

## ŠPECIÁCIA ANTIMÓNU VO VODÁCH S VYUŽITÍM SPOJENIA SEPARAČNÝCH TECHNÍK S METÓDAMI ATÓMOVEJ SPEKTROMETRIE

INGRID HAGAROVÁ a JANA KUBOVÁ

*Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovenská republika  
hagarova@fns.uniba.sk*

Došlo 26.3.07, prijaté 21.6.07.

**Kľúčové slová:** antimón, atómová spektrometria, špeciácia, vody, technika generovania hydridov, extrakcia, chromatografia

### Obsah

1. Úvod
2. Selektívna tvorba hydridov
3. Extrakčné techniky
  - 3.1. Extrakcia v systéme kvapalina-kvapalina (LLE)
  - 3.2. Extrakcia v systéme tuhá fáza-kvapalina (SPE)
  - 3.3. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárných roztokov (CPE)
4. Chromatografické techniky
  - 4.1. Iónovo-výmenná vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (IE-HPLC)
  - 4.2. Plynová chromatografia (GC)
5. Záver

### 1. Úvod

Antimón je toxický prvok, ktorý bol Americkou agentúrou pre ochranu životného prostredia (United States Environmental Protection Agency – USEPA) ako aj Radou Európskeho spoločenstva Európskej únie (Council of the European Communities) zaradený do zoznamu prioritných polutantov<sup>1</sup>. Jeho koncentrácia v zemskej kôre sa odhaduje na 0,2–0,3 mg kg<sup>-1</sup> (cit.<sup>2</sup>). Môže sa vyskytovať v štyroch oxidačných stavoch –III, 0, +III a +V, pričom prevládajúce oxidačné stavy vo vzorkách životného prostredia sú +III a +V. Do životného prostredia sa dostáva jednak z prírodných zdrojov (vulkanická činnosť, zvetrávanie hornín), ale najmä z antropogénnych činností (spaľovanie fosílnych palív, ťažba uhlia a nerastných surovín, výroba olova, medi, skla, keramiky, farbív, gumy, ohňostrojov, plameňových retardérov, streliva, výbušnín, ohňovzdorných tkanín, batérií, motorových ložísk, polovodičov, počítačových čipov, atď.)<sup>2</sup>. Uvedené priemyselné činnosti značne zvyšujú jeho koncentrácie v rôznych zložkách životného prostredia, čím sa dostáva v zvýšenej miere aj do potravinového

reťazca, čo môže mať nepriaznivý dopad na ľudské zdravie. Ako príklad možno uviesť pomer koncentrácií Sb/As v zemskej kôre, ktorý je približne 1/10. Avšak v dôsledku značného využívania antimónu a jeho zlúčenín v mnohých priemyselných odvetviach je tento pomer v znečistenom životnom prostredí obrátený<sup>3</sup>.

Je známe, že dlhotrvajúce vdychovanie zlúčenín antimónu spôsobuje podráždenie dýchacieho traktu, čo môže viesť až k vzniku pneumokoniózy. Stibín je vysoko toxický plyn, ktorý môže spôsobiť vážne poškodenie nervového systému, ale aj hemolýzu červených krviniek. Odpad obsahujúci antimón a jeho zlúčeniny môže vyvolať zápal kože, očnej rohovky, spojovky, hnisanie nosnej priehradky, ale aj žalúdočný katar<sup>2</sup>.

Toxicita antimónu a jeho fyziologické správanie závisia od oxidačného stavu, od chemickej formy a prítomnosti potenciálnych ligandov, ako aj od rozpustnosti jednotlivých zlúčenín<sup>3</sup>. Elementárny antimón je toxickjší ako jeho zlúčeniny a všeobecne látky, v ktorých je prítomný ako Sb(III) sú približne 10× toxickjšie ako tie, v ktorých je prítomný ako Sb(V). Sb(III) vykazuje vysokú afinitu k erytrocytom a SH-skupinám, ktoré sú súčasťou buniek, zatiaľ čo erytrocyty sú pre Sb(V) takmer nepriepustné. Medzinárodná agentúra pre výskum rakoviny (International Agency for Research on Cancer – IARC) zaradila Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do skupiny medzi karcinogény<sup>3</sup>. Existujú dôkazy, že po otrave antimónom nie je organizmus cicavcov detoxikovaný metyláciou (ako je to u As), ale stále nie je vysvetlený mechanizmus zodpovedný za genotoxicitu spôsobenú antimónom<sup>3</sup>.

Poznatky o rozdielnosti toxických účinkov a o kvalitatívne odlišných vplyvoch jednotlivých zlúčenín antimónu na živé organizmy viedli k snahám o analytické rozlíšenie (špeciáciu) jeho rôznych foriem (špecií) v rôznych biologických materiáloch a v rôznych zložkách životného prostredia.

Ešte na začiatku 90. rokov 20. storočia bolo možné antimón považovať za málo študovaný analyt. Za ostatných 10 rokov však záujem o antimón (jeho stanovenie a špeciáciu) značne narástol, čo možno pripísať faktu, že bol zaradený do zoznamu medzi prioritné polutanty.

Pre stanovenie antimónu možno použiť rôzne analytické metódy, z ktorých k najpoužívanejším patria metódy atómovej spektrometrie. K najčastejšie využívaným patria atómové absorpčné spektrometre (AAS), či už v spojení s plameňovou atomizáciou (F-AAS), s elektrotermickou atomizáciou (ET-AAS) alebo s využitím techniky generovania hydridov a následnou atomizáciou hydridov najčastejšie v kremennej kvete, ktorá môže byť vyhrievaná plameňom alebo elektricky (HG-AAS), alebo atómové emisné spektrometre (AES) najčastejšie s indukčne viazanou plazmou (ICP-AES). K menej využívaným patria atómové fluorescenčné spektrometre (AFS), avšak aj túto

detekčnú techniku možno spoľahlivo použiť na stanovenie antimónu najčastejšie v spojení s technikou generovania hydridov (HG-AFS).

Doposiaľ bola väčšina štúdií venovaná stanoveniu celkových koncentrácií antimónu v rôznych biologických materiáloch a v rôznych zložkách životného prostredia (vody, pôdy, sedimenty a pod.) a špeciácii antimónu (predovšetkým vo vodách). Prehľad literatúry venovaný stanoveniu a špeciácii antimónu vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS do roku 1998 bol publikovaný v časopise *Chemické listy*.<sup>4</sup>

Predložená práca spracováva literatúru publikovanú v období rokov 1998–2006 a je zameraná predovšetkým na špeciáciu antimónu vo vodách s využitím rôznych spojení separačných techník s technikami atómovej spektrometrie (AAS, AES, AFS). Kapitoly venované selektívnemu stanoveniu jednotlivých špecií antimónu sú rozdelené nasledovne: *a*) využitie selektívnej tvorby hydridov v spojení s technikami atómovej spektrometrie; *b*) využitie extrakčných techník na separáciu, špeciáciu a nakoncentrovanie jednotlivých špecií antimónu v spojení s technikami atómovej spektrometrie; *c*) využitie chromatografických techník (predovšetkým iónovo-výmennej vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (IE-HPLC) a plynovej chromatografie (GC)) v spojení s technikami atómovej spektrometrie.

## 2. Selektívna tvorba hydridov

Derivatizácia vzorky s využitím techniky generovania hydridov a následná detekcia analytu v plynnej fáze rôznymi technikami atómovej spektrometrie patrí pravdepodobne k najčastejšie využívaným pre stanovenie antimónu na stopových úrovniach. K hlavným výhodám techniky generovania hydridov patrí separácia analytu od matrice vzorky, čo znižuje riziko interferencií<sup>5</sup>; možnosť prepojenia s rôznymi detekčnými technikami<sup>6</sup>; možnosť nakoncentrovania analytu (využitie kolekcie tlakovej<sup>7</sup>, kolekcie vymrazením<sup>8</sup>, zachytenie hydridu v grafitovom atomizátore<sup>9–13</sup>, zachytenie hydridu v externe vyhrievanej kremennej kvete<sup>14</sup>); a v neposlednom rade možnosť stanovenia jednotlivých špecií využitím selektívnej tvorby hydridu pri kontrolovanom pH.

V prírodných vodách sa nachádza predovšetkým anorganický Sb(V) a Sb(III). Z organických foriem antimónu boli vo vodách stanovené  $\text{CH}_3\text{SbO}(\text{OH})_2$  [dihydroxy(oxo)metylantimón] a  $(\text{CH}_3)_2\text{SbO}(\text{OH})$  [hydroxy(oxo)dimethylantimón] (cit.<sup>15</sup>). Keďže koncentrácie metylovaných druhov antimónu vo vodách predstavujú menej ako 10 % z celkového množstva<sup>10</sup> a organické formy antimónu sú menej toxické ako anorganické soli, väčšina špeciácií štúdií je zameraná na stanovenie anorganického Sb(III) a Sb(V). V tomto prípade sú postupy špeciácie založené na stanovení celkového antimónu po predchádzajúcej redukcii (najčastejšie s využitím roztokov obsahujúcich jodid draselný<sup>16–19</sup> alebo L-cystein<sup>20–22</sup>) a selektívnom stanovení Sb(III), pričom Sb(V) je vypočítaný z rozdielu stanove-

ných koncentrácií<sup>23–27</sup>. Tento postup špeciácie patrí k často využívaným napriek tomu, že zistenie koncentrácie Sb(V) v reálnej vzorke vody len z rozdielu stanovených koncentrácií (Sb(tot)-Sb(III)) môže predstavovať hlavný zdroj chýb pri uvedenom postupe špeciácie. Ďalšie riziko, ktoré môže prispievať k nesprávnym výsledkom, je nedokonalá redukcia Sb(V) na Sb(III) pri stanovení celkovej koncentrácie antimónu prítomného vo vzorke. Okrem uvedených chýb nemožno zanedbať ani fakt, že 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<sup>15</sup>. Na potlačenie tohto typu interferencií sa využívajú rôzne maskovacie činidlá. Z testovaných činidiel boli uspokojivé výsledky dosiahnuté pri použití 8-hydroxychinolínu, ktorý nenechal oxidačné stavy antimónu prítomného vo vzorke a kvantitatívne eliminoval emisný signál v AFS prislúchajúci Sb(V) pri selektívnom stanovení Sb(III) (cit.<sup>28</sup>).

Pre generovanie prchavých hydridov patrí k najpoužívanejším redukcia s  $\text{NaBH}_4$ , pričom hydrid vzniká v zmesi okysleného roztoku analytu s alkalickým roztokom  $\text{NaBH}_4$ . Tvorba stibínu ( $\text{SbH}_3$ ) z Sb(V) nie je dokonalá<sup>15,29</sup> a prebieha v dvoch krokoch. Prvým je redukcia Sb(V) na Sb(III) a až následne dochádza k vytvoreniu  $\text{SbH}_3$ . Keďže redox reakcia, ktorá zahŕňa prenos elektrónu, je pomerne pomalá a závislá od pH, je možné uvedené poznatky využiť na rozlíšenie spomínaných foriem antimónu. Ako už bolo uvedené, selektívna tvorba hydridu z Sb(III) pri kontrolovanom pH patrí k často používaným metódam pre špeciáciu anorganického Sb. Medzi prvými, ktorí využili tieto poznatky na špeciáciu antimónu patrili Andreae a spol.<sup>15</sup>, ktorí stanovili celkový Sb v silno kyslom prostredí a Sb(III) v prostredí pri takmer neutrálnom pH. Okrem neutrálneho prostredia, možno selektívne stanoviť Sb(III) pri pH 1,5–2 v prostredí kyseliny fosforečnej<sup>30</sup>, pri pH  $\geq 2$  v prostredí kyseliny citrónovej<sup>8,31</sup>, pri pH  $\geq 4$  v prostredí kyseliny vínnej<sup>31</sup>, pri pH 5 v prostredí octanového tlmivého roztoku<sup>32</sup> alebo pri pH 8 v prostredí boritanového tlmivého roztoku<sup>33</sup>. Mohammad a spol.<sup>34</sup> poukázali na to, že špeciácia v prostredí kyseliny citrónovej a kyseliny octovej nezávisí od pH (je to len sekundárny efekt), ale od formovania komplexu s Sb(V). Zoznam komplexotvorných činidiel, ktoré je možné použiť pri selektívnej tvorbe hydridu rozšírili de la Calle-Guntiñas a spol.<sup>35</sup> o ďalšie  $\alpha$ -hydroxykyseliny.

Spojenie HG-ICP-AES pri špeciácii Sb(III) a Sb(V) s využitím L-cysteínu ako redukčného činidla opísali vo svojej práci Feng a spol.<sup>36</sup>. Na rozlíšenie uvedených špecií antimónu využili kinetiku predredukcie Sb(V) na Sb(III), pričom stanovovali zredukované množstvo Sb(V) po 2 a 8 minútach od začiatku reakcie.

Existujú dva základné spôsoby generovania hydridov, a to priamy prenos, alebo kolekcia<sup>5</sup>. Pri priamom prenose, pri ktorom je hydrid uvoľnený z kvapalnej fázy a prúdom nosného plynu je vedený do atomizátora, môže ísť o usporiadanie kontinuálne prietokové (CF-HG-AAS), prietokové injekčné (FI-HG-AAS), sekvenčné injekčné (SI-HG-

AAS), alebo možno použiť zredukované obmedzeného objemu vzorky v dávkovom generátore (batch-HG-AAS). Spojenie výhod prietokovej injekčnej analýzy (FIA), akými sú finančná nenáročnosť, flexibilita rozmanitých usporiadaní a možnosť využitia on-line predúpravy vzorky s reprodukovateľnosťou, všestrannosťou a robustnosťou sekvenčnej injekčnej analýzy (SIA) možno nájsť v multi-injekčnom prietokovom usporiadaní (multisyringe flow injection analysis – MSFIA), ktoré bolo vyvinuté relatívne nedávno<sup>37</sup>. To, že uvedené usporiadanie patrí v súčasnej dobe k progresívne sa rozvíjajúcemu, zdokumentovali Miró a spol.<sup>38</sup>. Uvedené spojenie spolu s využitím techniky generovania hydridov a AFS detekciou (MSFIA-HG-AFS) pri stanovení a špeciácii Sb vo vodách využili Semenova a spol.<sup>18</sup>.

Priama špeciácia bez použitia nakoncentrovania sledovaného analytu je však v mnohých prípadoch nepostačujúca pre stanovenie ultrastopových koncentrácií antimónu v prírodných vodách. V takýchto prípadoch, kedy je pre špeciáciu využitá technika generovania hydridov, možno zlepšiť detekčné limity použitého usporiadania využitím kolekcie (tlakovej<sup>7</sup> alebo vymrzením<sup>8</sup>), pri ktorej je hydrid zachytený v kolektore, ktorý je súčasťou generátora. Následné prevedenie hydridu do atomizátora prebehne v jednom kroku až po skončení jeho uvoľňovania z roztoku. Okrem uvedených postupov možno zlepšiť detekčné limity aj s využitím *in situ* zachytenia hydridov v elektrotermickom atomizátore (hovoríme o spojení HG-ET-AAS). V tomto prípade sú elektrotermické atomizátory (najčastejšie grafitové kyvety) využité pre zber hydridu aj pre jeho atomizáciu. V špeciálnej analýze antimónu, využili toto spojenie Cabon a Madec<sup>10</sup>. Pre zber hydridov použili grafitovú kyvetu pokrytú irídiom, pričom stanovenie Sb(III) bolo vykonané v prostredí tlmivého roztoku (0,2 mol l<sup>-1</sup> TRIS-HCl) a stanovenie celkového anorganického Sb po predchádzajúcej redukcii Sb(V) v prostredí 2 mol l<sup>-1</sup> HCl. Uvedený postup použili pre špeciáciu Sb v morskej vode. Spojenie HG-ET-AAS využili vo svojich prácach aj Niedzielski a Siepak<sup>11,12</sup> pri stanovení a špeciácii nielen Sb, ale aj As a Se v povrchových vodách. V tomto prípade použili pre termickú stabilizáciu sledovaných analytov ako modifikátor roztok paládia. Selektívnu tvorbu hydridu z Sb(III) a jeho následnú detekciu technikou ET-AAS v grafitových kyvetách pokrytých paládiom opisali Ding a Sturgeon<sup>13</sup>. Uvedený postup použili pri špeciácii anorganického antimónu v morských aj riečnych vodách.

### 3. Extrakčné techniky

Z extrakčných techník boli pre separáciu, nakoncentrovanie, ale aj špeciáciu antimónu v minulosti najčastejšie využívané extrakcie v systéme kvapalina-kvapalina (LLE). V súčasnosti sú široko využívané extrakcie v systéme tuhá fáza-kvapalina (SPE) a k novšie využívaným technikám možno zaradiť extrakciu s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE).

#### 3.1. Extrakcia v systéme kvapalina-kvapalina (LLE)

Extrakcia v systéme kvapalina-kvapalina (LLE) patrila v minulosti k často využívaným technikám pri špeciácii antimónu, predovšetkým z dôvodu jednoduchosti a cenovej nenáročnosti. K nevýhodám tejto techniky však patrila časová náročnosť, veľké objemy vzoriek, ktoré bolo potrebné pri extrakcii použiť a používanie organických činidiel.

Špeciácia antimónu s využitím LLE je založená na vytvorení komplexu Sb(V) alebo Sb(III) s vhodným komplexačným činidlom a následnej extrakcii do určitého organického činidla s detekciou vyextrahovaného antimónu. Jedným z prvých detektorov, ktoré boli využívané na detekciu antimónu a jeho rôznych špecií bol fotometrický detektor, avšak detekčné limity v tomto prípade boli na úrovni mg l<sup>-1</sup>, čo bolo nepostačujúce pre stanovenie a špeciáciu antimónu v reálnych vzorkách životného prostredia. Postupne sa pre detekciu začali používať rôzne techniky atómovej spektrometrie, čo viedlo k zníženiu detekčných limitov a umožnilo stanovovať stopové koncentrácie jednotlivých špecií antimónu v reálnych vzorkách.

Zoznam rôznych komplexačných činidiel používaných pre Sb(V) a Sb(III) uviedla Smichowska a spol.<sup>6</sup> v prehľadnom článku venovanom analytickým metódam pre špeciáciu antimónu vo vodách, v ktorom bola spracovaná literatúra venovaná tejto problematike do roku 1997. Od roku 1998 boli ako komplexačné činidlá pre Sb(III) využité: malachitová zeleň<sup>39</sup>, *N-n*-oktylanilín<sup>40</sup>, pyridín-2-acetaldehyd salicyloylhydrazón<sup>41</sup> (PASH), *N*-benzoyl-*N*-fenyhydroxylamín<sup>42</sup>, 2-etylhexyl mono-2-etylhexyl ester kyseliny fosforečnej<sup>43</sup> (PC-88A), bis(2,4,4-trimetylpentyl) kyselina monotiofosforečná<sup>44</sup> (Cyanex-302), bis(2,4,4-trimetylpentyl)oktyl oxid fosforečný<sup>45</sup> (Cyanex-925). Pre selektívne stanovenie Sb(V) bol v poslednom období využitý komplex vytvorený s rodamínom B (cit.<sup>46</sup>) alebo hexachlóroantimoničnanový komplex s kvartérnymi amóniovými iónmi<sup>47</sup>. Aj vo všetkých týchto prípadoch nasledovala extrakcia vytvoreného komplexu do vhodného organického činidla a následná detekcia vyextrahovaného analytu.

Aj napriek tomu, že postupy využívajúce LLE sú schopné selektívne vyextrahovať Sb(III) alebo Sb(V), dosiahnuté prekoncentračné faktory (aj v spojení s technikami atómovej spektrometrie) nepostačujú na stanovenie požadovaných ultrastopových koncentrácií týchto špecií antimónu v neznečistených prírodných vodách. Tento nedostatok spolu s nevýhodami uvedenými na začiatku tejto kapitoly vedie k postupnému nahrádzaniu LLE inými druhmi extrakcie, ktoré sú opísané v nasledujúcich kapitolách.

#### 3.2. Extrakcia v systéme tuhá fáza-kvapalina (SPE)

Extrakcia v systéme tuhá fáza-kvapalina (SPE) má nasledovné výhody v porovnaní s LLE: minimalizáciu

použitých činidiel; minimalizáciu času potrebného na extrakciu; s využitím vhodnej náplne (prípadne zmenou podmienok na tej istej náplni) možnosť nakoncentrovať rôzne špecie sledovaného analytu; cenovú nenáročnosť; dostupnosť a v neposlednom rade možnosť on-line spojenia s detekčnými technikami. Sorbent použitý v SPE môže byť umiestnený v kolóne, určitej trubičke alebo v disku. Mechanizmus retencie závisí od použitého sorbentu a môže ísť o jednoduchú adsorpciu, chelataciu alebo o výmenu iónov. Výber použitých sorbentov a elučných činidiel je rôznorodý, pričom hlavným kritériom je výber vysoko selektívnych sorbentov a súčasne výber vysoko selektívnych elučných činidiel. Enzým fruktózu-6-fosfát kinázu imobilizovanú na skle s kontrolovanou veľkosťou pórov využili na separáciu a prekoncentráciu Sb(III) de la Calle-Gutiñas a spol.<sup>48</sup>. Zachytený analyt následne eluovali roztokom 3 % (v/v) kyseliny mliečnej. Ako detekčnú techniku použili ET-AAS. Smichowska a spol.<sup>49</sup> využili selektívnu retenciu Sb(III) a Sb(V) na alumine pri kontrolovanom pH. Vplyv pH na retenciu obidvoch špecií študovali v piatich médiách: vo vode, kyseline citrónovej, kyseline vínnej, kyseline fosforečnej a kyseline chlorovodíkovej. Sb(III) a Sb(V) sa im podarilo kvantitatívne odseparovať v prostredí kyseliny fosforečnej, pričom pri pH 9,5 bol selektívne zadržaný Sb(III) a retencia Sb(V) na kolóne bola v tomto prípade zanedbateľná (menej ako 1 %). Pri pH 7,5 boli na kolóne zadržané obidve sledované špecie. Po následnej elúcii 4 mol l<sup>-1</sup> HCl bol analyt stanovovaný technikou ET-AAS. Selektívnu sorpciu Sb(III) a Sb(V) na Polyorgs 31 (obsahujúcim najmä amidoxím a aminové funkčné skupiny) využili Gabroš a spol.<sup>50</sup>. Celkový anorganický Sb bol kvantitatívne zadržaný pri pH 2 a selektívne iba Sb(III) pri pH 10. Po zadržaní analytu na kolóne bola vytvorená suspenzia, ktorá bola priamo nadávkovaná do grafitového atomizátora. V ďalšej práci Gabroš a spol.<sup>51</sup> využili tvorbu chelátu Sb(III) s amónium-pyrolidíndiokarbamátom (APDTC), ktorý následne selektívne zachytili na kolóne obsahujúcej C-16 naviazaný na silikagéli. Celkový anorganický Sb stanovili po redukcii s L-cysteínom. Nasorbovaný analyt eluovali etanolom priamo do grafitovej kvety. Uvedený postup použili pre špeciáciu antimónu v pitnej vode, snehu, ale aj vo vzorkách moču. V ďalšej práci Gabroš a spol.<sup>52</sup> využili selektívnu sorpciu Sb(III) na mikrokolóne obsahujúcej sorbent s naviazanými dietyléntriámínovými skupinami (DETA). Nasorbovaný Sb(III) eluovali HNO<sub>3</sub> priamo do F-AAS. Celkový antimón stanovili priamo technikou ET-AAS. Sb(V) vypočítali z rozdielu stanovených koncentrácií. Selektívnu retenciu chelátu Sb(III) s APDTC na kolóne obsahujúcej porézny styréndivinylbenzénový kopolymér (Chromosorb 102) využili vo svojej práci Saracoglu a spol.<sup>53</sup>. Zachytený antimón bol v tomto prípade eluovaný acetónom. Celkový antimón stanovili po redukcii Sb(V) na Sb(III) s roztokom obsahujúcim KI v kyslom prostredí. V tomto prípade bol Sb(III) eluovaný 0,25 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. Antimón prítomný v eluáte bol stanovený F-AAS. Okrem uvedených postupov použili pre stanovenie celkového Sb aj techniku ET-AAS. Opísané postupy použili pri špeciácii

antimónu v „naspájkovanej“ pitnej vode a odpadovej vode. Selektívnu sorpciu Sb(III) na mikrokolóne obsahujúcej 1,5-bis(di-2-pyridyl)metyléntiokarbohydrazid (DPTH) imobilizovaný na silikagéli využili Bosch-Ojeda a spol.<sup>54</sup>. Sorbovaný antimón bol priamo eluovaný HNO<sub>3</sub> do grafitovej kvety. Postup použili pre špeciáciu antimónu v prírodných vodách. Erdem a Eroglu<sup>55</sup> použili pre špeciáciu a prekoncentráciu anorganického antimónu mikrokolónu obsahujúcu –SH funkčné skupiny (Duolite GT-73). Použitá náplň bola selektívna pre Sb(III) takmer pri všetkých hodnotách pH, zatiaľ čo Sb(V) nebol vôbec zadržaný. Celkový antimón stanovili po redukcii Sb(V) na Sb(III) s L-cysteínom. Postup použili pre špeciáciu a prekoncentráciu antimónu v pitných fľaškových vodách. Detekčnou technikou v tomto prípade bola segmentovaná prietoková injekčná (SFI) HG-AAS.

Na záver tejto kapitoly treba zdôrazniť, že hlavnou výhodou SPE je možnosť on-line prepojenia s technikami atómovej spektrometrie. Vyriešeniu technických problémov pri takomto on-line spojení s využitím miniatúrnych separačných kolón sa v súčasnosti venuje značná pozornosť. SPE patrí k progresívne sa rozvíjajúcej predúpravnej technike aj kvôli cenovej nenáročnosti v porovnaní s inými separačnými technikami.

### 3.3. Extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (CPE)

V posledných rokoch sa venuje pozornosť extrakcii, pri ktorej sa využívajú micelárne roztoky, ktoré vzniknú pridaním jedného alebo určitej zmesi neutrálnych tenzidov (neiónových alebo amfotérnych) do analyzovaného vodného roztoku (pričom analyt v analyzovanom roztoku je solubilizovaný použitým neiónovým tenzidom). Následne sa tento micelárny roztok zahrieva nad určitú teplotu (ktorá je charakteristická pre každý tenzid) a roztok sa stáva zakaleným v dôsledku preskupenia micelotvorných zložiek a vzniku ďalšej fázy. Po vzniku dvoch fáz a po určitej dobe, ktorá sa môže skrátiť centrifugáciou, sa získajú dve vodné fázy, jedna obohatená tenzidom (v ktorej sa nachádza skoncentrovaný analyt) a druhá obsahujúca koncentráciu tenzidu nižšiu ako je kritická koncentrácia vzniku micel. Hovoríme o extrakcii s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov (cloud point extraction – CPE). Takýto postup extrakcie možno využiť na izoláciu, nakoncentrovanie, ale aj špeciáciu širokej škály analytov<sup>56–59</sup>.

CPE využil pri špeciácii anorganického antimónu v morských a odpadových vodách Fan<sup>60</sup>. Pre vytvorenie komplexu s Sb(III) použil *N*-benzoyl-*N*-fenyhydroxylamin (BPHA), ktorý sa po prekročení teploty potrebnej pre CPE dostal do tenzidom obohatenej fázy, zatiaľ čo Sb(V) zostal vo vodnej fáze. Koncentrácia Sb(III) v tenzidom obohatenej fáze bola následne stanovená F-AAS. Celkový Sb bol stanovený rovnakým postupom po predchádzajúcej redukcii Sb(V) na Sb(III) s L-cysteínom a Sb(V) bol vypočítaný z rozdielu stanovení. Vytvorenie komplexu Sb(III) s APDTC a následnú CPE pre selektívne stanovenie Sb(III) v rôznych typoch vôd, ale aj vo vzorkách moču použi-

li Li a spol.<sup>61</sup>. Pre stanovenie celkového Sb použili rovnako postup s predredukcíou Sb(V) na Sb(III) s roztokom obsahujúcim L-cysteín. Ako detekčnú techniku v tomto prípade použili ICP-AES, pričom využili prietokovo-injekčné usporiadanie spomínaného spojenia (FI-CPE-ICP-AES).

Aj napriek tomu, že CPE možno zaradiť k relatívne novým separačným technikám, bola už využitá na separáciu, prekoncentráciu, ale aj špeciáciu mnohých kovov<sup>57</sup>. V prípade antimónu však boli doposiaľ publikované iba uvedené práce. Aj táto technika ponúka také výhody, ako sú cenová nenáročnosť, vysoká kapacita nakoncentrovať širokú škálu analytov z rôznych vzoriek životného prostredia, vysoká výťažnosť sledovaných analytov a dosiahnutie vysokých prekoncentračných faktorov, vyžaduje však vyriešenie technických problémov spojených s on-line prepojením s detekčnými technikami pre potreby špeciácie analýzy.

#### 4. Chromatografické techniky

V minulosti boli chromatografické techniky využívané predovšetkým na odseparovanie jednotlivých zlúčenín antimónu od iných analytov. Identifikovať a kvantifikovať tieto zlúčeniny nebolo možné predovšetkým z dôvodu nedostupnosti vhodných štandardov<sup>62–64</sup> (predovšetkým organických zlúčenín antimónu). Z metylovaných zlúčenín Sb(V) boli pri špeciálnych štúdiách použité  $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{OH})_2$  a  $(\text{CH}_3)_3\text{SbO}$ . Snaha syntetizovať rozpustné mono- a dimetylované zlúčeniny antimónu bola neúspešná jednak z dôvodu ich polymerizácie pri rozpúšťaní, alebo ich nebolo možné pripraviť ako monoméry, alebo neboli stabilné za normálnych podmienok<sup>65</sup>. Ako bude uvedené v nasledujúcich kapitolách, z chromatografických techník, ktoré je možné pri špeciácii antimónu vo vodách úspešne využiť, patria k najpoužívanejším iónovo-výmenná vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (IE-HPLC) a plynová chromatografia (GC).

##### 4.1. Iónovo-výmenná vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (IE-HPLC)

Z mnohých techník kvapalinovej chromatografie, patrí v špeciácii analýze antimónu k najvyužívanejším iónovo-výmenná chromatografia (IEC). V IEC je stacionárnou fázou vymieňač iónov, ktorým býva makromolekulárna matrica s naviazanými vhodnými funkčnými skupinami kyslej alebo zásaditej povahy, ktoré následne slúžia buď na výmenu kationov alebo na výmenu aniónov. Pri špeciácii antimónu vo vodách sú využívané predovšetkým aniónovo-výmenné kolóny. Jednou z najčastejšie používaných je aniónovo-výmenná kolóna PRP-X100 s polystyrén-divinylbenzénovou matricou a naviazanými kvartérnymi amóniovými skupinami. Medzi prvých, ktorí použili uvedenú kolónu na simultánnu separáciu anorganických foriem antimónu Sb(III) a Sb(V), patrili Smichowska a spol.<sup>66</sup>. Ako mobilnú fázu použili kyselinu ftalovú. Na detekciu spomínaných anorganických foriem antimónu

použili HG-AAS. Dosiahnuté detekčné limity v uvedenom spojení HPLC-HG-AAS (tabuľka I) neumožňovali stanovenie spomínaných foriem antimónu v prírodných vodách, boli však vyhovujúce na stanovenie uvedených anorganických špecií antimónu v kontaminovaných vodách. Výrazné zlepšenie detekčných limitov bolo dosiahnuté v spojení uvedenej HPLC separácie s HG-ICP-MS detekciou (tabuľka I). Dosiahnuté detekčné limity umožnili monitorovať spomínané anorganické druhy antimónu aj na ultrastopových úrovniach v neznečistených prírodných vodách. Rovnakú kolónu využil aj Ulrich<sup>64</sup> na špeciáciu Sb(III), Sb(V), ale aj  $(\text{CH}_3)_3\text{SbO}$ . Ako elučné činidlá testoval: kyselinu ftalovú, 4-hydroxybenzoovú, benzoovú, citrónovú, salicylovú, askorbovú a vínnu. Najlepšie výsledky dosiahol pri použití kyseliny ftalovej a kyseliny 4-hydroxybenzoovej. Ako detekčnú techniku použil ICP-AES. Dve rôzne dlhé PRP-X100 kolóny v spojení s HG-AAS detekciou pre špeciáciu anorganického antimónu porovnali Satiroglu a spol.<sup>67</sup>. Ako elučné činidlo použili 50 mmol l<sup>-1</sup> roztok citrátu pri pH 4,0. Retenčné časy boli: 2,0 min pre Sb(V) a 10,0 min pre Sb(III) v 250 mm dlhej kolóne a 1,4 min pre Sb(V) a 3,6 min pre Sb(III) v 100 mm dlhej kolóne. Uvedené spojenie využili pri špeciácii antimónu v odpadových bankských vodách. PRP X-100 kolónu na separáciu Sb(III), Sb(V), ale aj  $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ , avšak s použitím gradientovej elúcie medzi roztokmi hydroxidu draselného (20 mmol l<sup>-1</sup>, pH 11) a vínanu amónneho (200 mmol l<sup>-1</sup>, pH 5) a následnou HG-AFS detekciou využili Sayago a spol.<sup>68</sup>. Retenčné časy boli: 0,98 min pre  $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ , 1,71 min pre Sb(V) a 5,03 min pre Sb(III). Dosiahnuté detekčné limity (tabuľka I) umožňovali monitorovať povrchové aj pitné vody. Miravet a spol.<sup>69</sup> využili rovnakú kolónu, rovnako v spojení s HG-AFS detekciou na separáciu Sb(III), Sb(V) a  $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ . Testovali rôzne mobilné fázy, pričom najlepšiu separačnú účinnosť zaznamenali rovnako ako predchádzajúci autori pri použití gradientovej elúcie medzi roztokom vínanu amónneho (250 mmol l<sup>-1</sup>, pH 5,5) a hydroxidu draselného (20 mmol l<sup>-1</sup>, pH 12). Opísaný postup využili pri špeciácii antimónu v riečnej vode. Optimalizáciu separačného postupu Sb(III), Sb(V) a  $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$  s rovnakým spojením (HPLC-HG-AFS) s využitím rovnakej kolóny opísali de Gregori a spol.<sup>70</sup>. Aj v tomto prípade využili gradientovú elúciu, avšak s roztokmi obsahujúcimi 20 mmol l<sup>-1</sup> EDTA + 2 mmol l<sup>-1</sup> hydrogénftalát draselný (pH 4,5) a 50 mmol l<sup>-1</sup>  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (pH 8,3). Retenčné časy boli: 1,22 min pre Sb(V), 2,31 min pre Sb(III) a 3,45 min pre  $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ . Uvedený postup použili pri špeciácii antimónu v morskej vode. Miniaturizovanú aniónovo-výmennú kolónu Supelcosil LC-SAX1 obsahujúcu silikagél s naviazanými propyltrimetylamóniovými ligandami spojenú s HG-AAS detekciou využili Zhang a spol.<sup>71</sup> na špeciáciu Sb(III) a Sb(V) v „naspájkovaných“ vodách. Ako elučné činidlo použili 50 mmol l<sup>-1</sup> roztok vínanu pri pH 5,5. Retenčný čas pre Sb(V) bol 0,5 min a pre Sb(III) 2,8 min. Rovnakú kolónu, avšak v spojení s HG-AFS detekciou použili aj Sayago

Tabuľka I

Porovnanie dosahovaných detekčných limitov pri stanovení a špeciácii antimónu vo vodách s využitím rôznych spojení separačnej techniky s metódami atómovej spektrometrie

Použitá metóda	Detekčný limit [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]			Lit.
	Sb(tot)	Sb(III)	Sb(V)	
CF-HG-AAS	0,04			27
FI-HG-AAS	0,05			20
HG-ET-AAS	10,0	5,00		10
HG-ICP-AES		1,20	4,50	36
SPE-Slurry-ET-AAS		0,03	0,03	50
FI-SPE-F-AAS		0,90		52
FI-SPE-ET-AAS		0,007		51
FI-SPE-ET-AAS		0,30		54
SPE-SFI-HG-AAS		0,06		55
CPE-F-AAS	2,08	1,82		60
FI-CPE-ETV-ICP-AES		0,09		61
HPLC-HG-AAS		50,0	6,00	66
HPLC-ICP-MS		7,50	0,90	66
HPLC-HG-ICP-MS		0,40	0,08	66
HPLC-ICP-AES		3,00	0,50	64
HPLC-HG-AAS		2,00	1,00	71
HPLC-HG-AFS		1,90	0,80	72
HPLC-HG-AAS		0,80	1,00	67
HPLC-HG-AFS		0,26	0,09	68
HPLC-HG-AFS		0,04	0,06	69
HPLC-HG-AFS		0,07	0,13	70

Pozn.: skratky - vid'. text

a spol.<sup>72</sup> na špeciáciu Sb(III) a Sb(V). Ako elučné činidlo použili  $60 \text{ mmol l}^{-1}$  roztok vínanu amónneho pri pH 6,9. Retenčný čas pre Sb(V) bol porovnateľný s dosiahnutým retenčným časom v predchádzajúcej práci (0,45 min), avšak retenčný čas pre Sb(III) bol o niečo horší (3,5 min). Dosiahnuté detekčné limity v tomto spojení (HPLC-HG-AFS) boli taktiež porovnateľné s dosiahnutými detekčnými limitmi v spojení HPLC-HG-AAS (tabuľka I).

Doposiaľ opísané postupy špeciácie umožňovali stanoviť Sb(III) a následne stanoviť celkový anorganický antimón väčšinou po redukcii Sb(V) s vhodným redukčným činidlom. Koncentrácia Sb(V) tak bola počítaná z rozdielu uvedených stanovení. Ako už bolo uvedené v kapitole 2, tento postup špeciácie môže predstavovať hlavný zdroj chýb v špeciálnej analýze antimónu, preto treba v tejto časti zdôrazniť, že spojenie HPLC s atómovými spektrometrickými detektormi (aj napriek vyššej cenovej náročnosti), umožňuje simultánnu separáciu a stanovenie nielen Sb(III), Sb(V), ale aj tri-metylovaného Sb(V) v jednom kroku, čím sa významne eliminuje spomínaný zdroj chýb.

#### 4.2. Plynová chromatografia (GC)

Kovy a organokovové zlúčeniny môžu byť stanovené využitím spojenia plynovej chromatografie (GC) s citlivými detektormi po predchádzajúcej derivatizácii, pri ktorej dochádza k transformácii polárnych neprchavých zlúčenín na ich nepolárne prchavé deriváty, ktoré je možné využiť pri analýze GC. V minulosti boli k tomuto účelu využívané Grignardove činidlá po vytvorení komplexu stanovovaného kovu alebo organokovovej zlúčeniny s tropolónom alebo s dietylditiokarbamátom sodným. V poslednom období sa ako derivatizačné činidlo začal využívať  $\text{NaBH}_4$  (cit.<sup>73</sup>).

Postup pre selektívne stanovenie Sb(III) v prítomnosti Sb(V) s využitím spojenia HG-GC-AAS opísali de la Calle-Guntiñas a Adams<sup>73</sup>. Prvým krokom v tomto prípade bolo vytvorenie komplexu Sb(III) s APDTC v prostredí octanového tlmivého roztoku (pH 4,5), ktorý bol extrahovaný do hexánu. Následne bol vyextrahovaný Sb(III) prevedený na prchavý trifenylstibín Grignardovou reakciou s fenylnagnézium bromidom a použitý na GC separáciu.

Tento postup využili pri stanovení Sb(III) v „naspájkovanej“ pitnej vode. Rovnaké spojenie HG-GC-AAS využili Dodd a spol.<sup>74</sup> na stanovenie  $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{O})(\text{OH})_2$  a  $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}(\text{O})\text{OH}$  v morských aj sladkých vodách. S využitím rovnakého spojenia, Koch a spol.<sup>75</sup> stanovili v povrchových vodách, ale aj v extraktoch rôznych vzoriek životného prostredia hlavne Sb(III) a Sb(V) a iba v malom počte vzoriek boli stanovené aj metylované druhy antimónu. Využitie spojenia HG-GC-ICP-MS napomohlo k identifikácii a kvantifikácii troch metylovaných zlúčenín antimónu ( $\text{CH}_3\text{SbH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SbH}$  a  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ ) v geomálnych vodách<sup>76</sup>.

On-line spojenie GC a ET-AAS na stanovenie prchavých metylovaných zlúčenín antimónu, ktoré vznikali za aeróbných podmienok pri kultivovaní húb *Scopulariopsis brevicaulis* vo vodných roztokoch obsahujúcich anorganické soli antimónu opísali vo svojej práci Craig a spol.<sup>77</sup>. Prchavé zlúčeniny antimónu zachytené v Tenax-TA (porózny polymérny reťazec zložený s 2,6-difenylným oxidom) boli termálne desorbované a následne oddelené na chromatografickej kolóne umiestnenej v kvapalnom dusíku. Po odstránení kvapalného dusíka bola kolóna elektrotermicky zahriata a prchavé zlúčeniny antimónu boli eluované v závislosti od ich narastajúcich teplôt varu a stanovené ET-AAS. Štruktúrne informácie o prchavých zlúčeninách antimónu získali pri využití spojenia GC-MS. Ako bolo zdokumentované<sup>78,79</sup>, jedine  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$  bol produkovaný už spomenutými kultúrami húb, v princípe však,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SbH}_2$  aj  $(\text{CH}_3)_2\text{SbH}$  môžu byť rovnako dobre stanovené s využitím uvedeného spojenia. Tie isté kultúry húb *S. brevicaulis* využili vo svojich prácach Andrewes a spol.<sup>80–82</sup> pri štúdiu vzniku metylovaných zlúčenín antimónu z roztoku, ktorý obsahoval soli Sb(III). Spojenie HG-GC využili spolu s AAS ako aj s ICP-MS detekciou. Okrem uvedenej štúdie využili tieto spojenia aj pri sledovaní demetylácie  $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ , ktorá podľa autorov závisí v hlavnej miere od pH a doprevádzajúcej matrice.

Nevýhody a určité problémy pri využití GC a derivatizácie s  $\text{NaBH}_4$  na špeciáciu prchavých zlúčenín Sb(III) súvisia s tým, že identifikácia a kvantifikácia prchavých hydridov je založená na porovnaní retenčných časov a plôch píkov s píkmí metylovaných štandardov antimónu, ktoré vzniknú reakciou  $\text{CH}_3\text{SbCl}_2$  alebo  $\text{CH}_3\text{SbO}$  s  $\text{NaBH}_4$  (cit.<sup>79</sup>). V tomto prípade sú však pozorované rôzne molekulové preskupenia, ktoré vznikajú v dôsledku demetylácie trimetylovaných zlúčenín antimónu počas analýzy. Takáto demetylácia vedie k vzniku  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{SbH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SbH}$  a  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ . Následne spoľahlivá identifikácia za určitých experimentálnych podmienok s využitím AAS detekcie môže predstavovať problém, ktorý je v literatúre často diskutovaný, avšak doteraz nie je jednoznačne vyriešený<sup>82,83</sup>. Z toho dôvodu sa často využíva ako detektor MS, prípadne ICP-MS, ktoré poskytnú molekulové informácie o sledovaných prchavých zlúčeninách antimónu. Takéto riešenia však vedú k značnému predraženiu analýz, čo sa stáva hlavným kritériom, ktoré diskriminuje využitie už spomenutých spojení v bežných prevádzkových laboratóriách.

## 5. Záver

V špeciálnej analýze ostáva výzvou riešenie nasledovných problémov: 1) zachovanie integrity stanovovanej špecie počas celého analytického procesu, 2) stanovenie extrémne nízkych koncentrácií jednotlivých špecií a 3) špeciácia v komplexných reálnych matriciach. Aj napriek enormnému záujmu venovanému tejto oblasti analytickej chémie, ostávajú problémy spojené s odberom vzorky, jej uskladnením a predúpravou pred samotnou analýzou v mnohých prípadoch nevyriešené, alebo im nie je venovaná dostatočná pozornosť<sup>84</sup>, čo môže viesť k hlavným a závažným chybám, ktoré už nemožno ďalším analytickým postupom odstrániť a ktoré sa prejavujú chybnou interpretáciou výsledkov<sup>85</sup>.

Špeciálna analýza antimónu predstavuje komplikovanú analytickú úlohu, pretože už aj pri bežne stanovovaných anorganických špeciách antimónu vo vodách môže dochádzať k rýchlej oxidácii Sb(III) na Sb(V) za niekoľko hodín po odbere<sup>86</sup>. Preto je potrebné zabezpečiť a overiť, či je Sb(V) naozaj hlavná špecie prítomná v analyzovaných vzorkách, alebo je to len dôsledok rýchlej oxidácie a nedôslednej stabilizácie vzoriek prídavkami vhodných činidiel, ktoré nesmú ovplyvňovať pôvodné zloženie vzorky.

K vyriešeniu problému spoľahlivého stanovenia extrémne nízkych koncentrácií stanovovaných špecií napomáha spojenie vysoko selektívnych separačných techník s vysoko citlivými detekčnými technikami. Je však potrebné spomenúť nedostatok, resp. absenciu certifikovaných referenčných materiálov pre jednotlivé špecie (v prípade antimónu ide predovšetkým o nedostatok vhodných organických zlúčenín), ktoré sú potrebné pre identifikáciu neznámych píkov pri využití HPLC alebo GC separácie, a tiež k validovaniu nových analytických postupov a metód.

Napriek súčasným poznatkom o negatívnych účinkoch antimónu a jeho zlúčenín na živé organizmy, doposiaľ sú uzákonené maximálne hraničné koncentrácie iba pre celkový antimón v pitných vodách (Americkou agentúrou pre ochranu životného prostredia<sup>87</sup> je to  $6 \mu\text{g l}^{-1}$  a Radou Európskeho spoločenstva Európskej únie<sup>88</sup> je to  $5 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Stále nové štúdie dokazujúce rozdielnu mieru toxických účinkov jednotlivých zlúčenín antimónu však budú viesť k snahám uzákoniť limitné koncentrácie pre rozdielne formy tohoto analytu. Aj v takomto prípade pre stanovenie jednotlivých špecií antimónu bude nevyhnutné používanie validovaných postupov. Aj napriek tomu, že v tejto oblasti analytickej chémie boli získané mnohé nové poznatky a významné výsledky, ešte stále ostávajú niektoré problémy nevyriešené a mnohé otázky nezodpovedané.

*Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied VEGA č. 1/4464/07 a VEGA č. 1/3561/06 a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. LPP-0038-06 a LPP-0188-06.*

## LITERATÚRA

1. Filella M., Belzile N., Chen Y. W.: *Earth Sci. Rev.* 57, 125 (2002).
2. Flower B. A., Goering P. L.: *Antimony*, v Merian E. (ed.): *Metals and Their Compounds in the Environment*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.
3. Krachler M., Emons H., Zheng J.: *TRAC-Trends Anal. Chem.* 20, 79 (2001).
4. Farkašová I., Zavadská M., Žemberyová M.: *Chem. Listy* 93, 173 (1999).
5. Dědina J., Tsalev D. L.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. J. Wiley, Chichester 1995.
6. Smichowski P., Madrid Y., Cámara C.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 360, 623 (1998).
7. Zhang B. G., Wang Y., Wang X. S., Chen X. L., Feng J. X.: *Talanta* 42, 1095 (1995).
8. Apte S. C., Howard A. G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 1, 221 (1986).
9. Dědina J.: *Prog. Anal. Spectrosc.* 11, 251 (1988).
10. Cabon J. Y., Madec C. L.: *Anal. Chim. Acta* 504, 209 (2004).
11. Niedzielski P., Siepak M.: *Chem. Ecol.* 21, 241 (2005).
12. Niedzielski P., Siepak M.: *Anal. Lett.* 36, 971 (2003).
13. Ding W. W., Sturgeon R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 225 (1996).
14. Kratzer J., Dědina J.: *Spectrochim. Acta, B* 60, 859 (2005).
15. Andrae M. O., Asmode J. F., Foster P., Van't dack L.: *Anal. Chem.* 53, 1766 (1981).
16. Schramel P., Xu L. Q.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 340, 41 (1991).
17. Fuentes E., Pinochet H., De Gregori I., Potin-Gautier M.: *Spectrochim. Acta, B* 58, 1279 (2003).
18. Semenova N. V., Lealb L. O., Fortezab R., Cerdà V.: *Anal. Chim. Acta* 530, 113 (2005).
19. Risnes A., Lund W.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 943 (1996).
20. Welz B., Sucmanová M.: *Analyst* 118, 1417 (1993).
21. Welz B., Sucmanova M.: *Analyst* 118, 1425 (1993).
22. Chen H. W., Brindle I. D., Zheng S. G.: *Analyst* 117, 1603 (1992).
23. Niedzielski P., Siepak J., Kowalczyk Z.: *Pol. J. Environ. Stud.* 8, 183 (1999).
24. Niedzielski P., Siepak J.: *Chem. Environ. Res.* 10, 117 (2001).
25. Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., Przybyłek J.: *Pol. J. Environ. Stud.* 11, 219 (2002).
26. Niedzielski P., Siepak M., Grabowski K.: *Pol. J. Environ. Stud.* 12, 213 (2003).
27. Niedzielski P.: *Environ. Monit. Assess.* 118, 231 (2006).
28. Deng T. L., Chen Y. W., Belzile N.: *Anal. Chim. Acta* 432, 293 (2001).
29. Sturgeon R. E., Willie S. N., Berman S. S.: *Anal. Chem.* 57, 2311 (1985).
30. de la Calle-Guntiñas, Madrid Y., Cámara C.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 343, 597 (1992).
31. Yamamoto M., Uraka K., Murashige K., Yamamoto Y.: *Spectrochim. Acta, B* 36, 61 (1981).
32. Campbell A. T., Howard A. G.: *Anal. Proc.* 26, 32 (1989).
33. Yamamoto M., Uraka K., Murashige K., Yamamoto Y.: *Anal. Lett.* 14, 21 (1981).
34. Mohammad B., Ure A. M., Reglinski R., Littlejohn D.: *Chem. Speciation Bioavailability* 3, 117 (1990).
35. de la Calle-Guntiñas M. B., Torralba R., Madrid Y., Palacios M. A., Bonilla M., Cámara C.: *Spectrochim. Acta, B* 47, 1165 (1992).
36. Feng Y. L., Narasaki H., Chen H. Y., Tian L. C.: *Anal. Chim. Acta* 386, 297 (1999).
37. Cerdà V., Estela J. M., Forteza R., Cladera A., Becerra E., Altimira P., Sitjar P.: *Talanta* 50, 695 (1999).
38. Miró M., Estela J. M., Cerdà V.: *TRAC-Trends Anal. Chem.* 21, 199 (2002).
39. Shanbhag B. S., Turel Z. R.: *J. Radioanal. Nuclear Chem.* 254, 365 (2002).
40. Sargar B. M., Rajmane M. M., Anuse M. A.: *J. Serbian Chem. Soc.* 69, 283 (2004).
41. Patil S. S., Sawant A. D.: *Indian J. Chem., A* 37, 1038 (1998).
42. Garboś S., Bulska E., Hulanicki A., Fijalek Z., Soltys K.: *Spectrochim. Acta, B* 55, 795 (2000).
43. Bandekar S. V., Dhadke P. M.: *Indian J. Chem., A* 39, 548 (2000).
44. Sarkar S. G., Dhadke P. M.: *Sep. Purif. Technol.* 15, 131 (1999).
45. Iyer J. N., Dhadke P. M.: *Indian J. Chem. Technol.* 10, 665 (2003).
46. Trivelin L. A., Rohwedder J. J. R., Rath S.: *Talanta* 68, 1536 (2006).
47. Yamamoto K., Shimakawa T.: *Anal. Sci.* 16, 641 (2000).
48. de la Calle-Guntiñas M. B., Madrid Y., Cámara C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 745 (1993).
49. Smichowski P., de la Calle M. B., Madrid Y., Cobo M. G., Cámara C.: *Spectrochim. Acta, B* 49, 1049 (1994).
50. Gabroś S., Bulska E., Hulanicki A., Shcherbinina N. I., Sedykh E. M.: *Anal. Chim. Acta* 342, 167 (1997).
51. Garboś S., Rzepecka M., Bulska E., Hulanicki A.: *Spectrochim. Acta, B* 54, 873 (1999).
52. Garboś S., Bulska E., Hulanicki A.: *At. Spectrosc.* 21, 128 (2000).
53. Saracoglu S., Soylak M., Dogan M., Elci L.: *Anal. Sci.* 19, 259 (2003).
54. Bosch-Ojeda C., Rojas F. S., Pavon J. M. C., Martín L. T.: *Anal. Bioanal. Chem.* 382, 513 (2005).
55. Erdem A., Eroglu A. E.: *Talanta* 68, 86 (2005).
56. Halko R., Hutta M.: *Chem. Listy* 94, 990 (2000).
57. Silva M. F., Cerutti E. S., Martinez L. D.: *Microchim. Acta* 155, 349 (2006).
58. Bezerra M. D., Arruda M. A. Z., Ferreira S. L. C.: *Appl. Spectrosc. Rev.* 40, 26 (2005).
59. Stalikas C. D.: *TRAC-Trends Anal. Chem.* 21, 343



- (2002).
60. Fan Z. F.: *Microchim. Acta* 152, 29 (2005).
  61. Li Y. J., Hu B., Jiang Z. C.: *Anal. Chim. Acta* 576, 207 (2006).
  62. Zheng J., Ohata M., Furuta N.: *Analyst* 125, 1025 (2000).
  63. Zheng J., Ohata M., Furuta N.: *Anal. Sci.* 16, 75 (2000).
  64. Ulrich N.: *Anal. Chim. Acta* 359, 245 (1998).
  65. Krachler M., Emons H., Zheng J.: *Trends Anal. Chem.* 20, 79 (2001).
  66. Smichowski P., Madrid Y., de la Calle-Gutiñas M. B., Cámara C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 815 (1995).
  67. Satiroglu N., Bektas S., Genc O., Hazer H.: *Turkish J. Chem.* 24, 371 (2000).
  68. Sayago A., Beltran R., Recamales M. A. F., Gomez-Ariza J. L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1400 (2002).
  69. Miravet R., Lopez-Sanchez J. F., Rubio R.: *J. Chromatogr., A* 1052, 121 (2004).
  70. De Gregori I., Quiroz W., Pinochet H.: *J. Chromatogr., A* 1091, 94 (2005).
  71. Zhang X. R., Cornelis R., Mees L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 205 (1998).
  72. Sayago A., Beltran R., Gomez-Ariza J. L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 423 (2000).
  73. de la Calle-Gutiñas M. B., Adams F. C.: *J. Chromatogr., A* 764, 169 (1997).
  74. Dodd M., Grundy S. L., Reimer K. J., Cullen W. R.: *Appl. Organomet. Chem.* 6, 207 (1992).
  75. Koch I., Wang L. X., Feldmann J., Andrewes P., Reimer K. J., Cullen W. R.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 77, 111 (2000).
  76. Hirner A. V., Feldmann J., Krupp E., Grümping R., Goguel R., Cullen W. R.: *Org. Geochem.* 29, 1765 (1998).
  77. Craig P. J., Jenkins R. O., Dewick R., Miller D. P.: *Sci. Tot. Environ.* 229, 83 (1999).
  78. Jenkins R. O., Craig P. J., Miller D. P., Stoop L. C. A. M., Ostah N., Morris T. A.: *Appl. Organomet. Chem.* 12, 449 (1998).
  79. Jenkins R. O., Craig P. J., Goessler W., Miller D. P., Ostah N., Irgolic K. J.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 882 (1998).
  80. Andrewes P., Cullen W. R., Feldman J., Koch I., Polishchuk E.: *Appl. Organomet. Chem.* 13, 681 (1999).
  81. Andrewes P., Cullen W. R., Feldman J., Koch I., Polishchuk E., Reimer K. J.: *Appl. Organomet. Chem.* 12, 827 (1998).
  82. Koch I., Feldman J., Lintschinger J., Serves S. V., Cullen W. R., Reimer K. J.: *Appl. Organomet. Chem.* 12, 129 (1998).
  83. Dodd M., Pergantis S. A., Cullen W. R., Li H., Eigendorf G. K., Reimer K. J.: *Analyst* 121, 223 (1996).
  84. Francesconi K. A., Kuehnelt D.: *Analyst* 129, 373 (2004).
  85. Burguera M., Burguera J. L.: *Talanta* 44, 1581 (1997).
  86. Krachler M., Emons H.: *Anal. Chim. Acta* 429, 125 (2001).
  87. United States Environmental Protection Agency: *National Primary Drinking Water Standards*. USEPA Office of Water, Washington, DC, USA, Doc. 810-F-94-001, 1999.
  88. Council of the European Union: *Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water Intended for Human Consumption*. Official Journal L 330, 05/12/1998, pp. 32–54, 1998.

**I. Hagarová and J. Kubová** (*Geological Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Speciation of Antimony in Waters Using Separation Coupled with Atomic Spectrometry**

The interest in the determination of different Sb species in natural waters is due to the fact that their toxicological and physiological behavior strongly depends on their chemical forms and oxidation states. The purpose of this article is to review and evaluate methods for Sb speciation in waters based on selective hydride generation of Sb (III) and on coupling of different separation techniques (liquid-liquid extraction, solid phase extraction, cloud point extraction, ion-exchange HPLC and GC) with atomic spectrometric methods (AAS, atomic emission spectrometry and atomic fluorescence spectrometry). This review covers the literature published over the period 1998–2006.