

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STRIPPING VOLTAMPÉROMETRICKÉ STANOVENIE ANORGANICKÝCH FORIEM ANTIMÓNU V PRÍRODNÝCH VODÁCH

DARINA RÚRIKOVÁ a LENKA DZIAČKOVÁ

Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

e-mail: darina.rurikova@fns.uniba.sk

Došlo 16.11.02, prepracované 12.5.03, prijaté 29.5.03.

Kľúčové slová: stripping voltampérometria, antimón

Úvod

Antimón je kumulatívny toxický prvok, ktorý sa v životnom prostredí väčšinou vyskytuje vo veľmi nízkych koncentráciách. Koncentrácia celkového Sb vo väčšine prírodných vôd sa pohybuje v rozmedzí $0,01\text{--}5\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, ale v priemyselných oblastiach a sopečných zónach jeho koncentrácia môže byť výrazne vyššia. Napriek toxicite Sb jeho monitorovanie v environmentálnych systémoch donedávna nebolo bežné. Antimón sa nachádza v prírodných vodách v rôznych chemických formách: v anorganickej ako zlúčeniny Sb(III) a Sb(V) a v organickej forme ako rôzne metylderiváty Sb^I. Obsahy metyl zlúčenín Sb sú na veľmi nízkej koncentračnej úrovni ($<0,01\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), preto špeciálna analýza je spojená hlavne s diferenciáciou anorganických foriem Sb(III) a Sb(V).

Nízky obsah Sb vo vodách vyžaduje vysokú citlivosť analytických metód, využívaných na jeho stanovenie. Prehľad metód na stanovenie a špeciáciu Sb vo vodách je zhrnutý v prácach^{2,3}. Toxické vlastnosti rôznych foriem Sb sa líšia, toxicita Sb(III) je asi $10\times$ vyššia ako toxicita Sb(V). Preto analytický postup musí byť schopný stanoviť nielen celkový Sb na úrovni $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, ale aj rôzne formy Sb, ktoré sa vyskytujú v environmente. Tieto podmienky spĺňajú metódy elektrochemickej rozpúšťacej analýzy. Sb je najčastejšie nahromadený elektrochemickou redukciou na visiacej ortuťovej kvapkovej elektróde (HMDE)^{4–8}, Hg filmovej^{9–11}, Au¹² a Au filmovej elektróde^{13,14}. Vylúčený kov sa potom rozpúšťa späť do roztoku polarizáciou elektródy ku pozitívnejším potenciálom za voltampérometrickej kontroly^{4–10}, galvanostaticky konštantným prúdom¹² alebo chemickou oxidáciou^{11,13,14}. Inou alternatívou je nahromadenie Sb chemickou interakciou s modifikovaným povrchom pracovnej elektródy. Khoo a Zhu testovali elektródu zo sklovitého uhlíka modifikovanú pyrogalolom¹⁵. Po selektívnom nahromadení stanovili Sb(III) metódou diferenčne pulzovej anodickej stripping voltampérometrie (DPASV).

Antimón môže byť stanovený aj adsorptívnou stripping voltampérometriou (AdSV). Viaceré komplexotvorné činidlá boli navrhnuté na tento účel. Capodaglio a spol.¹⁶ využili na stanovenie celkového Sb vo vodách jeho akumuláciu vo forme komplexov s pyrokatecholom. Podľa autorov Sb(III) a Sb(V) môžu byť stanovené s rovnakou citlivosťou. Wagner a spol.¹⁷ navrhli 2,5-dichlor-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinón (kyselinu chloranilovú, CAA) ako komplexotvorné činidlo na špeciáciu Sb v morskej vode. Obsah Sb(III) stanovili v $1\cdot 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl priamo a celkový Sb po oxidácii Sb(III) (UV resp. mikrovlnovou digesciou) ako Sb(V) pri pH 1. Špeciáciu dosiahli vhodnou voľbou prostredia a potenciálu depozície.

Cieľom predloženej práce bolo porovnať voltampérometrické techniky líšiace sa v spôsobe nahromaďovania analytu (vo forme amalgámu a komplexov s pyrokatecholom a CAA) z hľadiska stanovenia a špeciácie anorganických foriem Sb vo vzorkách prírodných vôd.

Experimentálna časť

Prístroje a zariadenia

Na voltampérometrické merania sme využili polarografický analyzátor PA 4 s X–Y zapisovačom 4103 a statickou ortuťovou kvapkovou elektródou SMDE 1 v móde HMDE (Laboratorní přístroje, Praha). Referenčnou elektródou bola Ag/AgCl elektróda ($1\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KCl) a pomocnou Pt elektróda. Parametre merania: veľkosť kvapky 160 ms, doba depozície 40–480 s, amplitúda pulzu $-50\ \text{mV}$, citlivosť $5\text{--}10\ \text{nA}\cdot\text{cm}^{-1}$, rýchlosť polarizácie $10\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pre ASV a $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pre AdSV, časová konštanta pamäti 100 ms. Rozpúšťací krok sa sledoval fast scan diferenčne pulzovou technikou.

Merania pH sa uskutočnili na pH metri MS 11 (Laboratorní přístroje, Praha) s kombinovanou elektródou sklená-argentochloridová OP 0808 P (Radelkis, Budapešť).

Chemikálie a roztoky

HCl (Lachema) bola čistená izotermickou destiláciou. Pyrokatechol (Lachema) bol čistený rekryštalizáciou. Fulvénové kyseliny boli izolované z rašeliny extrakčným činidlom $0,01\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pH 7. Humínové kyseliny boli referenčný materiál Fluka (M_r 500–1000). Ostatné chemikálie boli čistoty p.a. (Merck, Lachema, Sigma) a neboli ďalej čistené. Voda bola deionizovaná a ďalej čistená v Labconco Water Pro PS systéme.

Štandardný roztok Sb(III) $4\cdot 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ sa pripravil rozpustením $0,1166\ \text{g}$ Sb_2O_3 v $18\ \text{ml}$ koncentrovanej HCl a zriedením na objem $100\ \text{ml}$. Zásobným roztokom Sb(V) bol referenčný materiál $10\text{--}2\text{--}10\ \text{s}$ obsahom Sb $1,000\ \text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (SMÚ, Bratislava). Štandardné roztoky Sb nižších koncentrácií ($2\cdot 10^{-6}$ a $4\cdot 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Sb(III) a $1\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Sb(V)) sa pripravili pred každou analýzou zriedením zásobných roztokov. Roztoky pyrokatecholu ($0,1\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) a kyseliny chloranilovej (CAA) ($5\cdot 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) sa pripravovali denne.

Syntetická voda so známym obsahom Sb a niektorých interferentov sa použila ako modelová vzorka. Jej zloženie bolo: 0,294 g.l⁻¹ CaCl₂ · 2 H₂O, 0,216 g.l⁻¹ NaCl, 0,086 g.l⁻¹ MgSO₄ · 7 H₂O, 9,5 mg.l⁻¹ KCl, 7,3 mg.l⁻¹ (NH₄)₂HPO₄.

V z o r k y

Analyzované vzorky boli podzemné vody z oblasti stredného Slovenska, dodané Výskumným ústavom vodného hospodárstva v Bratislave.

Pracovné postupy

Redukcia Sb(V) na Sb(III)

Modelové alebo reálne vzorky vôd (2–7 ml) sa zmiešali s koncentrovanou HCl v 25 ml skúmavke tak, aby výsledná koncentrácia HCl v tomto roztoku bola 1 mol.l⁻¹. Po pridaní kyseliny askorbovej (4 mg.ml⁻¹) sa skúmavka ponorila do vriaceho vodného kúpeľa na 5 minút. Po vychladnutí sa vzorka zriedila na objem 10 ml a analyzovala.

Stanovenie Sb metódou ASV

Pri stanovení Sb(III) sa do polarografickej nádoby odpipetovalo 1–10 ml modelovej resp. reálnej vzorky. Po zriedení na objem 10 ml sa pridala koncentrovaná HCl v takom množstve, aby jej výsledná koncentrácia bola 1 mol.l⁻¹.

Obsah Sb(V) a celkového Sb sa stanovili po redukcii Sb(V) na Sb(III). Na jedno stanovenie sa pipetovalo 1–3 ml zredukovanej vzorky, ktorá sa zriedila 1 mol.l⁻¹ HCl na objem 10 ml.

Po odvzdušnení vzorky sa Sb(III) akumuloval pri potenciáli –0,2 V. Rozpúšťací pík Sb sa zaregistroval za podmienok predtým uvedených v rozsahu potenciálov –0,2 až –0,03 V na základe oxidácie nahromadeného kovu. Na stanovenie Sb sa použila metóda štandardných prídavkov, realizovaná tromi prídavkami (20–50 µl) 2.10⁻⁶ resp. 4.10⁻⁶ mol.l⁻¹ Sb(III).

Stanovenie Sb metódou AdSV s využitím komplexu Sb(III)–pyrokatechol

Do mernej nádoby sa odpipetovalo 1–10 ml modelovej alebo reálnej vzorky. Po zriedení na objem 10 ml sa pridal 1 ml tlmivého roztoku CH₃COOH–CH₃COONa o pH 5,5, 0,2 ml 0,025 mol.l⁻¹ EDTA a obsah Sb(III) sa stanovil podľa postupu ďalej uvedeného.

Pri stanovení Sb(V) v modelových vzorkách a celkového Sb v reálnych vzorkách sa Sb(V) zredukoval kyselinou askorbovou a na jedno stanovenie sa pipetovalo 1–3 ml upravenej vzorky. K roztoku sa pridalo 0,2 ml 0,025 mol.l⁻¹ EDTA, pH sa upravilo zriedeným roztokom NH₃ na hodnotu 5,5 a roztok sa zriedil na objem 10 ml.

Po odvzdušnení sa do meraného roztoku pridalo 100 µl 0,1 mol.l⁻¹ pyrokatecholu. Na stanovenie Sb(III) sa využila metóda diferenčnej pulzovej voltampérometrie (DPV) v obohatenom roztoku. Sb(III) sa akumuloval vo forme amalgámu pri potenciáli –1,0 V. Po skokovej zmene potenciálu z –1,0 na –0,1 V sa po 20 s zaregistroval rozpúšťací pík Sb(III) v rozsahu potenciálov –0,1 až –1,0 V na základe redukcie naadsorbovaného komplexu. Kvantifikácia Sb sa uskutočnila metódou

štandardných prídavkov, realizovanou tromi štandardnými prídavkami (10–50 µl) 2.10⁻⁶–4.10⁻⁶ mol.l⁻¹ Sb(III).

Stanovenie Sb metódou AdSV s využitím komplexu Sb(III)–CAA

Pri stanovení Sb(III) sa do mernej nádoby odpipetovalo 1–10 ml modelovej alebo reálnej vzorky. Po zriedení na objem 10 ml a úprave roztoku zriedenou HCl na pH 3 sa pridalo 0,1 ml 5.10⁻³ mol.l⁻¹ CAA. V odvzdušnenom roztoku sa Sb(III) nahromaďoval na HMDE adsorpciou vo forme komplexu s CAA pri potenciáli –0,15 V. Rozpúšťací pík Sb(III) sa zaznamenal v rozsahu potenciálov –0,15 až –0,7 V na základe redukcie naadsorbovaného komplexu. Sb(III) sa stanovil metódou štandardných prídavkov.

Pri stanovení Sb(V) v modelovej vzorke a celkového Sb v reálnej vzorke sa do mernej nádoby pipetovalo 1–3 ml zredukovanej vzorky. pH vzorky sa upravilo na hodnotu 3 zriedeným roztokom NH₃ a po zriedení na objem 10 ml a pridaní 0,1 ml 5.10⁻³ mol.l⁻¹ CAA sa uskutočnilo stanovenie Sb(III).

Výsledky a diskusia

Anodická stripping voltampérometria

Najvhodnejším základným elektrolytom na stanovenie Sb metódou ASV je prostredie HCl. Obe redoxné formy Sb sa líšia svojimi elektrochemickými vlastnosťami. Sb(III) dáva signál v širokom koncentračnom rozmedzí tejto kyseliny. Najvyšší, prakticky sa nemeniaci signál dáva v prostredí 0,1–2 mol.l⁻¹ HCl. Koncentrácia HCl ovplyvňuje aj šírku a potenciál píku. So vzrastajúcou koncentráciou HCl sa znižuje šírka píku a potenciál píku sa posúva k negatívnejším hodnotám. Závislosť $I_p = f(t_d)$ je lineárna v testovanom rozsahu 40–840 s, čo je výhodné najmä pre stanovenie veľmi nízkych obsahov Sb(III).

Sb(V) je vo väčšine základných elektrolytov inaktívny, redukuje sa až v silne kyslom prostredí. Signál Sb(V) sa objavuje až pri $c(\text{HCl}) > 1 \text{ mol.l}^{-1}$, maximálnu hodnotu dosahuje pri $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol.l}^{-1}$ a potom opäť klesá. Z tohto rozdielneho elektrochemického chovania Sb(III) a Sb(V) vyplýva, že vhodnou voľbou acidity prostredia je možné obe formy rozlíšiť. Pri $c(\text{HCl}) \leq 1 \text{ mol.l}^{-1}$ len Sb(III) sa redukuje na Sb(0) a rozpúšťací signál v tomto prostredí je úmerný koncentrácii Sb(III). Pri vyšších koncentráciách HCl sú elektroaktívne obe formy. Pretože smernice kalibračných kriviek Sb(III) a Sb(V) sú rozdielne (smernica Sb(III) v 3 mol.l⁻¹ HCl je dvojnásobkom smernice Sb(V)), celkový Sb sa dá stanoviť po premene Sb na jednu formu, buď redukciou na Sb(III) alebo oxidáciou na Sb(V). Citlivosť stanovenia Sb vo forme Sb(III) je niekoľkonásobne vyššia, preto v našej práci pri stanovení celkového Sb sme preferovali redukčnú predúpravu vzorky.

Linearita kalibračnej závislosti Sb(III) bola testovaná pre $t_d = 40\text{--}360 \text{ s}$ v koncentračnom rozmedzí 0–10 µg.l⁻¹. V prostredí 1 mol.l⁻¹ HCl za podmienok uvedených v experimentálnej časti závislosť $I_p = f(c(\text{Sb}))$ pre časy depozície 40 s a 120 s bola lineárna v celom testovanom rozsahu, pre časy depozície 240 s a 360 s v intervale 0–8 µg.l⁻¹. Lineárne časti týchto závislostí s korelačnými koeficientmi 0,9990–0,9997 sú cha-

rakterizované citlivosťami: 3,5; 8,7; 17,4; 24,8 nA.l.μg⁻¹. Detekčný limit pre Sb(III) sa zmenil z 0,3 μg.l⁻¹ pre 40 s depozíciu na 0,05 μg.l⁻¹ pre 360 s depozíciu.

Adsorptívna stripping voltampérometria

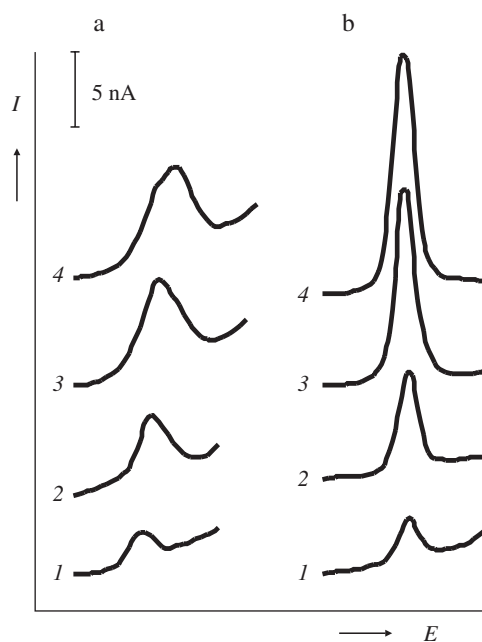
Na stanovenie Sb sme využili aj akumuláciu Sb adsorpciou vo forme komplexov s komplexotvornými činidlami pyrokatechol a kyselina chloranilová.

Optimalizácia experimentálnych podmienok (koncentrácia pyrokatecholu, pH, E_d , rýchlosť polarizácie) pre stanovenie Sb(III) metódou AdSV na základe komplexu s pyrokatecholom bola prezentovaná v práci¹⁹. Adsorpcia komplexu Sb(III)–pyrokatechol na HMDE je kontrolovaná koncentráciou pyrokatecholu a hodnotou pH. Komplex sa vytvára pri pH > 3 a v intervale pH 4–6,5 sa signál prakticky nemení. Optimálna koncentrácia pyrokatecholu bola 5.10⁻⁴–1.10⁻³ mol.l⁻¹, kedy sa dosiahol maximálny signál.

AdSV môže byť realizovaná technikou katodickej stripping voltampérometrie (CSV) a DPV v elektrochemicky obohatenom roztoku. Ako vidieť z obr. 1 technika DPV v obohatenom roztoku je vhodnejšia najmä pre stanovenia veľmi nízkych koncentrácií Sb(III) a preto sa aplikovala vo všetkých ďalších meraniach. Princíp tejto metódy je nasledujúci: Sb(III) sa najprv nahromadí elektroredukciou vo forme amalgámu pri $E_d = -1,0$ V. Po skokovej zmene potenciálu na $-0,1$ V anodickým rozpúšťaním Sb(0) $\xrightarrow{-3e}$ Sb(III) dôjde k obohateniu roztoku v blízkom okolí Hg kvapky Sb(III) a súčasne k naadsorbovaniu komplexu Sb(III)–pyrokatechol. Následným katodickým strippovaním v dôsledku redukcie centrálneho atómu naadsorbovaného komplexu vznikne prúdový signál, ktorý sa využíva na kvantifikáciu Sb(III). Potenciál píku je funkciou pH a polarizačnej rýchlosti. So vzrastajúcim pH a polarizačnou rýchlosťou sa posúva k negatívnejším hodnotám. Pri polarizačnej rýchlosti 50 mV.s⁻¹ zmena pH z 5 na 6 spôsobí posun E_p z $-0,58$ V na $-0,64$ V. Závislosť E_p vs. pH je medzi pH 3,5 až 7,0 lineárna so smernicou 60,2 mV/pH čo potvrdzuje účasť protónov na redukcii akumulovaného komplexu Sb(III)–pyrokatechol. Polarizačná rýchlosť výrazne ovplyvňuje aj výšku píku Sb(III). Najvyšší nedeformovaný signál sa získal pri polarizačnej rýchlosti 50 mV.s⁻¹. Pri nízkych koncentráciách Sb(III) (<6 μg.l⁻¹) sa výška píku zvyšovala lineárne s depozičným časom do $t_d = 240$ s. Závislosť $I_p = f(t_d)$ pri vyšších koncentráciách bola nelineárna a dosiahla plató pri 240–360 s.

Za podmienok uvedených v experimentálnej časti linearita závislosti $I_p = f(c(\text{Sb}))$ sa testovala štandardnými prídavkami Sb(III) do základného elektrolytu v koncentračnom rozsahu 0–10 μg.l⁻¹. Pre 40 s depozíciu závislosť bola lineárna v celom testovanom rozsahu, pre čas depozície 120 s a 240 s v intervale 0–7 μg.l⁻¹. Lineárne časti týchto závislostí sú charakterizované citlivosťami: 3,6; 7,2; a 12,0 nA.l.μg⁻¹ (korelačné koeficienty 0,9991, 0,9996 a 0,9995). Detekčné limity sú 0,3 μg.l⁻¹ pre 40 s depozíciu a 0,15 μg.l⁻¹ pre 240 s depozíciu.

Z našich štúdií v protirečení s literatúrou¹⁶ vyplýva, že pri AdSV stanovení Sb na základe komplexu s pyrokatecholom len Sb(III) je elektroaktívnou formou Sb, čo umožňuje rozlíšiť obe redoxné formy Sb. Sb(V) neposkytuje žiadny signál, potvrdzujú to aj výsledky stanovení Sb(III) za prítomnosti Sb(V) v modelových vzorkách (tabuľka I). V analyzovaných vzorkách sa koncentrácia Sb(III) stanovila priamo. Koncen-



Obr. 1. Voltampérogramy Sb(III) zaznamenané DPCSV (a) a DPV (b) v obohatenom roztoku pri rôznych časoch depozície; $c(\text{Sb}) = 2,4 \mu\text{g.l}^{-1}$; $E_d = -0,2$ V pre DPCSV; 1, 2, 3 a 4 – čas depozície 40, 120, 240 a 360 s

Tabuľka I

Výsledky stanovenia Sb v modelových vzorkách metódou AdSV na základe komplexu s pyrokatecholom

Koncentrácia ^a Sb [μg.l ⁻¹]				$s_{\bar{x}}$ ^a [%]
pripravená		stanovená		
Sb(III)	Sb(V)	Sb(III)	Sb(V)	
5,5	13,9	5,3±0,4	–	2,7
5,5	20,8	5,4±0,2	–	1,3
4,9	–	4,8±0,7	–	5,7
2,8	100,0	2,9±0,2	–	2,1
2,4	–	2,4±0,2	–	3,1
1,4	5,6	1,3±0,1	–	3,4
0,46	–	0,42±0,04	–	5,4
0,46	0,46	0,44±0,03	–	2,4
–	14,8	–	13,9±0,7	2,2
–	5,6	–	5,6±0,6	4,3
–	4,6	–	4,5±0,3	3,6
–	2,3	–	2,2±0,1	2,3
2,9 ^b	–	2,8±0,2	–	2,5
2,9 ^c	–	2,8±0,2	–	2,9

^a Pre $n = 6–10$, ^b $c(\text{Cu}) = 153 \mu\text{g.l}^{-1}$, ^c $c(\text{Cu}) = 1271 \mu\text{g.l}^{-1}$

trácia Sb(V) sa určí odčítaním koncentrácie Sb(III) od celkovej koncentrácie Sb stanovenej po redukcii Sb(V) na Sb(III). Pri použití kyseliny chloranilovej ako komplexotvorného činidla AdSV signál poskytujú obe redoxné formy Sb. Hlavné chemické parametre, ktoré ovplyvňujú adsorpciu komplexov

sú koncentrácia CAA a pH. Vplyv pH a E_d na výšku píku Sb(III) pri konštantnej koncentrácii CAA sú znázornené na obr. 2. Z tejto závislosti vyplýva, že optimálne prostredie pre tvorbu komplexu Sb(III)–CAA je pH 3 a najvyšší signál sa získa pri $E_d = 0$ až $-0,2$ V. Závislosť výšky píku od meniacej sa koncentrácie CAA pri pH 3 dosahuje plató pri koncentrácii $5 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹, ktorá umožňuje stanoviť Sb(III) s maximálnou citlivosťou. S rastúcim pH a rýchlosťou polarizácie sa E_p posúva katodicky. Závislosť E_p vs. pH pri polarizačnej rýchlosti 50 mV.s⁻¹ je lineárna so smernicou 71 mV/pH v intervale pH 2–5. Polarizačná rýchlosť výrazne ovplyvňuje aj výšku píku Sb(III). Najvyšší nedeformovaný signál sa získal pri polarizačnej rýchlosti 50 mV.s⁻¹.

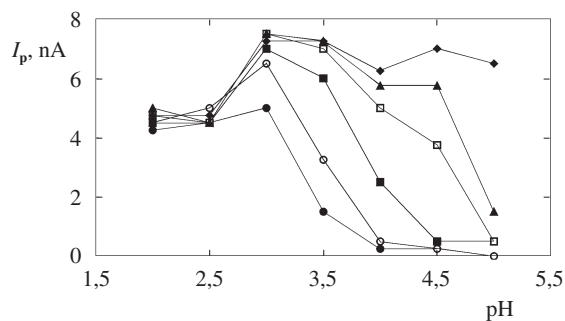
Závislosť výšky píku od času depozície sa sledovala v intervale $t_d = 40$ – 480 s. Signál Sb(III) pri $c = 4,9$ µg.l⁻¹ dosiahol maximálnu hodnotu pri $t_d = 240$ s, potom klesal. Zvýšenie času depozície zo 120 s na 240 s spôsobilo len malý nárast píku, preto pre väčšinu stanovení sa využil čas depozície 120 s.

Za optimálnych podmienok uvedených v experimentálnej časti sa testovala linearita závislosti $I_p = (c(\text{Sb}))$ štandardnými prídavkami Sb(III) do základného elektrolytu o pH 3 v koncentračnom rozsahu 0 – 10 µg.l⁻¹. Kalibračné závislosti boli namerané pre tri časy depozície: 40 ; 120 a 240 s. Lineárne časti týchto závislostí sú charakterizované citlivosťami: $7,5$; $17,6$ a $18,9$ nA.l.µg⁻¹ (korelačné koeficienty $0,9995$, $0,9987$, $0,9992$). So zvyšujúcim sa časom depozície klesá koncentračný interval, v ktorom je kalibračná závislosť lineárna. Pri $t_d = 40$ s je lineárna v celom testovanom rozsahu. Pri $t_d = 120$ a 240 s k zakriveniu tejto závislosti dochádza nad koncentraciami $4,0$ µg.l⁻¹ resp. $2,0$ µg.l⁻¹. Detekčné limity sú $0,2$ µg.l⁻¹ pre 40 s a $0,05$ µg.l⁻¹ pre 240 s depozíciu.

Optimálne prostredie pre stanovenie Sb(V) na základe komplexu Sb(V)–CAA je $2 \cdot 10^{-2}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ HCl. Pri pH 1, ktoré odporúčajú autori práce¹⁷, sa píky Sb(V) a Cu(II) prekryvajú a výsledky stanovení sú ovplyvnené prítomnosťou Cu(II). Na stanovenie Sb(V) je vhodnejšia DPV v obohatenom roztoku. Sb(V) sa nahromaďuje pri $E_d = -0,5$ V a rozpúšťanie sa sleduje v intervale $-0,04$ až $-0,5$ V. AdSV signál Sb(V) je silne ovplyvnený prítomnosťou Sb(III). Potenciály píkov Sb(III) a Sb(V) sa len veľmi málo líšia a pík Sb(III) je $4 \times$ vyšší ako pík Sb(V) pri tej istej koncentrácii. Preto ani pri tejto metóde nie je možné stanoviť Sb(V) priamo, ale len z rozdielu koncentrácií celkového Sb a Sb(III). Celkový Sb je možné stanoviť po redukčnej alebo oxidačnej predúprave ako Sb(III) alebo Sb(V). Nevýhodou stanovenia celkového Sb na základe signálu Sb(V) je časová závislosť signálu, vyšší detekčný limit, interferencia Cu(II). Preto celkový Sb v analyzovaných vzorkách sme stanovili po chemickej redukcii ako Sb(III) tak ako pri predchádzajúcich voltampérometrických technikách.

Analýza modelových vzoriek

Správnosť a presnosť stanovenia anorganických foriem Sb sa testovala analýzou modelových vzoriek s rôznou koncentraciou Sb(III) a Sb(V), pretože referenčné materiály s certifikovanými hodnotami Sb(III) a Sb(V) neboli dostupné. Ako modelový vzorku sme použili umelú riečnu vodu, pripravenú podľa práce¹⁸ s koncentraciou Sb v rozmedzí $0,5$ – 25 µg.l⁻¹. Dosiagnuté výsledky analýz modelových vzoriek zhrnuté v tabuľkách I–III sú v dobrej zhode s očakávanými hodnotami. Sb(III) sa stanovil priamo, Sb(V) resp. celkový Sb po trans-



Obr. 2. Závislosť výšky píku Sb(III) od pH pre AdSV pri rôznych potenciáloch depozície; $c(\text{Sb}) = 2,4$ µg.l⁻¹; $c(\text{CAA}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹; čas depozície 120 s; potenciál depozície: $0,15$ (●); $0,1$ (○); 0 (■); $-0,1$ (□); $-0,2$ (◆) V

formácii Sb(V) na Sb(III) chemickou redukciou. Z viacerých redukčných činidiel bola vybraná kyselina askorbová. Pri voľbe experimentálnych podmienok sme vychádzali z práce⁵. Účinnosť redukcii závisí od viacerých faktorov: acidity prostredia, koncentrácie redukčného činidla, teploty a času. Množstvo kyseliny askorbovej, potrebné na úplnú redukcii, závisí od koncentrácie HCl. V zriedenejších roztokoch HCl koncentrácia redukčného činidla musí byť vyššia. V prostredí 1 mol.l⁻¹ HCl pri koncentrácii kyseliny askorbovej $c \geq 2$ mg.ml⁻¹ a teplote 100 °C sa kvantitatívna redukcii dosiahla v priebehu 5 min. Výťažky redukcii 25 – 400 ng Sb(V) sa pohybovali v rozmedzí $91,3$ – $106,0$ %.

Tabuľka II

Výsledky stanovenia Sb v modelových vzorkách metódou ASV

Koncentrácia ^a Sb [µg.l ⁻¹]		$s_{\bar{x}}$ ^a [%]		$c(\text{FK})$ ^b [mg.l ⁻¹]	
prípravená	stanovená	Sb(III)	Sb(V)	Sb(III)	Sb(V)
Sb(III)	Sb(V)	Sb(III)	Sb(V)	Sb(III)	Sb(V)
4,3	–	3,9±0,4	–	4,2	–
2,1	–	2,1±0,3	–	5,1	–
1,0	–	1,0±0,2	–	6,9	–
0,65	–	0,7±0,08	–	5,0	–
0,1	–	0,11±0,03	–	9,2	–
4,3	–	4,7±0,7	–	5,4	2,1
4,3	–	4,5±0,6	–	4,4	5,3
4,3	–	3,4±0,5	–	5,3	10,6
4,9 ^c	–	4,7±0,2	–	1,5	–
4,9 ^d	–	4,5±0,2	–	1,4	–
–	25	–	22,9±1,4	–	2,2
–	10	–	9,8±1,0	–	4,3
–	5	–	4,9±0,5	–	4,3
–	1	–	1,2±0,1	–	3,5
4,9	0,5	4,7±0,5	–	4,4	–
0,5	15,0	0,55±0,04	–	2,4	–
0,5	100,0	0,59±0,03	–	1,5	–

^aPre $n = 5$ – 8 , ^bFK – fulvokyseliny, ^c $c(\text{Cu}) = 25,4$ µg.l⁻¹, ^d $c(\text{Cu}) = 127,1$ µg.l⁻¹

Tabuľka III

Výsledky stanovenia Sb v modelových vzorkách metódou AdSV na základe komplexu s CAA

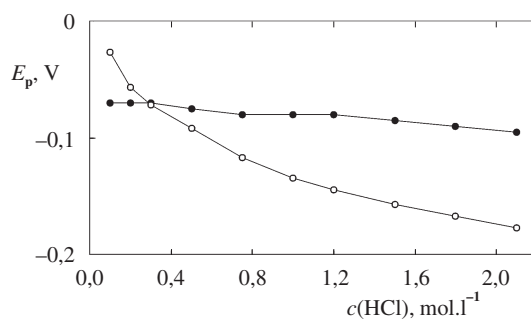
Koncentrácia ^a Sb [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]				$s_{\bar{x}}$ ^a [%]
pripravená		stanovená		
Sb(III)	Sb(V)	Sb(III)	Sb(V)	
4,9	–	4,9±0,3	–	2,9
1,95	–	1,80±0,19	–	4,4
0,97	–	0,94±0,06	–	2,5
0,49	–	0,5±0,03	–	2,4
0,24	–	0,23±0,03	–	5,9
1,95 ^b	–	1,95±0,10	–	2,0
1,95 ^c	–	1,91±0,04	–	0,9
1,95	20,0	1,98±0,14	–	2,8
1,95	100,0	2,06±0,13	–	2,6
1,95	195,0	2,82±0,1	–	2,8
–	25,0	–	25,2±1,8	2,8
–	10,0	–	9,7±0,6	2,4
–	5,0	–	5,0±0,2	1,6

^a Pre $n = 6-8$, ^b $c(\text{Cu}) = 104,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, ^c $c(\text{Cu}) = 978,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

Z prezentovaných výsledkov vyplýva, že AdSV je možné stanoviť koncentrácie Sb(III) $c \geq 0,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ resp. $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ pri využití pyrokatecholu resp. kyseliny chloranilovej ako komplexotvorného činidla. Nižšie koncentrácie sa dajú stanoviť len ASV. Pri stanovení Sb(V) resp. celkového Sb vo forme Sb(III) metódou AdSV nie je možné stanoviť $c(\text{Sb}) < 2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ bez prekoncepcie. Zvýšením iónovej sily vzoriek pridaním HCl, potrebnej ako prostredie pre redukciu, sa výrazne zvýši detekčný limit. Pre nižšie koncentrácie celkového Sb je preto vhodnejšia metóda ASV.

Interferencie

Pri aplikácii analytickej metódy na prírodné vody je potrebné poznať vplyvy anorganických a organických interferentov, ktoré môžu byť prítomné vo vzorkách. Potenciálnym anorganickým interferentom pri stanovení Sb v prírodných vodách metódou ASV je Cu(II), ktorá je elektroaktívna v tej istej potenciálovej oblasti. Na rozlíšenie Sb(III) a Cu(II) sa môže využiť rôzna stabilita ich chlorokomplexov. So zvyšovaním koncentrácie HCl sa potenciály pík Sb(III) a Cu(II) posúvajú k negatívnejším hodnotám, pričom posun $E_p(\text{Cu})$ je výraznejší (obr. 3). Zmena koncentrácie HCl z $0,1$ na $2,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ spôsobí 150 mV posun $E_p(\text{Cu})$, ale len 25 mV posun $E_p(\text{Sb})$. Výrazný posun $E_p(\text{Cu})$ s koncentráciou HCl spôsobuje zmenu poradia pík Sb(III) a Cu(II). Pri $c(\text{HCl}) \geq 0,35 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ sa Sb(III) ochotnejšie redukuje ako Cu(II). Táto skutočnosť umožňuje vhodnou voľbou E_d minimalizovať interferenciu Cu(II). Koncentrácia HCl $c(\text{HCl}) \geq 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je vhodným prostredím na stanovenie Sb za prítomnosti Cu(II). V prostredí $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl (vhodnom pre selektívne stanovenie Sb(III) pri $E_d = -0,2 \text{ V}$), môže byť tolerovaná 25 násobne vyššia hmotnostná koncentrácia Cu(II). Vyššie koncentrácie HCl, ktoré môžeme aplikovať na stanovenie celkového Sb, umožňujú stanovenia Sb(III) za prítomnosti ešte vyššieho nadbytku Cu(II)



Obr. 3. Vplyv koncentrácie HCl na potenciál pík Sb(III) (●) a Cu(II) (○) pre DPASV; $c(\text{Sb}) = 2,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; $c(\text{Cu}) = 3,2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$; čas depozície 120 s; potenciál depozície $-0,3 \text{ V}$

(napr. pri molovom pomere $n(\text{Cu})/n(\text{Sb}) \leq 200$ v prostredí $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl). Elimináciu interferencie Cu(II) uľahčuje aj tá skutočnosť, že Cu(II) na rozdiel od Sb(III) dáva v prostredí HCl nízky a široký pík v dôsledku 1 elektrónového strippovacieho procesu, ktorý sa zvyšovaním koncentrácie HCl výrazne znižuje. Pri zmene koncentrácie HCl z $0,5$ na $1,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ pík Cu(II) klesne o 80 %, kým výška píku Sb(III) zostáva takmer nezmenená. Možnosť stanovenia Sb(III) za prítomnosti Cu(II) pri vhodne zvolených experimentálnych podmienkach ($c(\text{HCl})$, E_d) metódou ASV potvrdzujú aj analýzy modelových vzoriek (tabuľka II).

Pri stanovení Sb(III) metódou AdSV Cu(II) neinterferuje. Sb(III) sa dá stanoviť aj za prítomnosti vysokého nadbytku Cu(II) (2–3 poriadky). Svedčia o tom aj výsledky analýz modelových vzoriek (tabuľka I, III). Pri AdSV využívajúcej komplex Sb(III)–pyrokatechol za prítomnosti vysokého nadbytku Cu(II) nie je vhodné pridávať EDTA, pretože pík Cu(II) sa posúva k negatívnejším potenciálom a môže dôjsť k prekrytiu píku Sb(III). Pri AdSV stanovení Sb potenciálnymi interferentami sú kovové ióny, ktoré vytvárajú s daným komplexotvorným činidlom komplexy adsorbujúce sa na HMDE alebo poskytujú katodické píky v tej istej potenciálovej oblasti. V prípade AdSV využívajúcej komplex Sb(III) s kyselinou chloranilovou takýmito interferentami sú Pb(II) a Sb(V). Pb(II) ovplyvňuje signál Sb(III) až pri $c > 20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Interferenciu Pb(II) nie je možné eliminovať pridaním EDTA. Za prítomnosti EDTA komplex Sb(III)–CAA nevzniká. Prírodný obsah Pb(II) v prírodných vodách je však výrazne nižší. Detekčný limit Sb(V) za podmienok optimálnych pre stanovenie Sb(III) je asi o 2 poriadky vyšší. Jeho interferencia sa prejaví až pri pomere $c(\text{Sb(V)})/c(\text{Sb(III)}) \geq 100$. Preto pri analýze vzoriek s vysokým nadbytkom Sb(V) vzhľadom k Sb(III) treba počítať s jeho interferenciou. Potvrdzujú to aj výsledky analýz modelových vzoriek s koncentráciou Sb(III) $1,95 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a Sb(V) v intervale 20–200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Kyselina chloranilová bola využitá ako komplexotvorné činidlo aj na stanovenie Mo, V, W a U metódou AdSV. Podľa autorov¹⁷ stanovenie Sb nemôže byť ovplyvnené týmito prvkami pre ich výrazne rozdielne akumulácie a rozpúšťacie potenciály.

Najväčším potenciálnym interferentom pri stanovení Sb(III) na základe komplexu s pyrokatecholom je Cd(II). DPV signál Cd(II) sa objaví pri $c \geq 5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. V prírodných vodách Cd(II) je väčšinou na nižšej koncentračnej úrovni, aby sa prejavila interferencia. Vplyv vyšších koncentrácií Cd(II) mô-

že byť eliminovaný prídavkom EDTA. S pyrokatecholom vytvárajú komplexy aj Fe, V a U. Pretože netvorí amalgámy, ich interferencia je znížená použitím potenciálu depozície $-1,0$ V, ktorý je negatívnejší ako potenciál redukcie ich komplexov¹⁶.

Reálne vzorky vôd obsahujú popri anorganických zložkách aj organické najmä vo forme humínových látok, ktoré adsorpciou na povrch Hg elektródy nepriaznivo ovplyvňujú signál analytu, prípadne viažu kovové ióny do inaktívnych komplexov. Hlavnou frakciou humínových látok v prírodných vodách (40–85 %) sú fulvénové kyseliny. Výraznejší pokles signálu je pozorovaný pri AdSV technikách. Koncentrácia fulvénoových kyselín 5 mg.l^{-1} spôsobí 75 % zníženie píku pri AdSV a 30 % pri ASV. Pokles ASV signálu Sb(III) na polovinu nastal až pri koncentrácii fulvénoových kyselín 20 mg.l^{-1} . Vplyv humínových kyselín na voltampérometrický signál Sb(III) je ešte výraznejší. Za prítomnosti humínových kyselín a fulvénoových kyselín vhodnejším potenciálom pre nahromadenie Sb(III) adsorpciou vo forme komplexu Sb(III)–CAA je potenciál $0,1$ V. Za týchto podmienok signál klesá, ale nie je deformovaný. Pri $E_d = -0,15$ V (odporúčaný ako optimálny) pík Sb(III) sa deformuje, čo zhoršuje jeho vyhodnotenie.

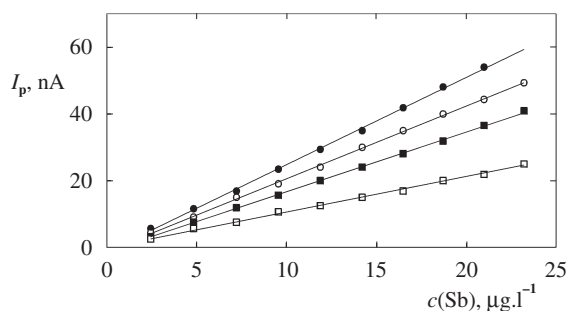
Z uvedených výsledkov vyplýva, že ASV stanovenie Sb(III) je najmenej ovplyvnené prítomnosťou fulvénoových a humínových kyselín. Možnosť stanovenia Sb(III) metódou štandardných prídavkov sa testovala zostrojením kalibračných kriviek pri rôznych koncentráciách fulvokyselín (obr. 4.) Z kalibračných závislostí vyplýva, že Sb(III) môže byť stanovený touto metódou vo väčšine prírodných vôd priamo bez predúpravy, hoci s nižšou citlivosťou. Potvrdzujú to aj výsledky analýz modelových vzoriek s obsahom fulvokyselín menším ako 10 mg.l^{-1} (tabuľka II).

Pri stanovení celkového Sb je možné humínové látky odstrániť deštrukciou UV žiarením alebo zahrievaním minerálnymi kyselinami. Tento postup nie je možné využiť pri špeciácii Sb, pretože narušuje prirodzenú distribúciu Sb medzi dve redoxné formy Sb(III) a Sb(V). Vo vzorkách podzemných vôd je obsah humínových látok veľmi nízky a pri metóde štandardných prídavkov ich interferencia je zanedbateľná.

Analýza prírodných vôd

Stripping voltampérometrické techniky sa aplikovali na analýzu 8 vzoriek podzemných vôd z oblasti stredného Slovenska. Sb(III) v analyzovaných vzorkách sa stanovil metódou ASV priamo po pridaní HCl v takom množstve, aby jej výsledná koncentrácia bola 1 mol.l^{-1} . Koncentrácia Sb(III) bola vyhodnotená metódou štandardných prídavkov. Koncentrácie Sb(III) boli veľmi nízke, pohybovali sa pod $0,2 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Výnimkou bola vzorka SV, v ktorej bol Sb(III) stanovený aj AdSV za prítomnosti pyrokatecholu ($18,7 \pm 1,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$). Koncentrácia Sb(III) v ostatných vzorkách bola pod medzou stanovenia metód AdSV. Zo získaných výsledkov zhrnutých v tabuľke IV vyplýva, že presnosť stanovení Sb(III) metódou ASV na takejto nízkej koncentračnej úrovni je dobrá. Relatívne štandardné odchýlky priemeru 5–10 stanovení každej vzorky sa pohybujú v intervale 4–9 %.

Celkový obsah Sb v prírodných vodách sa stanovil po redukcii Sb(V) na Sb(III) kyselinou askorbovou (v prostredí 1 mol.l^{-1} HCl pri teplote 100 °C). Výsledky dosiahnuté metódami ASV a AdSV sú zhrnuté v tabuľke V a predstavujú dobrú



Obr. 4. Kalibračné krivky Sb(III) pre DPASV pri rôznych koncentráciách fulvénoových kyselín; $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$; potenciál depozície $-0,2$ V; čas depozície 120 s; $c(\text{FK})$: 0 (●); 2,7 (○); 5,3 (■); 16 (□) $\mu\text{g.l}^{-1}$

Tabuľka IV
Výsledky stanovenia Sb(III) v prírodných vodách metódou ASV

Vzorka [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	Koncentrácia Sb ^a [%]	$s_{\bar{x}}$ ^a [%]
SV	$20,6 \pm 2,3$	4,2
B-1	$0,15 \pm 0,03$	8,5
B-2	–	–
KL	$0,11 \pm 0,02$	8,2
LP	$0,10 \pm 0,02$	8,1
JS	$0,18 \pm 0,03$	5,4
DK	$0,10 \pm 0,03$	8,9
NT	–	–

^a Pre $n = 5-10$

zhodu. Zhodnosť výsledkov stripping voltampérometrických techník bola testovaná Studentovým testom na danom počte analyzovaných vzoriek. Rozdiely neboli štatisticky významné a môžu byť vysvetlené náhodnými chybami. Koncentrácia celkového Sb v analyzovaných vzorkách sa pohybovala v širokom koncentračnom rozmedzí od $0,3$ po $100 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Presnosť stanovení je dobrá, relatívne štandardné odchýlky neprekročili 8 %. Výsledky dosiahnuté stripping voltampérometrickými technikami boli porovnané s výsledkami získanými v laboratóriu spektrálnych metód nezávislou metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s generáciou hydridov (HGAAS). Na testovanie zhodnosti výsledkov bola využitá Youdenova metóda ($a = -0,2274$; $b = 0,9675$; $r = 0,9995$). Z porovnania výsledkov v tabuľkách IV a V vyplýva, že prevládajúcou formou Sb v analyzovaných vzorkách podzemných vôd bol Sb(V), tvoril viac ako 98 % z celkového Sb s výnimkou vzorky SV.

Záver

V predloženej práci boli porovnané stripping voltampérometrické metódy s rôznym spôsobom nahromadenia Sb na HMDE z hľadiska stanovenia anorganických foriem Sb v prí-

Tabuľka V
Výsledky stanovenia celkového Sb v prírodných vodách

Vzorka	ASV		AdSV-CAA ^a		AdSV-Py ^b		HGAAS c(Sb) [μg.l ⁻¹]
	c(Sb) [μg.l ⁻¹]	s _{x̄} [%]	c(Sb) [μg.l ⁻¹]	s _{x̄} [%]	c(Sb) [μg.l ⁻¹]	s _{x̄} [%]	
SV	98,7±5,1	2,1	99,9±5,8	2,4	96,2±5,8	2,5	–
B-1	65,6±4,0	2,6	66,4±2,4	1,5	68,1±4,3	2,7	68,7
B-2	33,3±1,6	2,0	33,5±1,3	1,7	32,0±1,6	2,1	34,4
LP	31,3±2,4	3,3	33,1±2,4	3,2	32,2±4,4	5,8	34,1
KL	23,3±2,3	4,1	23,4±1,4	2,4	21,4±1,4	2,8	23,0
JS	6,74±0,48	3,0	6,76±0,76	4,6	5,84±0,66	4,6	7,24
NT	0,72±0,48	5,4	–	–	–	–	0,68
DK	0,33±0,06	7,2	–	–	–	–	–

^a AdSV komplexu s kyselinou chloranilovou, ^b AdSV komplexu s pyrokatecholom

rodných vodách. Rozdielne elektrochemické vlastnosti Sb(III) a Sb(V) umožňujú ich špeciáciu. Sb(III) sa stanovil priamo, celkový Sb po transformácii Sb(V) na Sb(III) redukciou s kyselinou askorbovou pri 100 °C v prostredí 1 mol.l⁻¹ HCl. Sb(III) sa akumuloval na HMDE elektroredukciou vo forme amalgámu (ASV) alebo adsorpciou vo forme komplexov s pyrokatecholom a kyselinou chloranilovou (AdSV). Na testovanie analytických postupov sa použili vzorky umelej riečnej vody so známou koncentráciou Sb(III) a Sb(V). Vypracovaný postup sa aplikoval na stanovenie stopových koncentrácií Sb(III) a celkového Sb vo vzorkách podzemných vôd. Výhodou ASV oproti AdSV technikám je nižší detekčný limit a menší vplyv humínových látok na signál Sb(III). Nevýhodou je interferencia Cu(II) pri vyšších koncentráciách. Naopak AdSV umožňuje stanoviť Sb(III) aj za prítomnosti Cu(II), ktorej koncentrácia je o niekoľko poriadkov vyššia.

Práca bola vypracovaná v rámci grantu VEGA č. 1/6266/99.

LITERATÚRA

1. Andreae M. O., Asmode J. F., Foster P., Van't dack L.: *Anal. Chem.* 53, 1766 (1981).
2. Smichowski P., Madrid Y., Cámara C.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 360, 623 (1998).
3. Farkašová I., Závadská M., Žemberyová M.: *Chem. Listy* 93, 173 (1999).
4. Gillain G., Duyckaerts G., Di Steche A.: *Anal. Chim. Acta* 106, 23 (1979).
5. Piccardi G., Udristi R.: *Mikrochim. Acta* 1979 II, 447.
6. Weidenauer M., Lieser K. H.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 320, 550 (1985).
7. Gillain G.: *Talanta* 29, 651 (1989).
8. Bubník J.: *Chem. Listy* 91, 200 (1997).
9. Gilbert T. R., Hume D. N.: *Anal. Chim. Acta* 65, 451 (1973).
10. Svintsonova L. D., Kaplin A. A., Rubinskaya T. B., Mordrinova N. N.: *Zh. Anal. Khim.* 46, 156 (1991).
11. Adeloju S. B., Young T. M., Jagner D., Batley G. E.: *Analyst* 123, 1871 (1998).

12. Huiliang H., Jagner D., Renman L.: *Anal. Chim. Acta* 202, 123 (1987).
13. Wang E., Sun W., Yang Y.: *Anal. Chem.* 56, 1903 (1984).
14. Ruan X.: *Fenxi Shiyanshi* 9, 12 (1990); *Chem. Abstr.* 114, 234746 (1991).
15. Khoo S. B., Zhu J.: *Anal. Chim. Acta* 373, 15 (1998).
16. Capodaglio G., Van den Berg C. M. G., Scarponi G.: *J. Electroanal. Chem.* 235, 275 (1987).
17. Wagner W., Sander S., Henze G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 354, 11 (1996).
18. Chakraborti D., Adams F. M., Irgolic K. J.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 323, 340 (1986).
19. Růriková D., Počuchová M.: *Chem. Pap.* 51, 15 (1997).

D. Růriková and L. Dziačková (Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic): Stripping Voltammetric Determination of Inorganic Antimony Species in Natural Waters

Stripping voltammetric techniques used for the determination of trace levels of antimony species in water samples are compared. The voltammetric behavior of Sb depends on its oxidation state. For the determination of Sb(III), water samples were used without pretreatment. The total antimony was estimated after reduction of Sb(V) to Sb(III) with ascorbic acid in 1 mol.l⁻¹ HCl. Antimony(III) was accumulated on a hanging mercury drop electrode either by electrochemical reduction to the element (ASV) or by adsorptive collection as complexes with pyrocatechol and chloranilic acid (AdSV). Water spiked with standard solutions of Sb(III) and Sb(V) was used for the testing of stripping voltammetric techniques. The relative standard deviations ranged from 0.9 to 9.2 % and the recoveries were > 90.7 % for both Sb species. Finally, the developed methods were successfully applied to the analysis of Sb in underground waters. Excellent agreement of our results of total Sb with those obtained by the HGAAS technique confirms the suitability of stripping voltammetric methods for antimony determination.