).
  15. Dezateux C., Delves H. T., Stocks J., Wade A., Pilgrim L., Costeloe K.: *Arch. Dis. Child.* 76, 432 (1997).
  16. Delves H. T., Sienawska C. E., Fell G. S., Lyon T. D. B., Dezateux C., Cullen A., Variend S., Bonham J. R., Chantler S. M.: *Analyst* 122, 1323 (1997).
  17. Schramel P., Wendler I., Angerer J.: *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 69, 219 (1997).
  18. Santosa S. J., Mokuda H., Tanaka S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 409 (1997).
  19. Bowman J., Fairman B., Catterick T.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 313(1997).
  20. Risnes A., Lund W.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 943 (1996).
  21. Anderson K. A., Isaacs B.: *J. AOAC Int.* 77, 1562 (1994).
  22. Bulska E., Tschopel P., Broekaert J. A. C., Tolg G.: *Anal. Chim. Acta* 277, 171 (1993).
  23. Liang Z. W., Lonardo R. F., Michel R. G.: *Spectrochim. Acta, Part B* 48, 7(1993).
  24. Frech W., Lungberg E., Cedergren A.: *Proc. Anal. At. Spectrosc.* 8, 257(1985).
  25. Niskavaara H., Virtasalo J., Lajunen L. H. J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 40, 1219 (1985).
  26. Shan X., Ni Z.: *Acta Chim. Sin.* 39, 575 (1981).
  27. Haynes B. W.: *At. Absorpt. Newslett.* 17, 49 (1978).
  28. Sun H., Shan X., Ni Z.: *Talanta* 29, 589 (1982).
  29. Voth-Beach L. M., Shrader D. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 2, 45 (1987).
  30. Schlemmer G., Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 41, 1157(1986).
  31. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 93 (1988).
  32. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 695(1988).
  33. Shan X., Ni Z., Zhang L.: *Talanta* 31, 150 (1984).
  34. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 1257(1992).
  35. Perezcorona M. T., de la Calle-Guntinas M. B., Madrid Y., Cámaras C: *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 321(1995).
  36. Constantini S., Giordano R., Rizzica M., Benedetti F.: *Analyst* 110, 1355(1985).
  37. Ward R. J., Black C. D., Watson G. J.: *Clin. Chim. Acta* 99, 143(1979).
  38. Dahl K., Thomassen Y., Martinsen I., Radziuk B., Salbu B.: *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 1 (1994).
  39. Tsalev D. L., Slaveykova V. I., Georgieva R. B.: *Anal. Lett.* 29, 73(1996).
  40. Arpadjan S., Vuchkova L., Kostadinova E.: *Analyst* 722, 243 (1997).
  41. Smichowski P., de la Calle-Guntinas M. B., Cámaras C: *Fresenius J. Anal. Chem.* 348, 380 (1994).
  42. Sella S., Sturgeon R. E., Willie S. N., Campos R. C: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 1281 (1997).
  43. Nakashima S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 291 (1981).
  44. Torgov V. G., Vall G. A., Demidova M. G., Yatsenko V. T.: *Chem. Geol.* 124, 101 (1995).
  45. Kildahl B. T., Lund W.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 345, 93(1996).
  46. Smith M. M., White M. A., Wilson H. K.: *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 349(1995).
  47. Abbasi S. A.: *Anal. Lett.* 22, 237 (1989).
  48. Koch I., Harrington C. F., Reimer K. J., Cullen W. R.: *Talanta* 44, 771 (1997).
  49. Holak W.: *Anal. Chem.* 41, 1712 (1969).
  50. Nakahara T.: *Prog. Anal. At. Spectrosc.* 6, 163 (1983).
  51. Campbell A. D.: *Pure Appl. Chem.* 64, 227 (1992).
  52. Yan X. P., Ni Z. M.: *Anal. Chim. Acta* 297, 89 (1994).
  53. Andreae M. O., Asmodee J. F., Foster P., Van'tdack L.: *Anal. Chem.* 53, 1766(1981).
  54. Sturgeon R. E., Willie S. N.: Berman S. S.: *Anal. Chem.* 57, 2311 (1985).

55. Welz B., Sucmanová ML: *Analyst* **118**, 1417 (1993).
56. Chen H. W., Brindle I. D., Zheng S. G.: *Analyst* **77**, 1603(1992).
57. Welz B., Sucmanová M.: *Analyst* **118**, 1425 (1993).
58. Narsito, Agterdenbos J., Santosa S. J.: *Anal. Chim. Acta* **237**, 189(1990).
59. Dědina J., Fara M., Kolíhová D., Korečková J., Musil J., Plško E., Sychra V.: *Vybrané metody analytické spektrometrie*. Československá spektroskopická společnost, Praha 1987.
60. de la Calle-Guntinas M. B., Madrid Y., Cámara C: *Mikrochim. Acta* **709**, 149 (1992).
61. Zhang B. G., Wang Y., Wang X. S., Chen. X. L., Feng J. X.: *Talanta* **42**, 1095(1995).
62. Apte S. C, Howard A. G.: *J. Anal. At. Spectrom.* **1**, 221 (1986).
63. Dědina J.: *Prog. Anal. Spectrosc.* **11**, 251 (1988).
64. Cross J. B.: *Anal. Chem.* **57**, 2033 (1979).
65. Branch Ch. H., Hutchinson D.: *Analyst* **110**, 163 (1985).
66. Sturgeon R. E., Willie S. N., Sproule G. I., Berman S. S.: *J. Anal. At. Spectrom.* **2**, 719 (1987).
67. Dittrich K., Mandry R.: *Analyst* **111**, 269 (1986).
68. Dittrich K., Mandry R.: *Analyst* **777**, 1277 (1986).
69. Sperling M., Yin X., Welz B.: *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 295(1991).
70. Fišera M., Hladký Z., Ríšová J.: *Chem. Papers* **50**, 8 (1996).
71. Sturgeon R. E., Willie S. N., Sproule G. I., Robinson P. T., Berman S. S.: *Spectrochim. Acta, Part B* **44**, 667 (1989).
72. Shutler I. L., Fennerstein M., Schlemmer G.: *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 1299(1992).
73. Walcerz M., Bulska E., Hulanicki A.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **346**, 622 (1993).
74. Alexandrov S., Gafur I., Mandjukov P., Nedeltchev O.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **347**, 303 (1993).
75. Martineszoria M. T., Asensio J. S., Bernal J. G.: *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 975 (1995).
76. Bye R.: *Talanta* **37**, 1029(1990).
77. Rigin V. I., Verkhoturov G. H.: *Zh. Anal. Khim.* **32**, 1965(1977).
78. Rigin V. I.: *Zh. Anal. Khim.* **34**, 1569 (1979).
79. Lin Y. H., Wang X. R., Yuan D. X., Yang P. Y., Huang B. L., Zhuang Z. X.: *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 287 (1992).
80. Brockman A., Nonn C., Gollock A.: *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 397(1993).
81. Ding W. W., Sturgeon R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* **77**, 225 (1996).
82. Nakamura Y., Tokunaga T.: *Water Sci. Technol.* **34**, 133(1996).
83. Asami T., Kubota M., Saito S.: *Water Air Soil. Pollut.* **62**, 349(1992).
84. Pohl B., Weichbrodt G., Fraunhofer S.: *GIT Fachz. Lab.* **39**, 1134(1995).
85. Sinemus H. W., Kleiner J., Stabel H. H., Radziuk B.: *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 433 (1992).
86. Walcerz M., Gabros S., Bulska E., Hulanicki A.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **350**, 662 (1994).
87. Wifladt A. M., Wibetoe G., Lund W.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **357**, 92 (1997).
88. Haug H. O., Liao Y. P.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **356**, 435(1996).
89. Yamamoto M., Uraka K., Murashige K., Yamamoto Y.: *Spectrochim. Acta, Part B* **36**, 61 (1981).
90. Yamamoto M., Uraka K., Murashige K., Yamamoto Y.: *Anal. Lett.* **14**, 21(1981).
91. Campbell A. T., Howard A. G.: *Anal. Proc.* **26**, 32 (1989).
92. de la Calle-Guntinas M. B., Madrid Y., Cámara C: *Fresenius J. Anal. Chem.* **343**, 597 (1992).
93. Mohammad B., Ure A. M., Reglinski R., Littlejohn D.: *Chem. Speciation Bioavailability* **3**, 117 (1990).
94. de la Calle-Guntinas M. B., Torralba R., Madrid Y., Palacios M. A., Bonilla M., Cámara C: *Spectrochim. Acta, Part B* **47**, 1165 (1992).
95. Sun H., Shan X., Ni Z.: *Talanta* **29**, 589 (1982).
96. Chung C. H., Iwamoto E., Yamamoto M., Yamamoto Y.: *Spectrochim. Acta, Part B* **39**, 459 (1984).
97. Subramanian K. S., Meranguer J. C: *Anal. Chim. Acta* **124**, 131 (1981).
98. Iwamoto E., Ynoike Y., Yamamoto Y., Hayashi Y.: *Analyst* **111**, 295 (1986).
99. Mok W. M., Wai C. M.: *Anal. Chem.* **59**, 233 (1987).
100. Barve A. D., Desai G. S., Shinde V. M.: *Bull. Chem. Soc.Jpn.* **66**, 1079(1993).
101. Tolosa I., Bayona J. M., Albaiges J., Alencastro L. F., Tarradellas J.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **339**, 646(1991).
102. Dirkx W. M. R., de la Calle-Guntinas M. B., Ceulemans M., Adams F. G: *J. Chromatogr. A* **683**, 51(1994).
103. Talmi Y., Andren A. W.: *Anal. Chem.* **46**, 2122 (1974).
104. Sturgeon R. E., Willie S. N., Berman S. S.: *Anal. Chem.* **57**, 6(1985).
105. Gabros S., Bulska E., Hulanicki A., Schrebinina N. I., Sedykh E. M.: *Anal. Chim. Acta* **342**, 167 (1997).
106. Smichowski P., Madrid Y., de la Calle-Guntinas M. B., Cámara C: *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 815 (1995).
107. Smichowski P., de la Calle-Guntinas M. B., Madrid

- Y., Cobo M. B., Cámera C: Spectrochim. Acta, Part B 49, 1049(1994).

108. de la Calle-Guntinas M. B., Madrid Y., Cámera C: J. Anal. At. Spectrom. 8, 745 (1993).

109. Yu M. Q., Jin Q., Liu G. Q.: Talanta 30, 265 (1983).

110. Rondon C, Burguera J. L., Burguera M., Brunetto M. R., Galignani M., Petit de Pena Y.: Fresenius J. Anal. Chem. 353, 133(1995).

111. Tsalev D. L., D'Ulivo A., Lampugnani L., Di Marco M., Zamboni R: J. Anal. At. Spectrom. 10, 979 (1996).

112. López-García I., Sánchez-Merlos M., Hernández-Córdoba M.: Spectrochim. Acta, Part B 52, 437 (1997).

113. Yan Y. P., Vanmol W., Adams F.: Analyst 121, 1061 (1996).

I. Farkašovská<sup>a</sup>, M. Závadská<sup>b</sup>, and M. Žembe-  
ryová<sup>a</sup> ("Department of Analytical Chemistry, Faculty of

*Science, Comenius University, Bratislava, Institute of Chemistry, Faculty of Science, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic): Determination and Speciation of Antimony in Environmental Samples by AAS Techniques*

Toxicity of antimony depends on the species which is present in the environment, Sb(III) being more toxic than Sb(V), and methylated species of antimony being less toxic than the inorganic salts. Two of the most used AAS techniques for the determination of antimony are electrothermal atomization (ETAAS) and hydride generation technique (HGAAS). For the speciation of antimony a combination of separation techniques with atomic spectrometric techniques is used. In the present article, AAS techniques and their combination with separation techniques for the determination and speciation of antimony in environmental samples are reviewed.