

METÓDY A POSTUPY STANOVENIA ANTIMÓNU AKO ENVIRONMENTÁLNE VÝZNAMNÉHO ANALYTU

ZUZANA CHOMISTEKOVÁ^a, EVA CULKOVÁ^a,
RENATA BELLOVÁ^a, DANICA
MELICHERČIKOVÁ^a, JAROSLAV DURDIAK^a,
ERNEST BEINROHR^{b,c}, MIROSLAV RIEVAJ^a
a PETER TOMČÍK^a

^a Katedra chémie a fyziky, Pedagogická fakulta, Katolícka univerzita v Ružomberku, Hrabovská cesta 1, 034 01 Ružomberok, ^b Oddelenie analytickej chémie, Ústav analytickej chémie, Fakulta chemického potravinárskej technológie, Slovenská Technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, ^c Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava, Slovenská republika
peter.tomcik@ku.sk

Došlo 9.11.15, prijaté 10.12.15.

Kľúčové slová: antimón, elektroanalýza, spektrometria, chromatografia, životné prostredie

Obsah

1. Úvod
2. Všeobecné vlastnosti, výskyt a význam antimónu
3. Analytické metódy na stanovenie antimónu
 - 3.1. Optické metódy
 - 3.2. Separčné metódy
 - 3.3. Elektroanalytické metódy
4. Záver

1. Úvod

Antimón sa nachádza v medených, strieborných a olovených rudách. Jeho koncentrácia v zemskej kôre je 0,2–0,3 mg kg⁻¹. V minulosti bol jeho dopad na životné prostredie výrazne podceňovaný, ale environmentálne obavy z antimónu výrazne vzrástli, keďže priemyselné emisie majú za následok jeho zvyšujúcu sa koncentráciu v životnom prostredí. Antimón sa využíva ako katalyzátor pri výrobe polyetyléntereftalátu, v polovodičoch, infračervených detektoroch a diódach. Sb₂O₃ sa používa pri protipožiarnej úprave materiálov, pri výrobe skla, keramických emailov, pigmentov, ako lubrikant v brzdových doštičkách, ako zložka liečiv proti tropickým ochoreniam^{1,2}.

Antimón, ktorý sa dostáva do vodného prostredia v dôsledku zvetrávania pôdy a prostredníctvom odpado-

vých vôd z ťažby a tavenia, môže sa akumulovať v biologických matriciach. Toxicita a jeho fyziologické účinky sú závislé od chemických foriem a oxidačného čísla, v ktorom sa antimón nachádza. Toxickejšie sú antimonitné zlúčeniny Sb(III) v porovnaní s antimonitnými zlúčeninami Sb(V). Organické formy antimónu sú menej toxické v porovnaní s anorganickými soľami³.

Inhalácia zlúčenín antimónu má nepriaznivý vplyv predovšetkým na pľúca, pečeň a obličky, môže viesť k pneumokonióze, fibróze kostnej drene a k vytvoreniu karcinómov. Zlúčeniny antimónu majú veľmi škodlivý vplyv aj na tehotenstvo, čo môže viesť k potratom, prípadne k strate plodnosti. Nakoľko SbH₃ negatívne pôsobí na nervový systém a erytrocyty, tak Americká agentúra na ochranu životného prostredia (EPA) a nemecká výskumná komunita zaradili antimón a jeho zlúčeniny do zoznamu prioritných látok znečisťujúcich životné prostredie⁴.

Úlohou tohto referátu je podať informácie o antimóne a jeho formách, ako aj poukázať na najnovší vývoj metód pre jeho stanovenie.

2. Všeobecné vlastnosti, výskyt a význam antimónu

Antimón je striebrolesklý kovový až polokovový prvok, známy už od staroveku, tvoriaci zlúčeniny s oxidačným číslom –III, +III, +IV, +V. Ložiská jeho nerastov sú súčasťou bežných geologických ložísk rúd, s prevahou svetových zásob na území Číny.

Elementárny antimón sa vyskytuje v niekoľkých alotropických modifikáciách: modro-biely kovový antimón a nekovové formy žltého a čierneho antimónu. Kovový antimón je na vzduchu za normálnych podmienok neobmedzene stály a pri zvýšenej teplote reaguje s kyslíkom za vzniku oxidu antimonitného Sb₂O₃. Žltý antimón možno získať zavádzaním kyslíka do kvapalného SbH₃ pri –90 °C, pričom nad –80 °C černie a prechádza na modifikáciu čierneho antimónu, ktorý pri obyčajnej teplote se vzduchom oxiduje a môže sa dokonca vznietiť^{5,6}.

Obsah Sb v neznečistených sladkých vodách sa pohybuje v rozpätí ng l⁻¹ – µg l⁻¹, ale výnimkou sú oblasti s výskytom rúd Sb a termálnych vôd (obsah Sb ≥ 1 g l⁻¹). V povrchových vrstvách oceánov sú obsahy Sb nízke (cca 200 ng l⁻¹) a v priebehu oceánskej cirkulácie nedochádza k jeho hromadeniu. Koncentrácie Sb v neznečistených pôdach a pravdepodobne aj sedimentoch sa vyskytujú na úrovni µg g⁻¹. Väčšina publikovaných údajov sa však týka znečistených systémov. V atmosfére sa Sb viaže na povrchu aerosólov (pod 2,5 µm) a jeho hladina sa pohybuje v rozmedzí pg m⁻³ až ng m⁻³. Väčšina Sb emitovaného do ovzdušia končí v pôdach, kde sa naviaže na častice obsa-

hujúce Al, Fe a Mn. V morských aerosóloch sú obsahy Sb nižšie ako $0,1 \text{ ng m}^{-3}$, ale pri priemyselných oblastiach stúpajú na úroveň niekoľko ng m^{-3} (obsahy v pevninskom a morskom ovzduší sú $0,2 \text{ ng m}^{-3}$ a $0,45 \text{ pg m}^{-3}$). Pre vodný biotop sú publikované len obsahy Sb v sladkovodných a morských riasach (od $0,1$ do $0,2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). Pre obsahy Sb v pitných vodách je stanovená najvyššia medzná hodnota $5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, pričom obsahy Sb pre znečistenie odpadových vôd nie sú limitované⁷⁻⁹.

Ióny Sb(III) a Sb(V) sú v dôsledku hydrolyzy vo vodných roztokoch pomerne nestabilné s výnimkou kyslého prostredia. V oxidačných podmienkach sa v roztokoch vyskytuje zvyčajne Sb(V). Oxidy Sb_2O_5 a Sb_2O_3 sú vo vode rozpustné veľmi ťažko. Rozpusťnosť Sb_2O_3 nezávisí od acidity prostredia, čo naznačuje tvorbu nedisociovej zlúčeniny $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Sb(III) je v kyslom prostredí prítomný ako SbO^+ (alebo $\text{Sb}(\text{OH})^{2+}$), v zásaditom prostredí ako $\text{Sb}(\text{OH})^{4-}$, alebo SbO^{2-} . Voľný ión Sb^{3+} je v roztoku stabilný iba vo veľmi kyslom prostredí. SbCl_3 sa rozpúšťa v koncentrovanej HCl. Zlúčeniny Sb(III) sú ďalej rozpustné v zásaditých roztokoch sulfidov (tvorba antimonitanov). V neprítomnosti kyslíka a za prítomnosti síry tvorí antimón nerozpustný stibnit (Sb_2S_3) a rozpustný SbS_2^{2-} v závislosti od hodnoty pH. Študovala sa komplexotvornosť Sb(III) s veľkým množstvom ligandov, ako napríklad s -SH, aj s -COOH. Afinita Sb k zlúčeninám obsahujúcim tiolovú skupinu vysvetľuje toxicitu anorganických zlúčenín antimónu (väzba na enzýmy obsahujúce -SH skupinu)¹⁰.

3. Analytické metódy na stanovenie antimónu

Rôzne formy antimónu sa v dnešnej dobe stávajú objektom záujmu mnohých analytických chemikov, nakoľko majú nepriaznivé vplyvy na zdravie človeka a životné prostredie. Miesta ich výskytu a použitia vymedzujú charakter vzoriek pre chemickú analýzu. Kontrola a monitoring Sb v životnom prostredí a biologických vzorkách sú dôležité aj v súčasnosti, pretože sa zvyšujú nároky na kvalitu života. V posledných rokoch bolo publikovaných množstvo experimentálnych štúdií zaoberajúcich sa stanovením antimónu. Najčastejšie analytické metódy na stanovenie Sb sú atómová absorpčná spektrometria (AAS)¹¹, optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES)¹², atómová fluorescenčná spektrometria (AFS)¹³ a hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS)¹⁴.

Znalosť anorganickej špeciácie Sb vo vzorke na stopovej úrovni je významná preto, že fyziologické a toxické účinky Sb závisia od jeho chemickej formy. Z tohto dôvodu je špeciálna analýza v prípade antimónu veľmi dôležitá. Pre špeciáciu vód je potrebná rýchla a spoľahlivá separácia spojená s vyhovujúcou detekciou. Vzorky by mali byť analyzované čo najskôr po odbere, bez konzervácie, ktorá by mohla narušiť pôvodnú rovnováhu Sb(III) a Sb(V) vo vzorke¹⁵. 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 vôd je tento pomer 100 a viac. Pre stanovenie foriem Sb sa využívajú: koprecipitácia, extrakčné, chromatografické, elektrochemické a kinetické metódy¹⁶. Analyticky najzaujímavejšie je spojenie chromatografickej separácie s prvkovo špecifickou detekciou, ktorá umožňuje stanovenie Sb(III), Sb(V) a jeho organoantimónových foriem¹⁷.

3.1. Optické metódy

Pri stanovení Sb vo vodách sa využíva stabilizácia Sb(III) v roztoku kyselinou citrónovou, mliečnou, mandľovou a vínou. Sb(V) tvorí komplexy s viacsýtnymi alkoholmi, fenolmi a α -hydroxykyselinami. Schopnosť α -hydroxykyselín tvoriť komplexy s Sb(V) sa využíva pri jeho stanovení metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s hydridovou generáciou (HG-AAS)¹⁸.

Zaujímavé riešenie priniesli Lopez Guerrero a spol. pre stanovenie celkového obsahu Sb pomocou techniky atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou založenou na generovaní hydridov spojenou s extrakciou na tuhej fáze (SPE-HG-ETAAS) v morských a riečnych vzorkách vody. Tento systém je založený na prekoncentracii analytu na mikrokolóne naplnenej mezopórnym oxidom kremičitým funkcionalizovaným [1,5-bis(di-2-pyridyl)metylén] tiokarbohydrazidom umiestnenom vo vstrekovacom ventile potrubia. Adsorpčná kapacita živice pre Sb dosiahla $160,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ za optimalizovaných prevádzkových podmienok: vzorkovacia rýchlosť toku $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, rýchlosť prietoku elučného činidla $5,4 \text{ ml min}^{-1}$, elučné činidlo 2,0% tiomočovina v 4,0% kyseline dusičnej. Získala sa lineárna kalibračná krivka v koncentračnom rozmedzí $0,2 \cdot 10^{-9}$ až $20 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$. Medza detekcie (LOD) navrhovanej metódy je $8,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ pre 5,0 ml objemu vzorky s relatívnou smerodajnou odchýlkou (RSD) 0,9 % po dobu 11 opakovaných stanovení na $8,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ Sb (cit.¹⁹).

Na stanovenie Sb(III) a Sb(V) v biologických vzorkách sa využívala extrakcia s využitím teploty zákalu micelárných roztokov (CPE) s plameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou (FAAS). Metóda je založená na tvorbe konkurenčných iónovo-párových komplexov Sb(III) a Sb(V) s bázičkou modrou (VPB⁺) pri pH 10. Po extrakcii s extrakčným činidlom Tritonom X-114 sa fázy separovali centrifugáciou a Sb(III) sa stanovil v povrchovo-aktívnej fáze, pričom Sb(V) ostal vo vodnej fáze. Za optimalizovaných podmienok bol rozsah kalibrácie pre Sb(V) $8 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ s detekčným limitom $2 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$, zatiaľ čo rozsah kalibrácie pre Sb(III) bol $8 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ s LOD $4 \cdot 10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$. RSD sa pohybovala v rozmedzí od 0,24 do 2,35 %. Metóda sa úspešne aplikovala na špeciálne stanovenie antimónu vo vzorkách vody²⁰.

Ďalším zaujímavým prístupom na stanovenie anorganického Sb(III) a Sb(V) je separácia technikou disperznej kvapalinovej extrakcie so stanovením ETAAS metódou. Po extrakcii sa centrifugáciou fázy odseparovali, Sb(III) sa stanovil v organickej fáze a Sb(V) ostal vo vodnej vrstve. Potom sa Sb(V) redukoval tiosíranom sodným na Sb(III)

Tabuľka I
Porovnanie niektorých metód pre stanovenie antimónu

Technika ^a	Úprava vzorky ^b	LOD ^c [nmol l ⁻¹]	LDR ^d [nmol l ⁻¹]	Antimón	Lit.
HG-AFS	On-line SPE uhlíkové nanorúrky	0,017 0,020	0,08–16	Sb(III), Sb(V)	23
ETV-ICP OES	–	0,739	–	Sb(III)	24
ETAAS	SDLPME (BPHA/CHCl ₃)	0,066 0,076	0,08–410	Sb(III), celkový Sb	25
ETAAS	LSME(APDC/xylén)	0,017	0,05–2	celkový Sb	26
TS-FF-AAS	HFLPME (DDTC/ 1-oktanol)	6,5	41–1640	Sb(III)	27
HG-DBD-AFS	–	0,107	–	celkový Sb	28
TXRF	DLLME (APDC/CCl ₄)	0,739	1,6–82	celkový Sb	29
HPLC-HG-AFS	–	0,575 1,067	4,1–1600	Sb(III), Sb(V)	30
HPLC-ICP-MS	–	0,115 0,099	0,16–8,21	Sb(III), Sb(V)	31
HPLC-HG-AAS	–	8,21 16,42	20–820 41–820	Sb(III), Sb(V)	32
IC-HG-AFS	–	0,32 0,49	8,21–41	Sb(III), Sb(V)	33

^a AFS: atómová fluorescenčná spektrometria, DBD: plazma z dielektrického bariérového výboja, ETAAS: elektrotermická atómová absorpčná spektrometria, ETV: elektrotermické odparovanie, HG: hydridová generácia, IC: iónová chromatografia, TS-FF: termosprejová plameňová pec, TXRF: röntgenová fluorescenčná spektrometria úplného odrazu; ^b APDC: amónium pyrolidín ditiokarbamát, BPHA: *N*-benzoyl-*N*-fenyhydroxylamin, DDTC: dietylditiokarbamát sodný, DLLME: disperzná mikroextrakcia kvapalina-kvapalina, HFLPME: mikroextrakcia kvapalnou fázou v dutom vlákne, LSME: semi-mikroextrakcia kvapalnou fázou, SDLPME: mikroextrakcia jednou kvapkou, SPE: extrakcia tuhou fázou; ^c LOD: medza detekcie; ^d LDR: lineárny dynamický rozsah

a stanovil sa celkový obsah. Obsah Sb(V) sa zistil z rozdielu celkového obsahu Sb a obsahu Sb(III) (LOD = $4,1 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ pre Sb(III); RSD jednotlivých stanovení 2,9 až 4,5 %). Touto metódou sa realizovala špeciácia anorganického Sb vo vzorkách morskej vody a balených vôd²¹.

Antimón možno stanoviť aj spektrofotometricky, príkladom je stanovenie Sb(III) vo vzorkách vody. Analytický princíp spočíva v selektívnej reakcii medzi Sb(III) a 3-dichlór-6-(3-karboxy-2-hydroxy-1-naftylazo) chinoxalínu (DCHNAQ) v prítomnosti cetyltrimetylamóniumbromidu (CTAB) a KI pri pH 4,5. Táto metóda má široký koncentračný rozsah $1,6–82,1 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ s LOD $4,7 \cdot 10^{-8}$ mol l⁻¹ a RSD 2,25 % (cit.²²). Ďalšie optické stanovenia antimónu sú zhrnuté v tab. I.

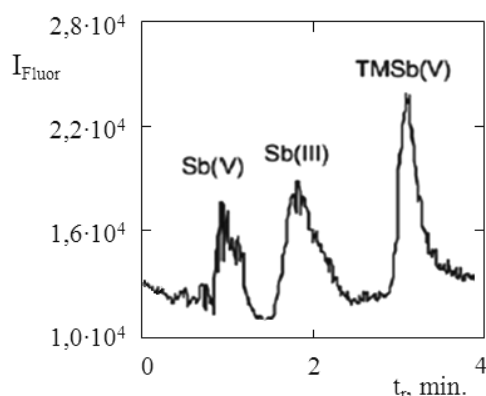
3.2. Separačné metódy

Za posledných 10 rokov boli vyvinuté mnohé metódy pre stanovenie foriem antimónu vo vodných roztokoch na báze HPLC (tab. I). Väčšina z nich sa zamerala na stanovenie anorganických foriem Sb(III) a Sb(V) vo vzorkách podzemnej vody, morskej vody, extraktov zo sedimentov

a pôd za použitia ionexu. S cieľom stanoviť Sb(III) a Sb(V) vo vzorkách rias a morských mäkkýšov bola vyvinutá vysoko účinná kvapalinová chromatografia spojená s atómovou fluorescenčnou spektrometriou, ktorá je založená na generovaní hydridov (HPLC-HG-AFS) (obr. 1). Chromatografická separácia sa vykonala na Hamilton PRP-X100 anexovej kolóne s gradientovým elučným programom a s EDTA ako mobilnou fázou s konštantnou hodnotou pH 4,5. Extrakcia vzoriek prebehla v deionizovanej vode, metanole, $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ EDTA (pH 4,5) a $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ kyseliny citrónovej (pH 2,0), kde výtlačky sa pohybovali v rozmedzí 96–106 %. LOD navrhovanej metódy bol $8 \cdot 10^{-10}$ mol l⁻¹ pre Sb(V) a $4 \cdot 10^{-10}$ mol l⁻¹ pre Sb(III)³⁴.

Pre špeciáciu Sb(III) a Sb(V) v kontaminovaných pôdach sa použila extrakcia a chromatografická separácia po pridaní známeho množstva izotopu ¹²³Sb ku vzorke. Celkový obsah Sb v pôde sa stanovil metódou ICP-MS. Kyselina citrónová ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$; pH 2,08) v ultrazvukovom kúpeli (čas 45 min; 298 K) sa aplikovala na extrakciu Sb(III) a Sb(V).

K separácii týchto dvoch foriem došlo na anexovej kolóne (PRP-X100) v zmesi mobilnej fázy $0,01 \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 1. Chromatogram Sb(V), Sb(III) a trimetylantimónu na Hamilton PRP X-100 (100 mm × 4,6 mm, veľkosť častíc 5 μm) kolóne, mobilná fáza 20·10⁻³ mol l⁻¹ EDTA + 2·10⁻³ mol l⁻¹ hydrogénftalátu draselného (pH 4,7), (prietok 1 ml min⁻¹, injektáž 100 μl)³⁴. Fluoresenčná detekcia

EDTA a 0,001 mol l⁻¹ kyseliny ftalovej s konštantnou hodnotou pH 4,5. Eluent z HPLC sa následne zmiešal s roztokom obohateným o ¹²³Sb, ktorý sa pumpoval peristaltickou pumpou (0,5 ml min⁻¹) do trojcestného ventilu. Separované formy sa transportovali do rozprašovača ICP-MS spektrometra. Určili sa LOD (pre Sb(V) 1,6·10⁻¹⁰ mol l⁻¹ a 5,3·10⁻¹⁰ mol l⁻¹ pre Sb(III)) a RSD metódy (2,7 % pre Sb(V) a 3,2 % pre Sb(III))³⁵.

Metóda na špeciáciu anorganického antimónu založená na selektívnej retencii Sb(III) a Sb(V) na mikrokolóne

obsahujúcej Al₂O₃ pri konštantnom pH s ETAAS detekciou je opísaná v práci Smichowski a spol.³⁶ Vplyv pH na retenciu oboch foriem sa zisťoval v piatich prostrediach: voda, kyselina citrónová, kyselina vínná, kyselina fosforečná a kyselina chlorovodíková, pričom kyselina fosforečná sa zvolila ako najvhodnejšie médium. Celkový Sb sa stanovil pri hodnote pH 7,5, zatiaľ čo samotný Sb(III) pri hodnote pH 9,5 a obsah Sb(V) sa určil z rozdielu koncentrácií. Vyvinutá metóda sa úspešne aplikovala pri špeciácii Sb v morskej vode³⁶.

Pri použití plynovej chromatografie (GC) je potrebné previesť antimón na prchavé zlúčeniny. Možno pri tom využiť derivatizačné reakcie s Grignardovými činidlami po komplexácii s dietylditiokarbamátom sodným³⁷ alebo tropolónom³⁸. De la Calle-Guntinas aplikoval pre stanovenie Sb(III) v pitnej vode kapilárnu plynovú chromatografiu v spojení s HG-AAS detekciou. Sb(III) vytvoril komplex s pyrolidinditiokarbamátom v prostredí octanového tlmivého roztoku pri pH 4,5, ktorý sa extrahoval do hexánu. Prchavé zlúčeniny Sb sa vytvorili Grignardovou reakciou s fenylmagnézium bromidom³⁹.

3.3. Elektroanalytické metódy

Najpoužívanejšou elektroanalytickou technikou na stanovenie antimónu a jeho foriem je diferenčná pulzová anodická rozpúšťacia voltampérometria (DPASV) alebo chronopotenciostatická rozpúšťacia analýza (PSA) (tab. II).

Špeciácia Sb(III) a Sb(V) je možná aj na ortuťovej elektróde vzhľadom k elektroinaktivite Sb(V) na povrchu elektródy vo všetkých, okrem vo vysoko kyslých halogeni-

Tabuľka II

Porovnanie elektroanalytických metód pre stanovenie Sb(III)

Technika ^a	Pracovná elektróda ^b	LOD ^c [nmol l ⁻¹]	LDR ^d [nmol l ⁻¹]	RSD ^e [%]	Lit.
LSAdCSV	HMDE	0,008	0,032–3,2	2,90	40
DPAdCSV	HMDE	0,82	4,1–66	4,60	41
DPAdSV	HMDE	0,04	–	–	42
SWAdCSV	HMDE	0,33	8,2–82	2,00	43
PSA	CNPE	51	82–410	3,02	44
ASP	MFE	7,39	0–2050	3,00	45
SWAdCSV	BiFE	0,49	16–205	3,37	46
CVAdSV	GCE	49	82–2050	–	47
AdASV	CPE	0,008	0,016–4,1	4,70	48

^a Ad: adsorpčná, ASP: anodická stripping potenciometria, ASV: anodická rozpúšťacia voltampérometria, CSV: katodická rozpúšťacia voltampérometria, CV: cyklická voltampérometria, DP: diferenčná pulzová, LSV: voltampérometria s lineárnym premenným potenciálom, PSA: chronopotenciostatická rozpúšťacia analýza, SWV: voltampérometria so štvorcovými vlnami; ^b BiFE: bizmutová filmová elektróda, CNPE: elektróda z pasty z uhlíkových nanorúrok, CPE: uhlíková pastová elektróda, GCE: sklovitá uhlíková elektróda, HMDE: visíaca ortuťová kvapková elektróda, MFE: ortuťová filmová elektróda; ^c LOD: medza detekcie; ^d LDR: lineárny dynamický rozsah; ^e RSD: relatívna smerodajná odchýlka

dových, elektrolytoch. Mnoho elektroanalytických prístupov na báze ortuti pre špeciáciu antimónu zahŕňa stanovenie Sb(III) a celkovú koncentráciu antimónu, z čoho sa potom určí koncentrácia Sb(V). Sb(III) sa redukuje na kov ako v kyslom prostredí (na ortuťovej kvapkovej elektróde v 1 mol l⁻¹ roztoku kyseliny HCl je pozorovaná dobre vyvinutá vlna pri $E_{1/2} = -0,2$ V), tak aj v alkalickom prostredí, v ktorom sa redukovávajú antimonitanové ióny ($E_{1/2} = -1,2$ V). Okrem toho prebieha v alkalickom prostredí aj oxidácia na Sb(V) pri $E_{1/2} = -0,3$ až $-0,5$ V. V silnejších kyselinách (4 mol l⁻¹ a viac) a v prítomnosti vysokej koncentrácie chloridových iónov sa za redukciu Sb(V) na Sb(III) môže následne objaviť redukcia Sb(III) na Sb(0). Tieto redukčné potenciály sa nachádzajú dosť blízko, ale v roztoku kyseliny chloristej sú obe polarografické vlny rozoznateľné^{49,50}.

Stanovenie Sb metódou DPASV možno vykonať po nahromadení na ortuťovej stacionárnej elektróde ako amalgám. Vzhľadom k obmedzenej rozpustnosti Sb v ortuti sa však nezískajú lineárne kalibračné krivky pre vyššie koncentrácie Sb. Okrem toho tvorí antimón intermetalické zlúčeniny napr. s In a Pt, ale napriek tomu je možné Sb stanoviť aj na stacionárnych ortuťových filmových elektródach, kde ortuť je vylúčená na elektróde z platiny, striebra alebo zlata. Najbežnejším prostredím je HCl, pričom optimálna koncentrácia je asi 2 až 4 mol l⁻¹ HCl. Veľká pozornosť bola venovaná stanoveniu antimónu v prítomnosti Cu(II) a Bi(III). V zriedených roztokoch HCl sú píky Sb(III) a Bi(III) lepšie oddelené. Med' vo vysokých koncentráciách ovplyvňuje pík Bi(III), od ktorého však môže byť oddelená udržiavaním potenciálu elektrolýzy (pri $-0,3$ V sa vylučuje len Bi(III), pri $-0,5$ V oba kovy). Vzhľadom k blízkosti potenciálov píkov možno stanoviť Sb(III) v prostredí HCl asi v päťnásobnom Cu(II) nadbytku^{50,51}.

Ortuťové filmové elektródy (MFE) a visiace ortuťové kvapkové elektródy (HMDE) sa použili pre stanovenie antimónu bez ďalšej komplexotvornej látky alebo vo forme komplexov. Príkladom je DPAdSV stanovenie Sb(III) a Sb(V) pomocou HMDE v prítomnosti pyrogallolu v 0,04 mol l⁻¹ Brittonovom-Robinsonovom tlmivom roztoku (pH 2) pri $E_{dep} = -0,36$ V a $t_{dep} = 100$ s. Navrhovaná metóda sa úspešne aplikovala vo vzorkách prírodných vôd, kde LOD dosiahol hodnotu $1 \cdot 10^{-10}$ mol l⁻¹ pre Sb(III) a $9,5 \cdot 10^{-9}$ mol l⁻¹ pre Sb(V) v lineárnom koncentračnom rozsahu $7,8 \cdot 10^{-8}$ až $1,9 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ pre Sb(III) a $9,8 \cdot 10^{-8}$ do $2,4 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ pre Sb(V) s RSD 3,95 % a 3,61 % (cit.⁵²).

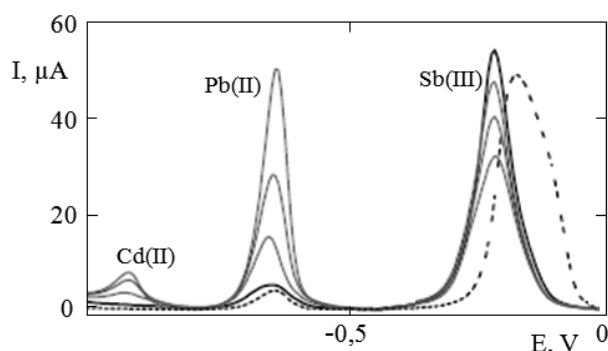
Alternatívou k použitiu ortuti sú elektródy na báze uhlíka, ktoré umožňujú povrch elektródy modifikovať pre širokú paletu systémov s vysokou selektivitou na špecifické analyty. Použili sa rôzne uhlíkové elektródy ako elektróda zo sklovitého uhlíka (GCE), uhlíková pastová elektróda (CPE), elektróda z diamantu dopovaného bórom (BDDE) a elektróda pripravená sieťotlačou (SPE)⁵¹. Prepracovaný prístup pre stanovenie Sb(III) opísal v svojej práci Salimi, kde sa základom stala GCE modifikovaná nanorúrkami (SWCNT) a následne ponorená do $1 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹ vodného roztoku α -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻ na dobu 10 s.

Pripravená elektróda je citlivá na Sb(III) / Sb(V) redoxný pár a dáva charakteristickú reakciu pri potenciáli 0,4 V vs. SCE vo vysoko kyslom prostredí (pH 1). Pomocou DPV sa zistil pre Sb(III) stanovenie LOD $7 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹ s následnou aplikáciou na vzorky pitnej vody s výťažnosťou 98–101 % (cit.⁵³).

Metódou ASV sa Sb(III) stanovil na BDD elektróde modifikovanej filmom Ir₂O₃ (BDD/IrOx). Signál sa pozoroval pri potenciáli -4 mV vs. Ag/AgCl/(3 M KCl) v 0,1 mol l⁻¹ roztoku HCl pri $E_{dep} = -850$ mV a $t_{dep} = 60$ s. LOD dosiahol hodnotu $8 \cdot 10^{-7}$ mol l⁻¹. Študoval sa aj vplyv iónov Cd(II), Pb(II) a As(III), pričom As(III) neovplyvňuje na stanovenie, signál Sb(III) v prítomnosti Cd(II) sa zvýšil o 10 % a v prítomnosti zmesi Cd(II) a Pb(II) sa znížil o 54 % (obr. 2)⁵⁴.

Na stanovenie Sb bolo aplikovaných aj množstvo zlatých alebo zlatom modifikovaných elektród. Všetky tieto systémy sa použili v stripping analýze vrátane DPASV a PSA. Príkladom je aplikovanie GC rotujúcej diskovej elektródy modifikovanej zlatým filmom (pri potenciáli $-0,3$ V na dobu 180 s) na stanovenie Sb v oceli pomocou DPASV. Sb(V) sa chemicky redukoval na Sb(III) pomocou KI pred voltampérometrickým meraním. Interferencie Fe(III) boli eliminované súčasťou redukciou Fe(II) s jodidom a vygenerovaný jód sa redukoval s kyselinou askorbovou. LOD metódy bol $1,6 \cdot 10^{-9}$ mol l⁻¹ v 0,1 mol l⁻¹ HNO₃ a 0,1 mol l⁻¹ H₂SO₄ ako základnom elektrolyte⁵⁵.

Inou používanou metódou pre stanovenie antimónu je potenciometria pomocou iónovo-selektívnej elektródy (ISE). Mostafa a spol. vytvorili dva typy potenciometrických senzorov na báze uhlíkovej pastovej elektródy modifikovanej tetrajodoantimoničnanovým (TIA) aniónom ako antimónovým komponentom s cetylpyridíniom (CP) alebo trifényl-tetrazóliom (TPT) ako kationovým párom⁵⁶. Interferencie mnohých anorganických kationov a aniónov boli zanedbateľné s výnimkou Hg(II), Cd(II) a Bi(III); avšak



Obr. 2. DPAS voltampérogramy $4,27 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ Sb(III) na BDD/IrO_x elektróde v prítomnosti zmesi $1,25 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ Cd(II) a $0,45$ – $2,15 \cdot 10^{-5}$ mol l⁻¹ Pb(II) v 0,1 mol l⁻¹ roztoku HCl (plné čiary) a 0,4 mol l⁻¹ Pb(II) bez prídavku Cd v 0,1 mol l⁻¹ roztoku HCl (prerušovaná čiara). Optimálne hodnoty parametrov: čas depozície 60 s, potenciál depozície $-0,85$ V, polarizačná rýchlosť 10 mV s⁻¹, modulačná amplitúda 25 mV, doba pulzu 0,1 s (cit.⁵⁴)

ich účinok bol eliminovaný použitím EDTA. Hodnoty LOD boli stanovené na $4 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ pre TIA-CP a $5 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ pre TIA-TPT s RSD 2 % pre obe elektródy. Navrhovaná metóda môže detegovať vzorky odpadovej vody a vyvinuté elektródy sa aj použili ako indikačné elektródy pre stanovenie Sb pomocou potenciometrickej titrácie⁵⁶.

Metóda PSA sa použila na stanovenie antimónu vo vzorkách pôdy. Sb sa deponoval v potenciostatickom režime (depozicičný potenciál -1 V, stripping prúd 0,1 mA) na elektróde zo sklovitého uhlíka potiahnutej Nafionom[®] a ortuťovým filmom. Presnosť výsledkov sa potvrdila pomocou techniky ETAAS. Vypočítaný LOD mal hodnotu $4,9 \cdot 10^{-9}$ mol l⁻¹ a signál bol lineárny v koncentračnom rozsahu $8,2 \cdot 10^{-9}$ až $1,6 \cdot 10^{-6}$ mol l⁻¹ pre 4 ml objemu vzorky s RSD 2,9 % v 4 mol l⁻¹ HCl ako základnom elektrolyte⁵⁷.

4. Záver

Predložený referát sa zaoberá všeobecnými vlastnosťami antimónu, ich vplyvom na ľudský organizmus a životné prostredie a analytickými metódami pre stanovenie rôznych foriem antimónu. Antimón a jeho zlúčeniny sú značne toxické, pričom zlúčeniny Sb(III) sú desaťkrát toxiknejšie v porovnaní so zlúčeninami Sb(V). Doteraz bolo publikovaných veľa prác týkajúcich sa stanovenia rôznych foriem antimónu. Najčastejšie sa používajú optické metódy založené na atómovej absorpčnej spektrometrii a atómovej fluorescenčnej spektrometrii. Metódy sú rýchle a vysokoselektívne, ale ich hlavnou nevýhodou je zložitá úprava vzorky pre špeciáciu Sb zvyčajne vo forme extrakčného kroku. Elektroanalytické techniky nevyžadujú žiadnu predúpravu vzorky, a preto sú vďaka vysokej citlivosti, prijateľnej selektivitě a nízkou medzou detekcie, vhodnou alternatívou na stanovenie Sb a jeho foriem v zložkách životného prostredia.

LITERATÚRA

- Mihaltan A. I., Frentiu T., Ponta M., Petreus D., Frentiu M., Darvasi E., Marutoiu C.: *Talanta* 109, 84 (2013).
- Rojas C., Arancibia V., Gómez M., Nagles E.: *Sens. Actuators, B* 185, 560 (2013).
- Hagarová I., Kubová J.: *Chem. Listy* 102, 782 (2008).
- Rúriková D., Dziačková L.: *Chem. Listy* 97, 1017 (2003).
- Gajdoš J.: *Antimón – med' – olovo*. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1961.
- Pierart A., Shahid M., Séjalon-Delmas N., Dumat C.: *J. Hazard. Mater.* 289, 219 (2015).
- Filella M., Belzile N., Lett M.-C.: *Earth-Sci. Rev.* 80, 195 (2007).
- Gómez D. R., Giné M. F., Bellato A. C. S., Smichowski P.: *J. Environ. Monit.* 7, 1162 (2005).
- Filella M., Belzile N., Chen Y.-W.: *Earth-Sci. Rev.* 57, 125 (2002).
- Filella M., Belzile N., Chen Y.-W.: *Earth-Sci. Rev.* 59, 265 (2002).
- de Jesus A., Dessuy M. B., Huber C. S., Zmozinski A. V., Duarte Á. T., Vale M. G., Andrade J. B.: *Microchem. J.* 124, 222 (2016).
- dos Santos É. J., Herrmann A. B., Prado S. K., Fantin E. B., dos Santos V. W., de Oliveira A. V. M., Curtius A. J.: *Microchem. J.* 108, 233 (2013).
- Cava-Montesinos P., Cervera M. L., Pastor A., de la Guardia M.: *Talanta* 60, 787 (2003).
- Maher W., Krikowa F., Ellwood M., Foster S., Jagtap R., Raber G.: *Microchem. J.* 105, 15 (2012).
- Vojteková V., Poperníková Z., Abusenaina A. M. M.: *Chem. Listy* 108, 135 (2014).
- Smichowski P., Madrid Y., Cámara C.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 360, 623 (1998).
- Zheng J., Ohata M., Furuta N.: *Anal. Sci.* 16, 75 (2000).
- Tisarum R., Ren J.-H., Dong X., Chen H., Lessl J. T., Ma L. Q.: *Talanta* 144, 1171 (2015).
- López Guerrero M. M., Siles Cordero M. T., Vereda Alonso E., García de Torres A., Cano Pavón J. M.: *Talanta* 129, 1 (2014).
- Altunay N., Gürkan R.: *Food Chem.* 175, 507 (2015).
- Rivas R. E., Lopez-Garcia I., Hernández-Córdoba M.: *Spectrochim. Acta, Part B* 64, 329 (2009).
- Abdel-Azeem M., Sharjawy E., Amin A. S.: *Anal. Biochem.* 492, 1 (2016).
- Wu H., Wang X., Liu B., Liu Y., Li S., Lu J., Tian J., Zhao W., Yang Z.: *Spectrochim. Acta, Part B* 66, 74 (2011).
- Li Y., Hu B., Jiang Z.: *Anal. Chim. Acta* 576, 207 (2006).
- Fan Z.: *Anal. Chim. Acta* 585, 300 (2007).
- Serafimovska J. M., Arpadjan S., Stafilov T.: *Microchem. J.* 99, 46 (2011).
- Zeng C., Yang F., Zhou N.: *Microchem. J.* 98, 307 (2011).
- Zhu Z., Zhang S., Xue J., Zhang X.: *Spectrochim. Acta, Part B* 61, 916 (2006).
- Marguí E., Sagué M., Queralt I., Hidalgo M.: *Anal. Chim. Acta* 786, 8 (2013).
- De Gregori I., Quiroz W., Pinochet H., Pannier F., Potin-Gautier M.: *J. Chromatogr. A* 1091, 94 (2005).
- Krachler M., Emons H.: *Anal. Chim. Acta* 429, 125 (2001).
- Zhang X., Cornelis R., Mees L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 205 (1998).
- Miravet R., López-Sánchez J. F., Rubio R.: *J. Chromatogr. A* 1052, 121 (2004).
- De Gregori I., Quiroz W., Pinochet H., Pannier F., Potin-Gautier M.: *Talanta* 73, 458 (2007).
- Amereih S., Meisel T., Kahr E., Wegscheider W.: *Anal. Bioanal. Chem.* 383, 1052 (2005).
- Smichowski P., de la Calle M. B., Madrid Y., Cobo M. G., Cámara C.: *Spectrochim. Acta, Part B* 49, 1049 (1994).

37. Dirx W. M. R., de la Calle M. B., Ceulemans M., Adams F. G.: *J. Chromatogr. A* 683, 51 (1994).
38. Tolosa I., Bayona J.M., Albaigés J., Alencastro L. F., Tarradellas J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 339, 646 (1991).
39. Farkašová I., Závadská M., Žemberyová M.: *Chem. Listy* 93, 177 (1999).
40. Zhang X., Ma Ch., Wang L., Zhang J.: *Talanta* 42, 897 (1995).
41. Rúriková D., Počuchová M.: *Chem. Pappers* 51, 15 (1997).
42. Bond A. M., Kratsis S., Newman O. M. G.: *Anal. Chim. Acta* 372, 307 (1998).
43. Rojas C., Arancibia V., Gómez M., Nagles E.: *Electroanalysis* 25, 439 (2013).
44. Santos V. S., Santos W. J. R., Kubota L. T., Tarley C. R. T.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 50, 151 (2009).
45. Adeloju S. B., Young T. M.: *Anal. Chim. Acta* 302, 225 (1995).
46. Su J., Zhong S., Li X., Zou H.: *J. Electrochem. Soc.* 161, H 512 (2014).
47. Shpigun L. K., Lunina V. K.: *J. Anal. Chem.* 58, 983 (2003).
48. Guo H., Li Y., Chen X., Nie L., He N.: *Sensors* 5, 284 (2005).
49. Quentel F., Filella M.: *Anal. Chim. Acta* 452, 237 (2002).
50. Toghill K. E., Lu M., Compton R. G.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 3057 (2011).
51. Domínguez-Renedo O., González M. J. G., Arcos-Martínez M. J.: *Sensors* 9, 219 (2009).
52. González M. J. G., Domínguez-Renedo O., Arcos-Martínez M. J.: *Talanta* 71, 691 (2007).
53. Salimi A., Korani A., Hallaj R., Khoshnavazi R.: *Electroanalysis* 20, 2509 (2008).
54. Dávila M. M., Flores M. S., Elizalde M. P., Mattusch J., Wennrich R.: *ECS Trans.* 3, 1 (2007).
55. Tanaka T., Ishiyama T., Okamoto K.: *Anal. Sci.* 16, 19 (2000).
56. Mostafa G.A.E.: *Talanta* 71, 1449 (2007).
57. Manová A., Štřelec M., Beinrohr E.: *Polish J. Environ. Stud.* 16, 67 (2007).

Z. Chomisteková^a, E. Culková^a, R. Bellová^a, D. Melicherčíková^a, J. Durdiak^a, E. Beinrohr^{b,c}, M. Rievaj^a, and P. Tomčík^a (^a *Department of Chemistry and Physics, Faculty of Education, The Catholic University in Ružomberok*, ^b *Department of Analytical Chemistry, Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava*, ^c *Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of Ss. Cyril and Methodius in Trnava, Slovak Republic*): **Methods and Procedures for the Determination of Antimony as an Environmentally Important Analyte**

This review describes the features, importance and current state of analytical techniques used for the determination of antimony based on separation, optical, static and dynamic electrochemical principles. Antimony is an environmentally important element coming from industrial activities as well as from eroded deposits of metal ores. It may enter food chain and have toxic effects on human; hence its monitoring is necessary today. The most common analytical technique for the detection is atomic absorption spectrometry, which is however quite expensive. Therefore, novel techniques based on electrochemistry are being developed, because they are cheap, fast, and do not involve any complicated sample pretreatments.