



Zastosowania technik łączonych (cz. II)

Analityka specjacyjna wybranych metali i metaloidów – antymon i tal

Rajmund Michalski, Sebastian Szopa, Magdalena Jabłońska, Aleksandra Łyko*

Antymon

Antymon, tak jak i arsen należy do grupy 15 układu okresowego w związku z czym ich właściwości fizyko-chemiczne są podobne i w przeszłości pierwiastki te i ich związki były oznaczane często razem [1]. Antymon jest białoniebieskim, kruchym półmetalicznym pierwiastkiem. W starożytnym Egipcie związki antymonu miały zastosowanie jako kosmetyki. Alchemicy uważali, że tam, gdzie znajduje się antymon, tam jest i złoto. Antymon w większości reakcji zachowuje się jak metal, lecz w niektórych przejawia cechy niemetali. Posiada rzadką cechę - jego postać stała ma mniejszą gęstość niż ciekła (podobnie jak w przypadku wody).

Antymon występuje w pokładach węgla, zwłaszcza węgla brunatnego, w oleju opałowym i w benzynie. W węglach jego stężenie osiąga wartości nawet do 30 mg/kg, a w popiołach 100 mg/kg. Natomiast w ropie naftowej stężenie to waha się w granicach od 0,001 do 0,1 mg/kg. Antymon jest składnikiem wielu stopów i służy do produkcji substancji ogniotrwałych. Związki tego

pierwiastka wykorzystywane są w medycynie, a także jako składnik zapalek, do wulkanizowania gumy, do produkcji porcelany, do produkcji porcelanów oraz w biomedycynie – jako czynniki terapeutyczne w leczeniu chorób tropikalnych i pasożytniczych. Nie licząc zerowego, antymon może występować na czterech stopniach utlenienia tj. -3, +3, +4 i +5. W środowisku biologicznym i geochemicznym występuje głównie jako Sb^{3+} i Sb^{5+} . Jest obecny we wszystkich elementach środowiska, a jego naturalne tło w różnych matrycach środowiskowych jest silnie zróżnicowane [2]. W wodach czystych jego zawartość zazwyczaj nie przekracza 1 $\mu\text{g/L}$, a w skałach wynosi do 500 mg/kg. Poza naturalnymi źródłami antymon występuje również jako zanieczyszczenie antropogeniczne. W Japonii corocznie w przemyśle wykorzystuje się ponad 20 000 ton tego pierwiastka, a co ciekawe arsenu, który jest zdecydowanie bardziej toksyczny – tylko około 100 ton.

Specjacja antymonu jest istotna szczególnie w zakresie analityki środowiskowej

i klinicznej, ponieważ jest to pierwiastek toksyczny, a jego biodostępność i reaktywność zależy nie tylko od stopnia utlenienia, ale także od natury poszczególnych związków. Ogólnie nieorganiczne związki antymonu są bardziej toksyczne od związków organicznych, a związki $Sb(III)$ około 10 razy bardziej toksyczne od związków $Sb(V)$. Z kolei toksyczność związków antymonu jest około 10 razy mniejsza niż związków arsenu, ale zależy to od ich stopnia utlenienia i struktury. Antymon jako pierwiastek jest bardziej toksyczny niż jego sole [3].

Rola biologiczna antymonu w organizmie nie jest do końca znana. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) stwierdziła, że istnieją wystarczające dowody z badań na zwierzętach, aby uznać Sb_2O_3 za związek rakotwórczy [4]. Z drugiej strony U.S. EPA [5] i German Research Community [6] klasyfikują antymon jako zanieczyszczenie główne, ale nie wskazują na jego kancerogenność.

Pierwsze prace związane z specjacją antymonu opublikowano na początku lat

80-tych XX wieku [7]. Analitikę specjacyjną antymonu i jego związków możemy podzielić na: oznaczanie $Sb(III)$ i $Sb(V)$ oraz oznaczanie jego związków organicznych. Organiczne związki antymonu oznaczane w środowisku to min. $[MeSbO(OH)_2]$, $[Me_2SbOOH]$, $[MeSbH_2]$ i $[Me_2SbH]$ [8]. Niestety związki te nie są dostępne jako wzorce i na potrzeby analityczne są otrzymywane w laboratoriach. Metylowane związki $Sb(V)$ są zazwyczaj redukowane do odpowiednich związków $Sb(III)$: $MeSbO(OH)_2$ do $MeSbH_2$, Me_2SbOOH do Me_2SbH i Me_3SbX_2 do Me_3Sb .

Specjacja antymonu i jego związków zazwyczaj odbywa się z wykorzystaniem chromatografii gazowej lub cieczowej. Czasami wykorzystywane są metody elektroforezy kapilarnej [9]. Stosując metody chromatografii gazowej w analityce specjacyjnej antymonu i jego związków, zazwyczaj wykorzystuje się fakt, że wszystkie jego związki organiczne są gazami w temperaturze pokojowej. Niestety związki te są najczęściej nietrwałe.



Związki Sb(III) i Sb(V) są redukowane do SbH_3 , który w temperaturze pokojowej jest toksycznym gazem o zapachu czosnku. Specjacja jest prowadzona w dwóch etapach: najpierw część próbki jest poddawana redukcji przy wysokim pH (bez zatężenia), w jakich to warunkach tylko związki Sb(III) są redukowane. Następnie druga część próbki jest redukowana i zawartość Sb(V) jest obliczana z różnicy.

W metodach rozdzielania opartych na chromatografii gazowej najważniejsze ograniczenia to fakt, że tylko związki, które ulegają redukcji mogą być oznaczane. Problemem jest także to, że Sb(III) jest bardzo nietrwały i łatwo utlenia się do Sb(V), w związku z czym w wielu pracach opisano relatywnie wysoką zawartość właśnie Sb(V) w próbkach analizowanych. Alternatywną jest chromatografia cieczowa w różnych swoich odmianach, która pozwalają na jednoczesne oznaczanie związków Sb(III) i Sb(V). Anality takie jak: Sb(III), Sb(V) czy Me_3SbX_2 są anionami i mogą być oznaczane jako jony.

Najważniejsze problemy związane z analityką specjacyjną antymonu i jego związków to: – niedostępność i nietrwałość wzorców związków antymonu. Wzorce Sb(III) i Sb(V) są niestabilne. Brakuje certyfikowanych materiałów odniesienia dla związków antymonu, a ponadto trudno otrzymać odpowiednie wzorce w reakcjach chemicznych. Niewiele nieorganicznych i gazowych związków Me_3Sb jest dostępnych komercyjnie. Tylko

Me_3SbCl_2 , MeSbBr_2 , Me_3SbO i $\text{Me}_3\text{Sb(OH)}_2$ są produkowane z odpowiednią czystością i w odpowiednich ilościach;

– problemy związane z niskimi i ultraniskimi zawartościami analitów w próbkach, często z złożonej matrycy;

– problemy związane z nieodpowiednią rozdzielczością pików i wykrywalnością. W przypadku stosowania chromatografii cieczowej problemem jest ogonowanie, szczególnie pików Sb(III). W roztworach wodnych Sb(III) tworzy dwuwartościowy (a nawet trójwartościowy) jon silnie oddziaływający z żywicą. Poza tym czasy retencji dla jonów Sb(III), Sb(V) i Me_3SbX_2 są zbliżone i trudno je rozdzielać.

Antymon i jego związki są najczęściej oznaczane w wodach do spożycia, wodach mineralnych i w wodach powierzchniowych. Informacje na temat zawartości różnych form specjacyjnych antymonu w środowisku nie są obszerne. Zazwyczaj dotyczą one konkretnych zbiorników wodnych i rzek, lub gleb z poszczególnych terenów i roślin tam rosnących.

Spore zainteresowanie dotyczy analiz zawartości antymonu i jego związków w próbkach biomedycznych. Wyzwaniem dla analityków jest matryca takich próbek (mocz, tkanki żywe). Próbkę takie zawierają dużo białek, substancji wielkocząsteczkowych i enzymów, które mogą łączyć się z związkami antymonu i powodować jego utlenienie lub redukcję.

Mechanizm toksycznego działania tych związków nie jest wyjaśniony do końca, a związ-

ki te były i są stosowane do leczenia różnych chorób, w tym tropikalnych. Dane literaturowe w zakresie analityki specjacyjnej antymonu wykonywanej za pomocą różnych technik łączonych zestawiono w tabeli 1.

Tal

Tal jest niemetalem z grupy 16 układu okresowego. Jest miękkim, srebrzystym metalem, podobnym z wyglądu do ołowiu, a jego powierzchnia szybko matowieje na powietrzu na skutek utleniania. Reaguje z rozcieńczonymi mocnymi kwasami nieorganicznymi (z wyjątkiem kwasu solnego), wypierając z nich wodór. Tal występuje w związkach na +1 i +3 stopniu utlenienia. Kationy Tl^+ są bezbarwne, a wodorotlenek talu(I) jest rozpuszczalną, mocną zasadą. Jony Tl^{3+} istnieją w roztworze tylko przy pH bliskim 0, w wyższym wytrąca się Tl(OH)_3 [10].

Związki talu są silnie toksyczne. W formie pyłu tal jest również toksyczny, ponieważ utlenia się w kontakcie z powietrzem. Do zatrucia może dojść drogą pokarmową lub oddechową. Charakterystyczny objaw zatrucia to łysienie poprzedzone czernieniem mieszków włosowych. Ponadto występują zaburzenia trawienia, bóle, zmiany psychiczne, uszkodzenia układu sercowo-naczyniowego. Dawniej sole talu były częstym składnikiem trucizn przeciw gryzoniom.

Tal występuje w skorupie ziemskiej w średniej ilości 0,6 ppm. Jako pierwiastek śladowy towarzyszy pokładom

rud zawierających związki siarki i potasu. Sole talu(I) są łatwo absorbowane poprzez skórę i zazwyczaj w ten sposób przedostają się do organizmów żywych. Jednym z ważnych źródeł talu i jego związków jest żywność, dlatego monitorowanie jej jakości jest obecnie bardzo ważne. W przypadku analiz klinicznych tal i jego związki są zazwyczaj oznaczane w moczu, ślinie, tkankach i we krwi [11].

W analityce talu stosowane są zazwyczaj takie techniki analityczne jak: atomowa spektrometria absorpcyjna, kulometria, spektrofotometria, ICP-MS, atomowa spektrometria absorpcyjna, spektrofotometria fluorescencyjna, czy różnicowa voltamperometria strippingowa.

W przeciwieństwie do dość dobrze rozpoznanych metod analizy antymonu i arsenu, istnieje ogromna presja ze strony zarówno toksykologów, jak i chemików analityków na opracowanie wiarygodnych metod oznaczania talu, szczególnie w próbkach o złożonej matrycy. W ostatnich latach opisano przykłady oznaczania talu i jego związków w próbkach wód, śniegu, gleb, osadów czy cementu. Dane literaturowe w zakresie analityki specjacyjnej talu wykonywanej za pomocą różnych technik łączonych zestawiono w tabeli 2.

Podsumowanie

Antymon i tal należą do pierwiastków, które ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne jak i toksykologiczne należą do wyjątkowo „ciekawych” obiektów badań

Tabela 1. Wybrane przykłady literaturowe zastosowania technik łączonych w analizie specyjnej antymonu

Anality	Kolumna analityczna	Eluent	Rodzaj detekcji	Matryca	Literatura
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Hamilton PRP-X100	15 mM HNO ₃	HPLC- ICP-MS	Rośliny	[12]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Hamilton PRP-X100	Kwas ftalowy, kwas winowy, kwas 4-hydroksybenzoesowy, kwas benzoesowy, kwas cytrynowy	HPLC- ICP-MS	Wody powierzchniowe, ekstrakty glebowe	[13]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Hamilton PRP-X100	Kwas ftalowy	HPLC- ICP-MS	Zanieczyszczone gleby	[13]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , MMA, DMA, AB, AC	DEVELOFIL C30-UG-5, CHEMCOSORB 7SAX	Kwas malonowy, 1-butylosulfonian sodu, cytrynian amonu, metanol	HPLC- ICP-MS	Próbki biologiczne i środowiskowe	[14]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂	Hamilton PRP-X100 Dionex IonPac AS 14, AG 14	20mM EDTA	HPLC- ICP-MS	Mocz	[15]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Hamilton PRP-X100	10 mM EDTA–1 mM kwasu ftalowego (pH 4.5)	HPLC- ICP-MS, ESI-MS	Pył zawieszony	[16]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂	ION-120, Supelcosil SAX Hamilton PRP-X100, Dionex IonPak AS 14, IonPak AG 14, Dionex IonPak AS 9 IonPak AG 14,)	NH ₄ HCO ₃ , EDTA, kwas winowy	HPLC-HG-AAS	Próbki środowiskowe	[17]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ , TMS(OH) ₂	Hamilton PRP-X100, Asahipak GS520HG	10 mM L21 TMAH pH 12,	HPLC-ICP-MS	Pył zawieszony	[18]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Supelcosil LC-SAX 1	50 mM winian amonu	HPLC-HG-AAS	Wody	[19]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Hamilton PRP-X100	10 mM EDTA, 1mM kwas ftalowy pH 4.5	HPLC-ICP-MS	Gleby	[20]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂	PRP X-100	50 mM winian amonu pH 5,5 20 mM KOH pH 12	IC-HG-AFS HPLC-ICP-MS	Ekstrakty roślinne	[21]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Silica-based solid-phase extraction cartridges	Ditiokarbaminian pirolidyno amonu (APDC)	SPE (Solid phase Extraction) – ICP-MS	Wody	[22]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Hamilton PRP X-100	20 mM EDTA, pH 4.5	HPLC-ICP-MS	Gleby	[23]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	Hamilton PRP X-100	10 mM EDTA 1 mM kwas ftalowy pH 4.5	HPLC-ICP-MS	Materia zawieszona	[24]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	-----	3 g/l L-cysteina	HG-ICP-AES	Wody	[25]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺	Dimercaptosuccinic acid chemically modifying mesoporous titanium dioxide microcolumn	Woda (różne pH)	SPE-ICP-OES	Wody naturalne	[26]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ , TMS(OH) ₂	Hamilton PRP-X100, Hamilton PRPX-200, Supelcosil LC-SCX, Hamilton PRP1, Phenomenex Intersil 5 ODS	KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄ 0.5–5 mM; pH: 5–8, KHCO ₃ /K ₂ CO ₃ 1–50 mM; pH 7.8–10.8, Pirydyna 2,6 kwas dikarboksylowy (PDCA): 5–20 mM, pH 5.0, EDTA 5–50 mM; pH 4.3–7.0 HNO ₃ 1–4 mM, Etylenodiamina (NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂) 1.5–20 mM	HPLC-ICP-MS, HPLC-FAAS	Próbki środowiskowe	[27]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , MMA, DMA, AB, AC, PAA, Se ⁴⁺ , Se ⁶⁺ , SeMet ⁺ , Te ⁴⁺	Dionex IonPak AS14	2 mmol wodorowęglan amonu, pH 8.2, 2.2 - 45 mM kwas winowy	HPLC-ICP-MS	Ekstrakty z ryb	[28]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , MMSb ⁴⁺ , DMSb ³⁺ , TMSb ²⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , MMA, DMA,	Teflon tube packed with SE-30 on Chromosorb W-HP	Ciekły azot	HG-SPE-ICP-MS	Wody powierzchniowe	[29]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	---	40mM kwas tioglikolowy pH 10	SPE-ICP-OES, SPE-ICP-MS	Wody, ekstrakty z drożdży	[30]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	Hamilton PRP-X100	20 mM EDTA, 2 mM PHP, pH 4.5	HPLC-ICP-MS	Wody	[31]
Sb ³⁺ , Total Sb, As ³⁺ , Total As	-----	l-cysteina, kwas solny 2M	HG -AFS	Zioła	[32]



Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	----	H ₂ O, 0.05 M EDTA, 0.25 M H ₂ SO ₄	HG -AFS	Gleby	[33]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	Hamilton PRP-X100	10 mM EDTA, 1mM phthalic acid, pH 4.5	HPLC-ICP-MS	Wody	[34]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	Hamilton PRP-X100	20 mM EDTA , 2 mM KHP, pH 4.5	HPLC-ICP-MS	Soki z cytru- sów, wody mineralne	[35]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	Hamilton PRP-X100	5 mM HNO ₃ , pH 6.0	HPLC-ICP-MS	Ekstrakty z tkanek zwierzęcych	[36]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ ,	Hamilton PRP-X100	20 mM EDTA , 2 mM KHP, pH 4.5	HPLC-HG-AFS	Woda morska	[37]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	Hamilton PRP-X100	EDTA 2 - 20 mM, pH 4.7	HPLC-ICP-MS, FI-HG-ICP-MS	Próbki biologiczne	[38]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ ,	Dionex IonPac AS15/ AG 15	20mM EDTA, pH4.5 NH ₄ OH, 1mM EDTA, pH 11	HPLC-ICP-MS	Próbki Pteris vittata	[39]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	Microcolumn with immo- bilized aminoacid	Stężony HCl	HG-ICP-OES	Mocz	[40]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	Hamilton PRP-X100	200mM winian amonu	HPLC-HG-AFS	Pył zawieszony	[41]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ ,	Hamilton PRP-X100	20mM EDTA+ 2mM wodoroftalan amonu, pH 4.5 50mM wodorofosforan amonu pH 8.3	HPLC-(UV)-HG- AFS	Ekstrakty z alg I mięczaków	[42]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbO,	Hamilton PRP-X100	2 mM kwas ftalowy 2mM kwas 4-hydroksybenzoesowy	HPLC-ICP-MS, HPLC-ICP-OES	Wody powierzch- niowe, Ekstrakty glebowe	[43]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ ,	Hamilton PRP-X100	EDTA-KHP 20mM pH 4.5	HPLC-HG-AFS	Osady denne	[44]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ ,	Hamilton PRP-X100	20mM EDTA, 8mM KHP 1mM K ₂ CO ₃ , pH 10	HPLC-HG-AFS	Próbki środowiskowe	[45]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , MMA, DMA, AB, AC, TMAO, TeMA	Develosil C30-UG-5	10mM butylosulfonian sodu, 4mM kwas malonowy, 4mM wodorotle- nek tetrametyloaminy, 0.1 (v/v)% Metanol, 20mM winian amonu, pH 2,0	HPLC-ICP-MS	Wody źródlane, próbki ryb	[46]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	Hamilton PRP-X100	250 mM winian amonu, pH 5.5, 20 mMKOH, pH 12.0	HPLC-ICP-MS	Popiół wulkaniczny	[47]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	-----	1,5M HAc, 0,5M H ₂ SO ₄	FIA-HG-AAS	Próbki biologiczne	[48]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ ,	CETAC ION-120 Dionex IonPac AS 14	2mM NH ₄ HCO ₃ , 1mM kwas wino- wy, pH 8.5 1.25mM EDTA, pH 4.7	HPLC-ICP-MS	Woda pitna	[49]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	----	5.0*10 ⁻⁵ mol L BPHA (N-benzoilo- -N-fenyhydroksyylamina), Triton X-114 (0.20% (v=v))	SPE - FAAS	Wody	[50]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ ,	Hamilton PRP-X100	20mMEDTA, 2mMKHP pH 4.5, 50mM (NH ₄) ₂ HPO ₄ pH 8.3	HPLC-HG-AFS	Woda morska	[51]
Sb ³⁺ , Total Sb	-----	-----	HS-SDME-ETAAS	Wody jeziorne, gleby	[52]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ ,	Hamilton PRP-X100, Dionex IonPac AS4A-SC	12 mM wodorotlenek tetrametyloaminy	HPLC-ICP-MS, ESI-MS	Próbki środowiskowe	[53]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , MMA, DMA, Se ⁴⁺ , Se ⁶⁺ , SeMet ⁺ ,	Dionex IonPak AS 14 + IonPak AG 14	2 mM wodorowęglan amonu, 2.2 mM kwas winowy, pH 8.2 2 mM wodorowęglan amonu, 45 mM kwas winowy, pH 8.2 w	HPLC-ICP-MS	Sztucznie przygotowane wzorce wód	[54]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	Hamilton PRP-X100	250mM winian amonu pH 5.5, 20mM KOH pH12	HPLC-HG-AFS, HPLC-ICP-MS	Popioły z spala- nia węgla	[55]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ ,	Synchropak Q300	5 mM EDTA, 2 mM kwas ftalowy, pH 4.5	HPLC-ICP-MS	Woda pitna	[56]
Sb ⁵⁺ , Sb ⁵⁺ -Lac _n Sb ⁵⁺ -Cit _n	Hamilton PRP-X100	20 mMEDTA, 2 mM kwas ftalowy, pH 4.5	HPLC-ICP-MS HPLC-ESI-MS	Jogurty, soki owocowe, mocz	[57]
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , TMSbCl ₂ ,	Phenomenex SAX-SB	100 mM winian amonu	HPLC-ICP-MS	Sztucznie przygotowane wzorce wód	[58]



w zakresie analityki specjacyjnej. Przyczyną nowego spojrzenia na obecność i rolę związków antymonu i talu w środowisku jest ciągle rozwijanie metod analitycznych (w tym technik łączonych) a także toksykologii, biochemii i chemii środowiska.

Spśród trzech omawianych w dwóch częściach niniejszej pracy pierwiastków najczęściej danych literaturowych dotyczy arsenu i jego form secjacyjnych, a najmniej talu i jego związków. Najbliższe lata powinny przynieść nowe dane zarówno na temat właściwości wybranych form specjacyjnych tych pierwiastków, jak i metod umożliwiających ich oznaczenie na jeszcze niższych poziomach stężeń w tym w próbkach o tak złożonej matrycach, jak próbki żywności czy tkanki żywe.

W analityce specjacyjnej arsenu, antymonu i talu stosowane są coraz częściej techniki łączone, które stwarzają nieznanne dotychczas możliwości, aczkolwiek nie są pozbawione ograniczeń.

Literatura

[1] Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology, Gebel T., *Chemico-Biological Interaction*, 107, (1997), 131-144
 [2] Antimony mobility in lead smelter-polluted soils, Ettler V., Tejnecky V., Mihajlevic M., Sebek O., Zuna M., Vanek A., *Goedermia*, 155, (2010), 409-418
 [3] Antimony in the environment as a global pollutant: A review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols, Smi-

chowski P., *Talanta*, 75 (2008), 2-14.

[4] International Agency for Research on Cancer. Summary & Evaluations, <http://www.inchem.org/documents/arc/vol47/47-11.html>

[5] US Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System (IRIS) on Antimony, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Developments, Washington, DC, 1999.

[6] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) Analysis of hazardous Substances in Biological Materials, VCH, Weinheim, 1994, p.51

[7] Andreae M.O., Determination of the chemical species of some of the „hydrie elements“ (arsenic, antimony, tin and germanium) in seawater: methodology and results, in *Trace Metals in Seawater*, Wong C.S., Boyle E., Bruland K., Berton J.D., Goldberg E.D., (Eds.), Plenum, New York, 1983, pp.1-19.

[8] Michalke B., Schramel P., *J. Chromatogr. A.*, 834, 341 (1999).

[9] J.A. Caruso, K.L. Sutton and K.L. Ackley (Eds.), *Elemental speciation*, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Vol. XXXII, 2000 Elsevier Science B.V.

[10] Manahan, Stanley E. *Introduction to Chemistry - Fundamentals of Environmental Chemistry*, Boca Raton: CRC Press LLC, 2001, 993 strony, PDF

[11] *Chromatographic Analysis of Environmental and Food Toxicants*, Eds. Takayuki Shibamoto, Marcel Dekker, New York, 1998

[12] N. Ulrich, P. Shaked, D. Zilberstein. Speciation of antimony(III) and antimony(V) in cell extracts by anion chromatography/ inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368, (2000): 62-66

[13] S. Amereih, T. Meisel, E. Kahr, W. Wegscheider, Speciation analysis of inorganic antimony in soil using HPLC-ID-ICP-MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, (2005): 1052-1059

[14] Y. Morita, T. Kobayashi, T. Kuroiwa, T. Narukawa, Study on simultaneous speciation of arsenic and antimony by HPLC-ICP-MS, *Talanta*, 73 (2007): 81-86

[15] M. Krachler, H. Emons. Urinary antimony speciation by HPLC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, (2001): 20-25

[16] J. Zheng, A. Iijima, N. Furuta, Complexation effect of antimony compounds with citric acid and its application to the speciation of antimony(III) and antimony(V) using HPLC-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16, 812-818

[17] M. Krachler, H. Emons. Potential of high performance liquid chromatography coupled to flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry for the speciation of inorganic and organic antimony compounds, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15, 281-285

[18] J. Zheng, A. Iijima, N. Furuta, Studies on the speciation of inorganic and organic antimony compounds in airborne

particulate matter by HPLC-ICP-MS, *Analyst*, 2000, 125, 1025-1028

[19] X. Zhang, R. Cornelis, L. Mees, Speciation of antimony(III) and antimony(V) species by using high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998, 13, 205-207

[20] S. Amereih, T. Meisel, R. Scholger, W. Wegscheider, Antimony speciation in soil samples along two Austrian motorways by HPLC-ID-ICP-MS, *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7, 1200-1206

[21] R. Miravet, E. Bonilla, J. F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, Antimony speciation in terrestrial plants. Comparative studies on extraction methods, *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7, 1207-1213

[22] Chunhai Yu, Q. Cai,*a Z. Guo, Z. Yanga and S. Khoo, Antimony speciation by inductively coupled plasma mass spectrometry using solid phase extraction cartridges, *Analyst*, 2002, 127, 1380-1385

[23] K. Telford, W. Maher, F. Krikowa, S. Foster, Measurement of total antimony and antimony species in mine contaminated soils by ICPMS and HPLC-ICPMS, *Journal of Environmental Monitoring*, 2008, 10, 136-140

[24] A. Iijima, K. Sato, T. Ikeda, H. Sato, K. Kozawaa, N. Furuta, Concentration distributions of dissolved Sb(III) and Sb(V) species in size-classified inhalable airborne particulate matter, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25, 356-363



Tabela 2. Wybrane przykłady literaturowe zastosowania technik łączonych w analityce specyjacyjnej talu

Anality	Kolumna analityczna	Eluent	Rodzaj detekcji	Matryca	Literatura
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	Chelex-100 resin column	14% HNO ₃	SPE- ICP-MS SPE- GFAAS	Wody rzeczne	[59]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	L-Tyr-CNTs	10% HNO ₃	SPE- STPF-ETAAS	Wody z kranu	[60]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	-	Ekstrakcja za pomocą APDC	ETAAS	Wina	[61]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	-	Triton X-114, DTPA	ICP-MS	Próbki środowiskowe (wody różne)	[62]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	Hamilton PRP-X100	100 mM octan amonowy + 5 mM DTPA	IC-ICP-MS	Wyciągi z roślin	[63]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	SPE (Dowex 50-8X)	14% HNO ₃	SPE-ICP-MS	Wody z jezior	[64]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	Mikrokolumna wypełniona tlenkiem glinu i siarczanem dodecyłu	1M Na ₂ S ₂ O ₃	FI-FAAS	Wody i ścieki	[65]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	-	Hydrazyna	Spektrofotometryczna	Próbki środowiskowe	[66]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	Chelex-100	3.2M HNO ₃	SPE- ICP-MS	Wody z jezior	[67]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	Mikrokolumna (nanorurki węglowe)	1M HNO ₃	SPE-STPF-ETAAS	Wody różne	[68]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	Dionex CG12A	0.015M HNO ₃	IC-ICP-OES, IC-ICP-MS	Wody różne	[69]
Tl ¹⁺ , Tl ³⁺	Dionex AG12A CG12A	HNO ₃ , HCl	IC-ICP-MS	Wody różne	[70]
Me ₂ Tl ⁺	Microcolumn (filled with AG1-X8)	NaDDTC, HNO ₃ , MIBK,	PTI-IDMS	Wody morskie	[71]

[25] Y. Fenga, H. Narasaki, H.Chenb, L.Tian, Speciation of antimony(III) and antimony(V) using hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with the rate of pre-reduction of antimony, *Analytica Chimica Acta*, 1999, 386, 297-304

[26] C. Huang, B. Hu, Z. Jiang, Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in natural waters by dimer-captosuccinic acid modified mesoporous titanium dioxide micro-column on-line separation and inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination, *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62, 454-460

[27] J. Lintschinger, I. Koch, S. Serves · J. Feldmannm, W. R. Cullen, Determination of antimony species with high-per-

formance liquid chromatography using element specific detection, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 359, 484-491

[28] T. Lindemann, A. Prange, W. Dannecker, B. Neidhart, Stability studies of arsenic, selenium, antimony and tellur in water, urine, fish and soil extracts using HPLC/ICP-MS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368, 214-220

[29] M. J. Ellwooda, W. A. Maher, Arsenic and antimony species in surface transects and depth profiles across a frontal zone: The Chatham Rise, New Zeland, *Deep-Sea Research*, 2002, 49,1971-1981

[30] S. Marcellino, H. Attar, F. Barbierd, F. Lagarde, Heat-treated *Saccharomyces cerevisiae* for antimony speciation and antimony(III) preconcen-

www.gfmicrosystems.pl

OFERUJEMY
Mikroskopy optyczne
niemieckiej firmy
HUND GmbH
oraz kamery cyfrowe
kanadyjskiej firmy
PIXELINK



Producent:
Reichert Analytical
Instruments USA

GF MICROSYSTEMS
ul. Górki 12
60-204 Poznań
tel. 502 464 902



- tration in water samples, *Analytica Chimica Acta*, 2008, 629, 73–83
- [31] F. Liu, X. Chris Le, A. McKnight Whitford, Y. Xia, F. Wu, E. Elswick, C. Johnson, C. Zhu, Antimony speciation and contamination of waters in the Xikuangshan antimony mining and smelting area, China, *Environmental Geochemistry Health*, 2010, 32, 401–413
- [32] H. Sun, F. Qiao, R. Suo, L. Li, S. Liang, Simultaneous determination of trace arsenic(III), antimony(III), total arsenic and antimony in Chinese medicinal herbs by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2004, 505, 255–261
- [33] E. Fuentes, H. Pinochet, I. De Gregori, M. Potin-Gautier, Redox speciation analysis of antimony in soil extracts by hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, 58, 1279–1289
- [34] J. Zheng, A. Iijima, N. Furuta, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16, 812.
- [35] H.R. Hansen, S.A. Pergantis, Detection of antimony species in citrus juices and Hamilton PRP-X100 drinking water stored in PET containers, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, 731.
- [36] N. Ulrich, P. Shaked, D. Zilberstein, Speciation of antimony(III) and antimony(V) in cell extracts by anion chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 368, 62–66
- [37] I. De Gregori, W. Quiroz, H. Pinochet, F. Pannier, M. Potin-Gautier, Simultaneous speciation analysis of Sb(III), Sb(V) and (CH₃)₃SbCl₂ by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry detection (HPLC-HG-AFS): Application to antimony speciation in sea water, *Journal of Chromatography A*, 2005, 1091, 94–99
- [38] N. Miekeley, S. R. Mortari, A. O. Schubach, Monitoring of total antimony and its species by ICP-MS and on-line ion chromatography in biological samples from patients treated for leishmaniasis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 372, 495–502
- [39] K. Müllera, B. Dausb, J. Mattuscha, H. Stärka, R. Wernrich, Simultaneous determination of inorganic and organic antimony species by using anion exchange phases for HPLC-ICP-MS and their application to plant extracts of *Pteris vittata*, *Talanta*, 2009, 78, 820–826
- [40] P. H. Pacheco, R. A. Gil, L. D. Martinez, G. Pollad, P. Smichowski A fully automated system for inorganic antimony preconcentration and speciation in urine, *Analytica Chimica Acta*, 2007, 603, 1–7
- [41] A. Bellido-Martina, J.L. Gómez-Ariza, P. Smichowsky, D. Sánchez-Rodasa, Speciation of antimony in airborne particulate matter using ultrasound probe fast extraction and analysis by HPLC-HG-AFS, *Analytica Chimica Acta*, 2009, 649, 191–195
- [42] I. De Gregori, W. Quiroz, H. Pinochet, F. Pannier, M. Potin-Gautier, Speciation analysis of antimony in marine biota by HPLC-(UV)-HG-AFS: Extraction procedures and stability of antimony species, *Talanta*, 2007, 73, 458–465
- [43] N. Ulrich, Speciation of antimony(III), antimony(V) and trimethylstiboxide by ion chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and mass spectrometric detection, *Analytica Chimica Acta*, 1998, 359, 245–253
- [44] M. Potin-Gautier, F. Pannier, W. Quiroz a,b, H. Pinochet, I. de Gregori, Antimony speciation analysis in sediment reference materials using high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2005, 553, 214–222
- [45] P. Vinas, I. Lopez-Garcia, B. Merino-Merono, M. Hernandez-Cordoba, Liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry hybridation for antimony speciation in environmental samples, *Talanta*, 2006, 68, 1401–1405
- [46] Y. Morita, T. Kobayashi, T. Kuroiwa, T. Narukawa. Study on simultaneous speciation of arsenic and antimony by HPLC-ICP-MS, *Talanta*, 2007, 73, 81–86
- [47] R. Miravet, J.F. López-Sánchez, R. Rubio, P. Smichowski, G. Polla, Speciation analysis of antimony in extracts of size-classified volcanic ash by HPLC-ICP-MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387, 1949–1954
- [48] Y. Petit de Pen a, O. Vielma, J.L. Burguera, M. Burguera, C. Rondon, P. Carrero, On-line determination of antimony(III) and antimony(V) in liver tissue and whole blood by flow injection – hydride generation – atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 2001, 55, 743–754
- [49] M. Krachler, H. Emons, Speciation analysis of antimony by high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization *Analytica Chimica Acta*, 2001, 429, 125–133
- [50] Z. Fan, Speciation Analysis of Antimony (III) and Antimony (V) by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Separation-Preconcentration With Cloud Point Extraction, *Microchim Acta*, 2005, 152, 29–33
- [51] I. De Gregori, W. Quiroz, H. Pinochet, F. Pannier, M. Potin-Gautier. Simultaneous speciation analysis of Sb(III), Sb(V) and (CH₃)₃SbCl₂ by high performance liquid chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry detection (HPLC-HG-AFS): Application to antimony speciation in sea water. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1091, 94–101
- [52] F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, Headspace single-drop microextraction with in situ stibine generation for the determination of antimony (III) and total antimony by electrothermal-atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 2009, 164, 77–83
- [53] J. Lintschinger, O. Schramel, A. Kettrup, The analysis of antimony species by using ESI-MS and HPLC-ICP-MS, *Fresenius Journal of*



- Analytical Chemistry, 1998, 361, 96–102
- [54] T. Lindemann, A. Prange, W. Dannecker, B. Neidhart, Simultaneous determination of arsenic, selenium and antimony species using HPLC/ICP-MS, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1999, 364, 462–466
- [55] R. Miravet, J. F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, Leachability and analytical speciation of antimony in coal fly ash, *Analytica Chimica Acta*, 2006, 576, 200–206
- [56] J. Zheng, M. Ohata, N. Furuta, Antimony speciation in environmental samples by using high-performance liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Science*, 2000, 16, 75–80
- [57] H. R. Hansen, S. A. Pergantis, Identification of Sb(V)-complexes in biological and food matrices and their stibine formation efficiency during hydride generation with ICP-MS detection, *Analytical Chemistry*, 2007, 79, 5304–5310
- [58] J. Nash, J. E. Maskall, S. J. Hill, Developments with anion exchange stationary phases for HPLC-ICP-MS analysis of antimony species, *Analyst*, 131, 724–730
- [59] Lina, T-S. and Nriagu, J. (1999) Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin. *Anal. Chim. Acta*, 395, 301–307
- [60] Pacheco, P.H., Gil, R.A., Smichowski, P., Polla, G. and Martinez, L.D. (2009) I-Tyrosine immobilized on multiwalled carbon nanotubes: A new substrate for thallium separation and speciation using stabilized temperature platform furnace-electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 656, 36–41
- [61] Cvetkovic, J., Arpadjan, S., Karadjova, I. and Stafilov, T. (2002) Determination of thallium in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction preconcentration. *Spectrochim. Acta, B*, 57, 1101–1106
- [62] Meeravali, N.N. and Jiang, S-J. (2008) Ultra-trace speciation analysis of thallium in environmental water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after a novel sequential mixed-micelle cloud point extraction. *J. Anal. Atom. Spec.*, 23, 555–560
- [63] Krasnodębska-Ostręga, B., Asztemborska, M., Golimowski, J. and Strusińska, K. (2008) Determination of thallium forms in plant extracts by anion exchange chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection (IC-ICP-MS). *J. Anal. Atom. Spec.*, 23, 1632–1635
- [64] Lin, T-S. and Nriagu, J. (1999) Thallium Speciation in the Great Lakes. *Environ. Sci. Tech.*, 33, 3394–3397
- [65] Dadfarnia, S., Assadollahi, T. and Haji Shabani, A.M. (2007) Speciation and determination of thallium by on-line microcolumn separation/preconcentration by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using immobilized oxine as sorbent. *J. Hazard Mat.*, 148, 446–452
- [66] Ensafi, A.A. and Rezaei, B. (1998) Speciation of Thallium by Flow Injection Analysis with Spectrofluorimetric Detection. *Microchem. J.*, 60, 75–83
- [67] Twining, B.S., Twiss, M.R. and Fisher, N.S. (2003) Oxidation of Thallium by Freshwater Plankton Communities. *Environ. Sci. Tech.*, 37, 2720–2726
- [68] Gil, R.A., Pacheco, P.H., Smichowski, P., Olsina, R.A. and Martinez, L.D. (2009) Speciation analysis of thallium using electrothermal AAS following on-line pre-concentration in a microcolumn filled with multiwalled carbon nanotubes. *Microchim. Acta*, 167, 187–193
- [69] Coetzee, P.P., Fischer, J.L. and Hu M. (2003) Simultaneous separation and determination of Tl(I) and Tl(III) by IC-ICP-OES and IC-ICP-MS. *Water SA*, 29/1, 17–22
- [70] Karlsson, U., Düker, A. and Karlsson, S. (2006) Separation and Quantification of Tl(I) and Tl(III) in Fresh Water Samples. *J. Environ. Sci. Health A*, 41, 1157–1169
- [71] Schedlbauer, O.F. and Heumann, K.G. (1999) Development of an isotope dilution mass Spectrometric method for dimethylthallium speciation and first evidence of its existence in the ocean. *Anal. Chem.*, 71, 5459–5464

* *Rajmund Michalski, Sebastian Szopa, Magdalena Jabłońska, Aleksandra Łyko – Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze; e-mail: michalski@ipis.zabrze.pl*



www.prolabgliwice.com.pl

szkolenia i oprogramowanie

- niepewność pomiarów
- walidacja metod
- sterowanie jakością
- spójność pomiarowa
- audyty wewnętrzne
- międzylaboratoryjne badania biegłości
- nadzorowanie wyposażenia pomiarowego

ISO 9001 · ISO 17025 · ISO 5725 · ISO 13528 · ISO 19011

PROLAB
BIURO NAUKOWO TECHNICZNE
JÓZEF IZYDORCZYK

Tel./Fax: (32)2380331
44-100 Gliwice, ul. Sowińskiego 5
biuro@prolabgliwice.com.pl (marketing)
prolab@poczta.onet.pl (sprawy techniczne)