

## ANTIMÓN V RÔZNYCH ZLOŽKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

VIERA VOJTEKOVÁ, ZUZANA POPERNÍKOVÁ  
a ASHRAF M. M. ABUSENAINA

*Katedra analytickej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Šrobárova 2, 040 01 Košice  
viera.vojtekova@upjs.sk*

Došlo 2.2.12, prepracované 22.1.13, prijaté 8.3.13.

Kľúčové slová: antimón, antropogénny prírastok, toxicita, stanovenie, špeciácia

### Obsah

1. Úvod
2. Výskyt Sb v životnom prostredí
  - 2.1. Zdroje – prírodné a antropogénne
  - 2.2. Celkové obsahy Sb v rôznych zložkách životného prostredia
  - 2.3. Formy výskytu antimónu a ich chémia v životnom prostredí
    - 2.3.1. Interakcie Sb s ligandmi s nízkou molekulovou hmotnosťou
    - 2.3.2. Interakcie Sb s prírodnou organickou hmotou a tuhou fázou
    - 2.3.3. Rozpustnosť metylovaných špecií antimónu
    - 2.3.4. Kinetické hľadisko
3. Toxikológia a ekotoxikológia
  - 3.1. Toxicita antimónu pre človeka
  - 3.2. Karcinogenita, mutagenita a teratogenita
  - 3.3. Ekotoxicita
4. Stanovenie celkového obsahu a jednotlivých foriem
  - 4.1. Extrakcia tuhou fázou
5. Špeciálna analýza v rôznych zložkách životného prostredia
  - 5.1. Voda
  - 5.2. Pôdy a sedimenty
  - 5.3. Atmosféra – polietavý prach
6. Záver

### 1. Úvod

Antimón na seba výrazne upozornil v polovici deväťdesiatych rokov, v súvislosti so syndrómom náhleho úmrtia novorodencov. Bolo publikovaných mnoho štúdií, no

informácie, ktoré súhrne priniesli, nie sú postačujúce. Experimentálno-publikačný záujem o tento kontaminant pretrváva aj v rámci Chemických listov<sup>1–4</sup>, čo bolo podnetom pre spracovanie tohto príspevku ako súhrnnej informácie o antimóne ako cykľujúcej znečistenine v životnom prostredí, o jeho chémii i možnostiach stanovenia.

Antimón je striebrolesklý polokov patriaci do 15. skupiny Periodickej sústavy prvkov. Existuje v štyroch oxidačných stavoch (–III, 0, III, V), no v životnom prostredí je zastúpený prevažne v dvoch – Sb(III) a Sb(V). Ložiská jeho nerastov (najčastejšie sú antimonit, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; senarmonit, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a valentinit, kde Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kryštalizuje v rombickej sústave)<sup>5</sup> tvoria bežné geologické uloženia rúd, s prevahou svetových zásob na území Číny (4,3 milióna ton, 86 % celosvetovej ťažby). Významným producentom je aj Južná Afrika (5 %), Rusko (3 %) a Bolívia (2 %). Jeho svetová produkcia je približne 200 000 ton ročne<sup>6,7</sup>. Na území Slovenska sa nachádza 9 ložísk rúd antimónu (Malé Karpaty, Nízke Tatry, Spišsko-gemerské Rudohorie), ktoré až do pozastavenia ťažby v roku 1991 patrili k významným zdrojom antimónu v Európe<sup>8</sup>.

Antimón sa využíva ako katalyzátor pri výrobe polyetylentereftalátu, v polovodičoch, infračervených detektoroch a diódach. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa používa pri protipožiarinej úprave materiálov, pri výrobe skla, keramických emailov a pigmentov. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> slúži ako lubrikant v brzdových doštičkách. Za zmienku stojí aj využitie antimónu ako zložky liečiv proti tropickým ochoreniam a v minulosti aj proti syfilisu<sup>6,9</sup>. S rozširovaním použitia Sb súvisí zvyšovanie jeho obsahov v prostredí<sup>10</sup>. Keďže bol pokladaný za málo mobilný, jeho dopad na životné prostredie bol doposiaľ podceňovaný.

### 2. Výskyt Sb v životnom prostredí

#### 2.1. Zdroje – prírodné a antropogénne

Odhady z roku 1989 pripisujú 41 % atmosférických emisií Sb prírodným procesom (polietavý prach, sopečná činnosť, morský aerosól, lesné požiare a biogénne zdroje)<sup>11</sup>. V roku 2005 sa v gravitačnom prašnom spade uvádza približne 50 ton Sb ročne z prírodných a 150 ton ročne z antropogénnych zdrojov<sup>12</sup>. Súčasný odhad hovorí o 10× väčšom celosvetovom antropogénnom prírastku (1600 ton ročne)<sup>13</sup>. Antropogénne zdroje zahŕňajú všetky ľudské aktivity (ťažba; rudné, priemyselné a technologické spracovanie; atď.)<sup>14</sup>. Významným kontaminačným vstupom je doprava (Sb v brzdovom obložení, použitie pri vulkanizácii pneumatík)<sup>15</sup>.

## 2.2. Celkové obsahy Sb v rôznych zložkách životného prostredia

Obsah Sb v neznečistených sladkých vodách sa pohybuje v rozpätí  $\text{ng l}^{-1}$  –  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Výnimkou sú oblasti s výskytom rúd Sb a termálnych vôd (obsah Sb  $\geq 1 \text{ g l}^{-1}$ )<sup>6</sup>. V povrchových vrstvách oceánov sú obsahy Sb nízke (cca  $200 \text{ ng l}^{-1}$ ) a v priebehu oceánskej cirkulácie nedochádza k jeho hromadeniu<sup>16,17</sup>. Obsahy Sb v neznečistených pôdach a pravdepodobne aj sedimentoch sú na úrovni  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Väčšina publikovaných údajov sa však týka znečistených systémov<sup>6</sup>. V atmosfére sa Sb viaže na povrchu respirabilných častíc (pod  $2,5 \mu\text{m}$  – nesedimentujúca veľkostná frakcia, respirabilná do dolných ciest dýchacích), a jeho obsah sa pohybuje v rozmedzí  $\text{pg m}^{-3}$  až  $\text{ng m}^{-3}$ . Väčšina Sb emitovaného do ovzdušia končí v pôdach, kde sa naviaže na častice obsahujúce Al, Fe a Mn. V morskom aerosóle sú obsahy nižšie ako  $0,1 \text{ ng m}^{-3}$ , nad priemyselnými oblasťami stúpajú na úroveň niekoľkých  $\text{ng m}^{-3}$  (obsahy v pevninskej a morskej troposfére –  $0,2 \text{ ng m}^{-3}$  a  $0,45 \text{ pg m}^{-3}$ )<sup>18</sup>. Pre vodný biotop sú publikované len obsahy Sb v sladkovodných a morských riasach (od  $0,1$  do  $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ )<sup>17</sup>.

## 2.3. Formy výskytu antimónu a ich chémia v životnom prostredí

Interakcia antimónu s rôznymi druhmi ligandov závisí od prítomnej formy (špecie) antimónu a je priamo úmerná miere jeho rozpustnosti v životnom prostredí.

### 2.3.1. Interakcie Sb s ligandmi s nízkou molekulovou hmotnosťou

V dôsledku hydrolyzy sú ióny Sb(III) a Sb(V) vo vodných roztokoch pomerne nestabilné. Výnimku tvorí len veľmi kyslé prostredie. V oxidačných podmienkach sa v roztokoch vyskytuje zvyčajne Sb(V).  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  je vo vode rozpustný len veľmi ťažko a relatívne nízku rozpustnosť má aj  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Rozpustnosť  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (v rozsahu pH 2–10) nezávisí od acidity prostredia, čo naznačuje tvorbu nedisociovanej zlúčeniny  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ . Sb(III) je v kyslom prostredí prítomný ako  $\text{SbO}^+$  (alebo  $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$ ) a v zásaditom prostredí ako  $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ , alebo  $\text{SbO}_2^-$ . Voľný ión  $\text{Sb}^{3+}$  je v roztoku stabilný iba vo veľmi kyslom prostredí.  $\text{SbCl}_3$  sa rozpúšťa v koncentrovanej HCl. V roztoku dochádza k tvorbe chlorokomplexov (typu  $\text{SbCl}_x^{[(x-)+3]^+}$ ), ktorých konkrétny vzorec závisí od koncentrácie chloridov. Zlúčeniny Sb(III) sú ďalej rozpustné v zásaditých roztokoch sulfidov (tvorba antimonitanov). Stechiometria špecií, tvoriacich sa v priebehu týchto reakcií ale nie je objasnená. V anoxických systémoch a v prítomnosti síry, tvorí antimón nerozpustný stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) a rozpustný  $\text{SbS}_2^{2-}$  (závislosť od pH). Tvorba polymerizovaných špecií ( $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$ ,  $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$ ) nebola v prírodných podmienkach dokázaná. Tvorba špecií obsahujúcich Sb(V), ( $\text{SbS}_4^-$ ) bola potvrdená len nedávno. Komplexotvornosť Sb(III) bola preštudovaná s veľkým množstvom ligandov. Sb(III) môže vstúpiť do interakcie s mäkkým ligandom -SH, ale aj s tvrdým ligandom -COOH. Pri nižšej teplote Sb(III)

uprednostňuje ako ligand síru, ale pri vyšších teplotách tvorí zmiešané ligandové komplexy obsahujúce tiolové aj karboxylové skupiny. Afinita Sb k zlúčeninám obsahujúcim tiolovú skupinu vysvetľuje toxicitu anorganických zlúčenín antimónu (väzba na enzýmy obsahujúce -SH skupinu). Schopnosť Sb(III) tvoriť komplexy s organickými ligandami podnietila ďalší rozvoj analytických metód. Pri stanovení antimónu vo vodách sa využíva stabilizácia Sb(III) v roztoku kyselinou citrónovou, mliečnou, mandľovou a vínnou. Sb(V) tvorí komplexy s viacsýtnymi alkoholmi a fenolmi a  $\alpha$ -hydroxykyselinami. Schopnosť  $\alpha$ -hydroxykyselín (citrónovej, jablčnej, mliečnej) tvoriť komplexy s Sb(V) je využívaná pri stanovení metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s hydridovou generáciou (HG AAS)<sup>19</sup>.

### 2.3.2. Interakcie Sb s prírodnou organickou hmotou a tuhou fázou

Interakcia s humínovými kyselinami môže byť popísaná ako adsorpcia Sb(III) humínovými kyselinami a riadi sa Langmuirovou izotermou. Rozsah väzby Sb(V) na organickú hmotu nie je objasnený. Je ale dokázané, že kyselina antimoničná tvorí komplexy s funkčnými skupinami obsahujúcimi kyslík, ktoré sú miestom komplexácie v humínových látkach. Interakcie Sb s tuhou fázou naznačujú, že antimón je prítomný v roztoku<sup>20</sup>.

### 2.3.3. Rozpustnosť metylovaných špecií antimónu

Kyselina metylantimoničná  $\text{CH}_3\text{SbO}(\text{OH})_2$  a dimetylantimoničná  $(\text{CH}_3)_2\text{SbO}(\text{OH})$  (biologického pôvodu) boli identifikované v sladkovodných systémoch, morskej vode a v ústiach riek. Mono-, di-, trimetyl a trietyl deriváty Sb boli objavené aj v riečnych sedimentoch a prístavoch východného Nemecka<sup>21</sup>. Dôkaz aj stanovenie metylovaných Sb špecií komplikuje fakt, že sa v priebehu úpravy vzorky chemicky menia (pri stanovení špecií vo vodách metódou HG AAS)<sup>19</sup>.

### 2.3.4. Kinetické hľadisko

Podľa výpočtového predpokladu termodynamické rovnováhy sa Sb v oxidačných podmienkach vyskytuje ako Sb(V) a v anoxických ako Sb(III)<sup>19</sup>. V reálnom biogeochemickom cykle Sb sa ale redukované špecie nachádzajú aj v oxidačných systémoch a oxidované špecie v redukčných systémoch<sup>6</sup>. K vzájomnej oxidačno-redukčnej premene Sb špecií pri rôznych red-ox podmienkach nemusí dôjsť okamžite. Aj preto nemusí byť pozorovaná termodynamická rovnováha medzi iónovými špeciami rôznych oxidačných stavov. Aj keď kinetické štúdie oxidácie Sb(III) v prirodzenom sladkovodnom prostredí nie sú publikované, doterajšie práce naznačujú pozvoľnú oxidáciu Sb(III) na Sb(V). O kinetike redukcie Sb(V) v anoxických podmienkach je málo informácií<sup>19</sup>.

## 3. Toxikológia a ekotoxikológia

Nové možnosti využitia Sb zlúčenín zvýšili exponovanosť prostredia a osôb. Je preto potrebné prehodnotiť

jeho potenciálne toxické, mutagénne a karcinogénne účinky<sup>22</sup>.

### 3.1. Toxicita antimónu pre človeka

Závisí od množstva látky, dĺžky expozície, pohlavia, veku a životného štýlu jedinca. Kovová forma Sb je menej reaktívna ako zlúčeniny ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ),  $\text{Sb(III)}$  sa považuje za toxickejší ako  $\text{Sb(V)}$ , no presný mechanizmus účinku nie je preskúmaný<sup>20,23</sup>. Už inhalačná expozícia 9 mg Sb na  $\text{m}^{-3}$  vzduchu vo forme stibánu má dráždivé účinky. Akútna forma intoxikácie je už veľmi zriedkavá, častejšie sú prípady profesionálnych otráv (v prevádzkach)<sup>24</sup>. U exponovaných osôb (aj liečených preparátmi s obsahom Sb) boli zaznamenané bradykardie a zmeny na zázname EKG, u žien poruchy menštruačného cyklu a u ich detí odlišnosti od normálneho rastu v období prvého roku života. Spomenuté prejavy súvisia s expozíciou v nevhodných pracovných podmienkach (v pracovnom ovzduší až 1–10  $\text{mg m}^{-3}$  Sb)<sup>25</sup>.

### 3.2. Karcinogenita, mutagenita a teratogenita

Experimentálne údaje o karcinogenite Sb sú obmedzené, nakoľko v priebehu expozície je väčšina subjektov vystavená aj iným karcinogénnym zlúčeninám. Medzinárodná agentúra pre výskum rakoviny napriek tomu usúdila, že existujú dostatočné dôkazy karcinogenity  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a obmedzené dôkazy karcinogenity  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Informácie o mutagénnom a teratogénnom účinku Sb zlúčenín sú aj v súčasnej literatúre zatiaľ ojedinelé<sup>22</sup>.

### 3.3. Ekotoxicita

Počet zdrojových štúdií ekotoxicity Sb je nízky a ich vek negarantuje platnosť údajov podľa súčasných vedeckých štandardov. Letálna dávka je popísaná pre  $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (115  $\text{mg kg}^{-1}$  pre králiky, 600  $\text{mg kg}^{-1}$  pre myši) a  $\text{SbCl}_3$  (525  $\text{mg kg}^{-1}$  pre potkany). Ako citlivý indikátor nepriaznivých účinkov Sb môže byť použitá enzýmová aktivita mikroorganizmov. Aj keď u testovaných baktérií (*E. coli*, *Bacillus subtilis* a *Streptococcus aureus*) došlo k redukcii mikrobiálneho rastu, ich enzýmová aktivita kvôli komplexným odpovediam na znečistenie prvkom nie je vhodná pre hodnotenie úrovne kontaminácie<sup>26</sup>. Vplyv Sb zlúčenín bol dokázaný aj prídavkom vlnanu antimono-draselného do kontrolovaného prostredia vodných organizmov. Prídavok výrazne ovplyvnil prežitie rybiech lariev, kôrovcov a zelených rias<sup>27</sup>.

## 4. Stanovenie celkového obsahu a jednotlivých foriem

Pod špeciáciu prvku rozumieme distribúciu individuálnych fyzikálno-chemických foriem prvku (rôzna reaktivita, toxicita, biopristupnosť), ktoré spoločne tvoria celkový obsah Sb vo vzorke. Špeciálna analýza prináša kvalita-

tívne a (alebo) kvantitatívne informácie o chemickej forme prvku. Zahŕňa separáciu a stanovenie analytu. Spracovanie vzorky nesmie spôsobiť posun chemickej rovnováhy, ani premenu špecií. Úspech spracovania závisí od kinetických faktorov, procesov adsorpcie, polymerizačných reakcií a heterogénnych procesov<sup>17</sup>. Pre stanovenie Sb špecií sa využívajú: extrakčné metódy, generácia hydridov a koprecipitácia, chromatografické metódy, elektrochemické metódy a kinetické metódy<sup>28</sup>. Analyticky najzaujímavejšie je spojenie chromatografickej separácie s prvko špecifickou detekciou, ktorá umožňuje stanovenie Sb (III), Sb(V) a organoantimónových špecií v jednom kroku. Takýmto spôsobom sa predíde omylom, vyplývajúcim z vyhodnotenia Sb(V) výpočtom rozdielu medzi celkovým Sb a Sb(III)<sup>29</sup>.

### 4.1. Extrakcia tuhou fázou

Trendom v špeciácii stopových prvkov je použitie nových sorbentov v SPE (nanomateriály, biosorbenty, polyméry s molekulovými odtlačkami)<sup>30–32</sup>. Nanomateriály majú analyticky zaujímavé fyzikálne a chemické vlastnosti; väčšina ich atómov sa nachádza na povrchu a preto k interakcii s analytom dochádza veľmi rýchlo. Ich modifikáciou vhodným činidlom je možné pripraviť „SPE“ sorbent selektívny pre rôzne formy antimónu. Pre stopovú analýzu Sb sú vyhovujúce aj uhlíkové nanotrubicce. Analyticky aj preparatívne je významná aj biosorpcia (absorpcia a akumulácia kovových iónov mikroorganizmami), ktorá je ekonomicky výhodnou a účinnou metódou izolácie prvkov z roztoku. Možno ju využiť aj v prípade kovov s nízkymi deliacimi koeficientami<sup>33</sup>.

## 5. Špeciálna analýza v rôznych zložkách životného prostredia

### 5.1. Voda

Pre špeciáciu vôd 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 vzorke. Zaujímavá je publikovaná separácia a stanovenie anorganických Sb špecií spojením HPLC s HG AFS. Sb(III) a Sb(V) tu boli odseparované v anexovej kolóne použitím vodného roztoku vlnanu amónneho (0,06  $\text{mol l}^{-1}$ , pH 6,9) ako mobilnej fázy. Generácia hydridov prebehla v on-line systéme (3%  $\text{NaBH}_4$  a 2  $\text{mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ ). Detekčný limit (DL) metódy v tejto publikácii bol vyhovujúci pre analýzu povrchových a pitných vôd. Metóda je dnes plošne používaná pre špeciáciu anorganických Sb foriem<sup>34</sup>.

Pre separáciu Sb(III) bola publikovaná extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov a pre konečnú Sb analýzu F AAS. Komplexotvorným činidlom bol *N*-benzoyl-*N*-fenyhydroxylamin a extrakčným činidlom Triton X-114. Obsah Sb(V) bol vypočítaný z rozdielu cel-

kového obsahu Sb a obsahu Sb(III) vo vzorke (DL pre Sb(III) 1,82 ng ml<sup>-1</sup> a RSD 2,6 %; DL pre celkový Sb 2,08 ng ml<sup>-1</sup> a RSD 2,2 %). Metóda bola použitá pri špeciálnej analýze morských a odpadových vôd<sup>35</sup>.

Pre analýzu Sb(III) a Sb(V) vo vzorkách pitných vôd bola inou výskumnou skupinou vyvinutá metóda spriahnutím LC a ICP-MS. Mobilnou fázou bola zmes kyseliny ftalovej (0,002 mol l<sup>-1</sup>) a EDTA (0,005 mol l<sup>-1</sup>; pH 4,5) na silikátovej anexovej kolóne (DL = 30 pg/100 µl vzorky pre Sb(III); DL = 10 pg/100 µl vzorky pre Sb(V))<sup>29</sup>.

Pre separáciu Sb(III) a celkového Sb vo vodách bola ďalšími autormi použitá headspace-mikroextrakcia jednou kvapkou v spojení s ET AAS. Mikroextrakcia Sb(III) a celkového Sb prebehla po generácii hydridov do vodnej kvapky obsahujúcej Pd(II) (DL pre Sb(III) 25 pg ml<sup>-1</sup>; RSD metódy 4,7 %)<sup>36</sup>.

Na SPE separáciu Sb(III) a Sb(V) vo vodných vzorkách boli využité aj chelatačné celulózy a pre koncovú analýzu Sb bola potom použitá ET AAS (DL = 0,18 µg l<sup>-1</sup> pre Sb(III); DL = 0,25 µg l<sup>-1</sup> pre Sb(V))<sup>37</sup>.

Pre špeciáciu anorganického Sb(III,V) bola navrhnutá a publikovaná separácia metódou disperznej kvapalinovej extrakcie (kvapalina-kvapalina) so stanovením metódou ET AAS, ktorá je vzhľadom na dostupnosť a úroveň dôkazovschopnosti dobrou voľbou. Po extrakcii, boli fázy separované centrifugáciou a Sb(III) bol stanovený v organickej fáze. Sb(V) ostal vo vodnej vrstve. Celkový anorganický Sb bol stanovený po redukcii päťmocných foriem s tiosíranom sodným. Obsah Sb(V) bol zistený výpočtom z rozdielu celkového obsahu Sb a obsahu Sb(III) (DL = 0,05 µg l<sup>-1</sup> pre Sb(III); RSD jednotlivých stanovení 2,9–4,5 %). Touto metódou bola realizovaná špeciácia anorganického Sb vo vzorkách morskej vody, balených vôd a vo vodách z komunálnej siete<sup>38</sup>.

## 5.2. Pôdy a sedimenty

Pre špeciáciu Sb(III) a Sb(V) v kontaminovaných pôdach bola výskumným tímom v Rakúsku použitá extrakcia a chromatografická separácia po pridaní známeho množstva izotopu <sup>123</sup>Sb ku vzorke. Celkový obsah Sb v pôde bol stanovený metódou ICP-MS. Na extrakciu špecií bola použitá kyselina citrónová (0,1 mol l<sup>-1</sup>; pH 2,08) v ultrazvukovom kúpeli (čas 45 min; izbová teplota). K separácii Sb(III,V) došlo v anexovej kolóne (mobilná fáza – zmes 0,01 mol l<sup>-1</sup> EDTA a 0,001 mol l<sup>-1</sup> kyseliny ftalovej; pH 4,5). Eluent z HPLC bol následne zmiešaný s roztokom obohateným (94,2 %) <sup>123</sup>Sb, ktorý sa peristaltickou pumpou pumpoval (0,5 ml min<sup>-1</sup>) do trojcestného ventilu. Separované špecie sa transportovali on-line do rozprašovača ICP-MS spektrometra (DL = 20 ng l<sup>-1</sup> pre Sb(V); DL = 65 ng l<sup>-1</sup> pre Sb(III); relatívna smerodajná odchýlka (RSD) metódy 2,7 % pre Sb(V); RSD metódy 3,2 % pre Sb(III), pre vodné roztoky)<sup>39</sup>. Autori konštatovali akumuláciu Sb na povrchu (0–5 cm) a 10násobné zvýšenie pôvodných obsahov v študovaných oblastiach. Obsah extrahovateľných Sb špecií sa znížil na požadované hodnoty už pár metrov od okrajov dopravných ciest, čo je dôkazom

pôvodu antimónu z opotrebovaných brzdových doštičiek a povrchov motorových vozidiel<sup>40</sup>.

Zaujímavá bola publikovaná analýza anorganických Sb špecií v sopečnom popolčeku, ktoré sa extrahovali tlmivým roztokom citrónanu sodného (1 mol l<sup>-1</sup>; pH 5). Separácia a stanovenie Sb(III) a Sb(V) prebehlo on-line, spriahnutím HPLC a ICP-MS. Tu bol prvý krát dokázaný výskyt oboch anorganických špecií v sopečnom popolčeku. Prevládajúcou bola ale Sb(III) forma<sup>41</sup>.

Analýza Sb(III,V) a trimetylovaných špecií antimónu v sedimentoch bola ďalšími autormi realizovaná pomocou kvapalinovej chromatografie, s fotooxidačným krokom zaradeným za separáciu v kolóne. Dôkazovschopnosť zlepšil post-kolónový rozklad trimetylovaných špecií a generácia hydridov s AFS detekciou. Vyvinutá metóda umožňuje separáciu troch zlúčenín v priebehu 6 minút, s DL = 30 ng g<sup>-1</sup> pre Sb(III) a trimetylantimón, a DL = 40 ng g<sup>-1</sup> pre Sb(V)<sup>42</sup>.

## 5.3. Atmosféra – polietavý prach

Nesedimentujúci časticový materiál, kontaminovaný vysokými obsahmi kovov a metaloidov má mimoriadny environmentálny dopad. Pre špeciáciu Sb(III), Sb(V) a oxoaniónov v tejto vzorkovej matici bol vyvinutý a publikovaný nasledovný extrakčný postup. V procese optimalizácie extrakčných podmienok boli použité rôzne extrakčné činidlá (vínan diamónny, zmes kyseliny citrónovej a askorbovej, kyselina fosforečná, citrónany, hydroxylamin hydrochlorid) a asistancia ultrazvuku (ultrazvuková sonda). Najvyššia účinnosť bola dosiahnutá pri extrakcii hydroxylamin hydrochloridom (0,1 mol l<sup>-1</sup>) za asistencie ultrazvuku (50 W, extrakčný čas 3 min). Pri chromatografickej separácii Sb(III,V) bola ako mobilná fáza použitá zmes vínanu diamónneho a kyseliny ftalovej. Účinnejšia však bola separácia Sb špecií v mobilnej fáze pozostávajúcej z roztoku čistého vínanu diamónneho (koncentrácia roztoku 0,2 mol l<sup>-1</sup>; retenčný čas do 3 min; izokratické podmienky). Analýza metódou HPLC-HG-AFS v polietavých prachoch potvrdila prítomnosť oboch Sb špecií na koncentračnej úrovni ng m<sup>-3</sup> s extrakčnou účinnosťou vyššou ako 90 % pre všetky analyzované vzorky<sup>43</sup>.

## 6. Záver

Referát poskytuje prehľad dostupných informácií o vlastnostiach, správaní a toxicite antimónu. Primerane podrobne opisuje analytické metódy pre stanovenie jednotlivých špecií Sb v rôznych zložkách životného prostredia, tak aby poskytli informáciu už aplikovateľnú do výskumnej praxe a prispeli k rýchlej orientácii v problematike pre čitateľov s rôznym pracovným a výskumným zameraním.

V posledných rokoch možno síce pozorovať zvýšený záujem o antimón, naďalej však chýba dostatok komplexných a hodnotných štúdií s novými experimentálnymi údajmi a aktualizovanými poznatkami. Najväčšia medzera

je v informáciách o ekotoxikológii, biogeochemickom cykle a metabolizme prvku v rôznych druhoch organizmov. Ostáva dúfať, že súčasné medziodborové smerovanie spolupracujúcich výskumných tímov prinesie pozitívne výsledky.

*Autori ďakujú za finančnú podporu grantovému projektu VEGA 1/1096/12//2012-2014.*

#### Zoznam skratiek

AFS	atómová fluorescenčná spektrometria
DL	detekčný limit
EKG	elektrokardiogram
ET AAS	atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou
F AAS	atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou
HG	hydridová generácia
ICP	indukčne viazaná plazma
RSD	relatívna smerodajná odchýlka
SPE	extrakcia tuhou fázou

#### LITERATÚRA

- Rúriková D., Dziačková L.: Chem. Listy 97, 1017 (2003).
- Hagarová I., Kubová I.: Chem. Listy 102, 782 (2008).
- Bugajna A., Piech R., Kubiak W.W., Paczosa-Bator B.: Chem. Listy 103, 229 (2009).
- Harjula R., Paajanen A., Koivula R.: Chem. Listy 104, 97 (2010).
- Gajdoš J.: *Antimón – med’ – olovo*. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1961.
- Filella M., Belzile N., Chen Y. W.: Earth-Sci. Rev. 57, 125 (2002).
- Brown T. J., Bide T., Hannis S. D., Idoine H. I., Hetherington L. E., Shaw R. A., Walters A. S., Lusty P. A. J., Kendal R.: *World Mineral Production 2004-08*. British Geological Survey, Keyworth Nottingham 2010.
- Baláz P., Kúšik D.: *Nerastné suroviny Slovenskej Republiky: priebežná správa*. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Spišská Nová Ves, Bratislava 2008.
- Uexküll O., Skerfving S., Doyle R., Braungart M.: J. Clean. Prod. 13, 19 (2005).
- Shotyk W., Krachler M., Chen B.: J. Environ. Monitor. 7, 1135 (2005).
- Nriagu J. O.: Nature 338, 47 (1989).
- Shotyk W., Chen B., Krachler M.: J. Environ. Monitor. 7, 1148 (2005).
- Pacyna J. M., Pacyna E. G.: J. Environ. Monitor. 9, 269 (2001).
- Qi C., Liu G., Chou C. L., Zheng L.: Sci. Total. Environ. 389, 225 (2008).
- Andreae M. O., Froelich P. N.: Tellus, Ser. B 36B, 101 (1984).
- Cutter G. A., Cutter L. S.: Mar. Chem. 61, 25 (1998).
- Filella M., Belzile N., Lett M.-C.: Earth-Sci. Rev. 80, 195 (2006).
- Gomez D. R., Bellato A. C., Smichowski P.: J. Environ. Monitor. 7, 1162 (2005).
- Filella M., Belzile N., Chen Y.-W.: Earth-Sci. Rev. 59, 265 (2002).
- Filella M., Williams P. A., Belzile N.: Environ. Chem. 6, 95 (2009).
- Krupp E. M., Grümping R., Furchtbar U. R., Hirner A. V.: Fresenius’ J. Anal. Chem. 354, 546 (1996).
- Léonard A., Gerber G. B.: Mutat. Res. 366, 1 (1996).
- Cooper R. G., Harrison A. P.: Indian J. Occup. Environ. Med. 13, 3 (2009).
- Bencko V., Cikrt M. a kol.: *Toxické kovy v životnóm a pracovnóm prostredí človeka*. Grada, Praha 1995.
- McCallum R. I.: J. Environ. Monitor. 7, 1245 (2005).
- An Y. J., Kim M.: Chemosphere 74, 654 (2009).
- Nam S.-H., Yang Ch.-Y., An Y.-J.: Chemosphere 75, 889 (2009).
- Smichowski P., Madrid Y., Cámara C.: Fresen. J. Anal. Chem. 360, 623 (1998).
- Zheng J., Ohata M., Furuta N.: Anal. Sci. 16, 75 (2000).
- Widstrand Ch., Yilmaz E., Boyd B., Biling J., Rees A.: American Laboratory News 987, 389 (2006).
- Chigome S., Darko G., Torto N.: Analyst 136, 2879 (2011).
- Sádecká J., Polonský J.: Chem. Listy 99, 222 (2005).
- Macháčková L., Žemberyová M.: Spravodaj Slovenskej spektroskopickéj spoločnosti 16, 43 (2009).
- Sayago A., Beltrán R., Ariza J. L. G.: J. Anal. At. Spectrom. 15, 423 (2000).
- Fan Z.: Microchim. Acta 152, 29 (2005).
- Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C.: Microchim. Acta 164, 77 (2009).
- Zih-Perényi K., Jankovics P., Sugár É.: Spectrochim. Acta, Part B 63, 445 (2008).
- Rivas R. E., Lopez-García I., Hernández-Córdoba M.: Spectrochim. Acta, Part B 64, 329 (2009).
- Amereih S., Meisel Th., Kahr E., Wegscheider W.: Anal. Bioanal. Chem. 383, 1052 (2005).
- Amereih S., Meisel T., Scholger R., Wegscheider W.: J. Environ. Monitor. 7, 1200 (2005).
- Miravet R., López-Sánchez J. F., Rubio R., Smichowski P., Polla G.: Anal. Bioanal. Chem. 387, 1949 (2007).
- Potin-Gautier M., Pannier F., Quiroz F., Pinochet H., de Gregori I.: Anal. Chim. Acta 553, 214 (2005).
- Bellido-Martin A., Gómez-Ariza J. L., Smichowski P., Sánchez-Rodas D.: Anal. Chim. Acta 649, 191 (2009).

**V. Vojteková, Z. Poperníková, and A. M. M. Abusenaina** (*Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, P. J. Šafárik University, Košice, Slovakia*): **Antimony in Various Environment Components**

This review deals with the Sb compounds present in the environment. The review covers the following topics: basic characteristics of Sb compounds, different paths of entering into the environment, toxicology, ecotoxicology and methods of speciation and determination of Sb in the environment.



## **Mezinárodní významné firmy volí veletrh analytica Mnichov!**

**Mezinárodní vůdčí veletrh laboratorní, biotechnologické a analytické techniky zve ve dnech 1.– 4 .dubna již po čtyřicet let do Mnichova. Na veletrh je přihlášeno již 714 vystavovatelů, což je oproti roku 2011 nárůst 7,5%.**

Veletrhu se zúčastní firmy jako Hirschmann, Köttermann, Waldner.

Susanne Grödl, hlavní manažerka veletrhu analytica, si je významem veletrhu vědoma: „ Jak již účast světových významných firem napovídá, veletrh analytica je opravdu jedničkou ve svém oboru.“ Mezi dalšími přihlášenými najdete například jména jako Jena, Becton Dickinson, Eppendorf, Fisher Scientific, GE Healthcare, Merck Millipore, Miele, Olympus Německo, Shimadzu Německo, Sigma, Waters. Společné expozice také potvrdily země Česká republika, Čína, Francie, Velká Británie a Španělsko. Veletrhu se účastní 11 vystavovatelů z ČR.

## **analytica 2014: více zajímavostí, více vystavovatelů**

**Již sám obor analytiky provází spousta inovací a tak i veletrh analytica přichází ihned na úvod s určitými novinkami, jako je například speciální prezentace v oblasti pracovní ochrany a bezpečnosti práce v laboratoři, dále koncepty jako živá laboratoř a vyhlášená mezinárodní analytica konference.**

Letošní rok bude tedy nejvíce zaměřen na témata pracovní ochrana a bezpečnost práce. Susanne Grödl zdůrazňuje: „ Ať již v oblasti výzkumu či průmyslu, téma bezpečnosti pracovníků laboratoří je velmi důležité a opravdu žádný jiný veletrh neprezentuje tuto tematiku v rámci speciálních prezentací za pomoci živých laboratoří, tak jako veletrh analytica.“ Laboratoře budou umístěny v halách B1, B2 a A3 a přichází s ukázkami z oborů potravinářského, vodní analytiky, analytiky plastů jakožto Life Sciences.

V současné době je přihlášeno přes 700 firem, tudíž je obsazeno všech pět výstavních hal.

Veškerý návštěvnický servis (vstupenky za Kč se slevou, ind. Ubytování) zajišťuje [www.expos.cz](http://www.expos.cz)