

ANTIMONIN MÄÄRITTÄMISESTÄ

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Epäorgaanisen ja
analyttisen kemian
osasto
2.7.2008
Mikael Markkula

Tiivistelmä

Tässä tutkielmassa tutustutaan antimonin määrittämiseen yleisimmillä menetelmillä. Analysointiprosessin eri vaiheet näytteenkäsittelystä pitoisuuden mittaamiseen käydään läpi ja antimonin määrittämisessä esiintyviin ongelmiin esitetään erilaisia ratkaisuvaihtoehtoja. Hydridin muodostus (HG) tekniikka on yleisesti käytössä antimonianalytiikassa. Työssä luodaan katsaus tämän tekniikan perusteisiin ja mahdollisiin häiriötekijöihin. Antimonin spesiaatio on tullut vasta viime vuosikymmeninä tutkijoiden mielenkiinnon kohteeksi ja työssä selvitetään tämän tutkimusalueen ongelmia etenkin eri antimonimuotojen kromatografisen erottamisen osalta.

Hydridin muodostus-atomifluoresenssispektrometria (HG-AFS), induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrometria (ICP-MS) ja erilaiset HG-elektroterminen-atomiabsorptiospektrometria (HG-ETAAS) tekniikat ovat yleisimmät vaihtoehdot antimonin määrittämiseen. Lisäksi voltametriaa ja instrumentaalista neutroniaktivointianalyysia (INAA) käytetään jonkin verran. Näytteenhajotuksessa mikroaaltouunihajotus vahvoilla hapoilla on selvästi suosituin menetelmä. Antimoni on usein tiukasti sidoksissa silikaattimateriaaliin eikä vapaudu ilman silikaatin hajoittamista, mihin tarvitaan yleisimmin käytettyjen typpi- ja vetykloridihapon lisäksi vetyfluoridihapon käyttöä. Spesiaatiomäärittäyksissä korkean erotuskyvyn nestekromatografia (HPLC) on yleisimmin käytetty kromatografian laji. Sb(III):n ja Sb(V):n erottaminen kromatografisesti on onnistunut parhaiten käyttämällä vahvaa anioninvaihtokolonnia. Epäorgaanisten ja orgaanisten antimonimuotojen erottaminen samanaikaisesti on ollut ongelmallista, mutta siinäkin on onnistuttu. Eri antimonimuodot pitää stabiloida kompleksoimalla ennen spesiaatioanalyysiä, koska Sb(III) hapettuu herkästi Sb(V):ksi. Kompleksointi sitruunahapolla tai 8-hydroksikinoliinillä ovat osoittautuneet hyviksi vaihtoehdoiksi tähän tarkoitukseen. Koska antimoni ja sen yhdisteet ovat herkästi haihtuvia, on modifikaattorin käyttö yleensä välttämätöntä määrittäessä antimoniam ETAAS:lla ja elektroterminen haihdutus-induktiivisesti kytketty plasmamassaspektrolla (ETV-ICP-MS). Sekä kiinnitetyllä että näytteenäytön aikana lisättävällä modifikaattorilla on päästy hyviin tuloksiin. Naamiointiaineiden käyttö on yleistä antimonin määrittämisessä, ja HG:tä käytettäessä usein välttämätöntä. Sb(III):n on havaittu hapettuvan maaperässä Sb(V):ksi.

Summary in English

In this thesis the most common methods for the determination of antimony are discussed. The problems encountered in the different fields of the analysis are dealt with and various solutions are given.

Antimony is a toxic element, the application of which in industrial processes has increased greatly during past decades. Therefore the number of studies dealing with antimony has been increasing. The emphasis of the research has been on the determination of Sb(III), because its compounds are ten times more toxic than Sb(V) compounds. The toxicity of Sb(III) results from its binding to thiol containing enzymes.⁶ It also shows affinity for red cells and thiol groups of cell constituents, while red cells are almost impermeable to Sb(V). Furthermore, Sb(III) compounds like Sb₂O₃ may cause lung cancer when inhaled.

ICP-MS, HG-AFS and various HG-ETAAS-techniques are most commonly employed for the determination of antimony. Detection limits of a few ng/l and µg/kg can be achieved with these techniques. HG-AFS is less sensitive to the matrix interferences than AAS- ja ICP-techniques and does not require the use of modifiers. With ICP-MS it is possible to attain detection limits low enough for the environmental analysis without the use of HG or some other preconcentration method. Without preconcentration the detection limit of 10 µg/l is reached with GFAAS and about 40 µg/l with ICP-OES. When using HG-ICP-OES it is possible to reach detection limit as low as 0,4 µg/l. Voltammetry has approved to be a proper method for antimony analysis, but has not won much popularity among the researchers. Detection limits of a few dozen ng/l have been achieved with voltammetry.

The hydride generation technique (HG) is widely used in the determination of hydride forming elements like antimony. The most significant advantages of this technique are the increased transport efficiency and separation of analyte from the matrix, which enables preconcentration as well as suppression of the matrix interferences. In the case of complex matrix the use of masking agents is often a prerequisite to a successful antimony analysis by HG. Sb(V) forms hydrides very slowly and has to be pre-reduced to Sb(III) when total antimony is determined. HG has been applied to the speciation analysis of antimony, since

Sb(V) should not form hydrides at all over a pH range of 6-7. To eliminate the risk of Sb(V) producing hydrides in the speciation analysis, citric acid or 8-hydroxyquinoline can be used for stabilizing it.^{22,29,30} These same reagents can also be used to prevent Sb(III) from oxidizing to Sb(V); oxidization takes place readily in various conditions.

Several reagents have been tested for the reduction of Sb(V) to Sb(III). Miravet *et al.*³⁴ have assessed the efficiency of L-cysteine, potassium iodide and potassium iodide/ascorbic acid for this purpose. L-cysteine was found to be the most suitable pre-reducing agent owing to its efficiency, low toxicity and the low acid concentrations required. L-Cysteine also gave the best signal-to-noise ratio, working even at the ng/l level of concentrations. In the study of Deng *et al.*³⁰ hydride compounds were atomized in a miniature hydrogen flame produced during hydride formation. For this reason the device had to be operated under relatively high HCl concentrations to maintain a stable hydrogen flow rate. Under these circumstances L-cysteine gave a high background signal and proved to be inefficient as a reducing agent when the concentrations of Sb(III) were low. Moreover, the linearity was not as good as expected. Kalium iodide worked better than L-cysteine in every respect.

Microwave digestion with strong acids has become the most popular option for the pre-treatment of antimony samples. Reflux and various autoclave techniques are not used as much as earlier, and ultrasound digestion has not found much support. The digestion is often performed using mixtures of oxidizing acids (HNO₃, H₂SO₄, HClO₄) and H₂O₂. Nitrogen acid is the mostly used oxidizing acid. These reagents have not proved efficient in digesting materials with high silicate content, because part of the antimony is often tightly bound to the silicate material and will not get released without the total decomposition of silicates. To achieve this, the use of hydrogen fluoride (HF) or fluoroboric acid (HBF₄) is necessary. HBF₄ is less often used for this purpose, but it should be favored over HF for safety and healthy reasons. Aqua regia alone or with HF is a very common choice, and good recoveries have been achieved with it.

The speciation of antimony has been the object of researchers' interest only for a short time and there are numerous unsolved problems in this field. Although individual Sb species have been separated and detected by various techniques, several peaks in the HPLC

chromatograms remain unidentified due to the lack of Sb standard compounds.⁴ The attempts to synthesize soluble mono- and dimethylated Sb compounds have failed due to the "difficult" chemical properties of antimony. These compounds tend to polymerize on dissolution or are not stable under ambient air. The oxidization of Sb(III) to Sb(V) takes place within few hours and to prevent this throughout the entire analytical process (sample collection, drying, extraction, separation, detection) is often difficult. HPLC with strong anion exchange column has been the most commonly used tool for the separation of Sb(V) and Sb(III). Elution of Sb(V) is achieved easily, because of its existence as a mono-negatively charged species $[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ over a wide pH range (2,7-10,4), but in the case of Sb(III), irreversible retention and peak tailing have caused problems.² The use of EDTA as a mobile phase – alone or together with another eluent – has often solved this problem.^{4,5} Tartaric acid has also been used successfully for this purpose. The simultaneous separation of organic and inorganic antimony species has been problematic, but some good results have been reported. The elution of Sb(V) in the solvent front – which is not desirable for the reliable determination - has taken place in many studies. Zheng *et al.*⁵ have solved this problem by citric acid complexation and the use of the mixture of EDTA and phthalic acid as a mobile phase in Hamilton PRP-X column.

The determination of antimony with ETAAS and ETV-ICP-MS is usually not possible without the use of modifiers. Lima *et al.*⁴² have employed rubidium, rhenium and iridium alone and together with tungsten as a permanent modifier in the determination of antimony in sludge, soil, sediment, coal, ash and water samples by ETAAS. When rubidium, rhenium and iridium were used alone, the recoveries were lower than 90 % with the exception of the water sample, but when tungsten was used with any of these noble metals, the recoveries were 95-105 % for all the samples. The fixing of the permanent modifier is rather time consuming and usually the modifier is added during the determination; in this case magnesium- and nickelnitrate alone or with palladium are the most common options.

Internal standard is seldom used in the antimony analysis, but arsenic and tellurium have given good results when employed in this function.

Esipuhe

Tämä Pro gradu -tutkielma on kirjoitettu Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen epäorgaanisen ja analyttisen kemian osastolla. Työ aloitettiin vuoden 2007 lokakuussa ja luovutettiin tarkastettavaksi toukokuun 2008 lopussa. Materiaalin etsintään käytettiin Scifinderhakuja sekä Elsevier ja Springer kustantamojen hakulaitteita, joilla usein löytyi artikkeleita, joita Scifinder ei löytänyt. Haluan esittää lämpimät kiitokseni työn ohjaajalle yliassistentti Ari Väisäselle lukuisista hyvistä neuvoista ja parannusehdotuksista.

Sisällysluettelo

TIIVISTELMÄ	i
SUMMARY IN ENGLISH	ii
ESIPUHE	v
SISÄLLYSLUETTELO	vi
KÄYTETYT LYHENTEET	ix
1. JOHDANTO	1
2. ANTIMONIN TERVEYSVAIKUTUKSET JA LÄHTEET	2
3. ANALYSOINTIMENETELMÄT	3
3.1. HG-AFS	3
3.2. ICP-OES ja ICP-MS	3
3.3. AAS-tekniikat	4
3.4. INAA	5
3.5. Voltametria	6
3.6. GD-OES	6
4. HYDRIDIN MUODOSTUS TEKNIikka (HG)	6
4.1. Yleistä HG:stä	6
4.2. Eri antimonimuotojen määrittäminen HG:n avulla	9
4.3. Reagenssien konsentraatioista	10
4.4. Häiriöistä	11
4.5. Sähkökemiallinen HG	14
5. NÄYTTEEN KÄSITTELY	15
5.1. Hapettumisen estäminen	15
5.2. Antimonin pelkistäminen	16
5.3. Näytteen hajotus	21
5.4. Yhteenveto harvinaisemmista antimonin konsentroidintimenetelmistä	23
6. ANTIMONIN SPESIAATIO	24
7. MATRIISISTA JOHTUVIEN HÄIRIÖIDEN ELIMINOIMINEN	30
7.1. Modifikaattorit	30
7.1.1. Kiinnitetty modifikaattori	31
7.1.2. Näytteensyötön aikana lisättävä modifikaattori	32

7.2. Naamiointiaineista	33
7.3. Sisäisen standardin käytöstä	33
8. MÄÄRITYS VESINÄYTTEISTÄ	34
8.1. Kokonaisantimonin määrittäminen	35
8.2. Pelkän Sb(III):n määrittäminen	38
8.3. Kokonaisantimonin ja Sb(III):n määrittäminen	39
8.4. Kokonaisantimonin ja Sb(V):n määrittäminen	42
9. MÄÄRITYS MAA- JA SEDIMENTTINÄYTTEISTÄ	42
9.1. Kokonaisantimonin määrittäminen	43
9.2. Kokonaisantimonin, Sb(III):n ja Sb(V):n määrittäminen	45
9.3. Sb(III):n ja Sb(V):n määrittäminen	48
9.4. Orgaanisen ja epäorgaanisen antimonin määrittäminen	49
10. MÄÄRITYS KASVI-, TURVE- JA LIETENÄYTTEISTÄ	49
10.1. Kokonaisantimonin määrittäminen	49
11. MÄÄRITYS TUHKANÄYTTEISTÄ	55
11.1. Sb(III):n ja Sb(V):n määrittäminen	55
12. USEAMPAA ANTIMONIMUOTOA JA MATRIISIA	56
KÄSITTELEVÄT TUTKIMUKSET	
12.1. Kokonaisantimonin määrittäminen hiili-, liete-, sedimentti-, tuhka-, maaperä- ja vesinäytteistä ETAAS:lla.	56
12.2. Sb(III):n ja Sb(V):n määrittäminen vesi- ja APM-näytteistä HPLC-ICP-MS:llä	56
12.3. Sb(III):n ja kokonaisantimonin määrittäminen vesinäytteistä sekä kokonaisantimonin määrittäminen sedimenttireferenssi- materiaalista HG-AFS:llä.	57
12.4. Kokonaisantimonin ja Sb(V):n määrittäminen vesi-, kasvi- ja ruokanäytteistä FI-ETAAS:lla.	58
12.5. Kokonaisantimonin määrittäminen vesi- ja maanäytteistä multisyringe(MS)-FIA-HG-AFS:llä.	60
12.6. Sb(III):n määrittäminen vesi-, kasvi- maa- ja tuhkanäytteistä FI-GFAAS:lla.	62

12.7. Sb(III):n määrittäminen ruoka-, kasvi- ja maanäytteistä voltammetrialla	63
12.8. Kokonaisantimonin määrittäminen runsasrasvaisista ympäristönäytteistä FI-HG-AAS:lla.	64
13. YHTEENVETO	65
14. KIRJALLISUUSLUETTELO	70

Käytetyt lyhenteet

AFS	Atomifluoresenssispektrometria
APM	Airborne particulate matter
ASP	Anodinen stripping potentiometria
BPHA	<i>N</i> -benzoyyli- <i>N</i> -fenyylihydroxilamiini
CE	Kapillaari elektroforeesi
CSPE	Hiili screenprinted elektrodi
EDTA	Etyleenidiamiinitetraetikkahappo
ESI-MS	Sähkösuihkutusionisaatio-massaspektrometria
ETAAS	Elektroterminen-atomiabsorptiospektrometria
ETV	Elektroterminen haihdutus
ETV-ICP-MS	Elektroterminen haihdutus-induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria
FAAS	Liekki-atomiabsorptiospektrometria
FI	Flow injection, virtausinjektio (ks. s. 5)
GC	Kaasukromatografia
GD-OES	Hohtopurkaus-optinen-emissiospektrometria
GFAAS	Grafiitti-uuni-atomiabsorptiospektrometria, GFAAS on yksi monista ETAAS-menetelmistä
HG	Hydridin muodostus
HPLC	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia
HPLC-HG-AFS	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia-hydridin muodostus- atomifluoresenssispektrometria
HPLC-ID-ICP-MS	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia-isotooppierotus-induktiivinen plasma-massaspektrometria
ICP-MS	Induktiivinen plasma-massaspektrometria
ICP-OES	Induktiivinen plasma-optinen emissiospektrometria
INAA	Instrumentaalinen neutroniaktiivointianalyysi
LC	Nestekromatografia
NMR	Ydinmagneettinen resonanssispektroskopia
PDC	Pyrrolidiini-ditiokarbamaatti

PET	Polyeteenitereftalaatti
PM2,5	Halkaisijaltaan 2,5 mikrometrin hiukkaset
Q-ICP-MS	Quadrupole- induktiivinen plasma-massaspektrometria
RSD	Suhteellinen standardipoikkeama (käytetään määritysten toistotarkkuuden ilmoittamiseen)
SF-MS-ICP	Sector field-induktiivinen plasma-massaspektrometria

1. Johdanto

Antimonin (Sb) kulkeutumista ympäristöön, sen biogeokemiallista käyttäytymistä ja lopullista kohtaloa luonnossa on tutkittu erittäin vähän verrattuna muihin toksisiin alkuaineisiin (Hg, Pb, Cd ja As). Viime vuosien tutkimukset tieteen eri aloilta ovat osoittaneet, että antimonin ympäristöllistä merkitystä on saatettu suuresti aliarvioida.¹ Kanadan arktisilla alueilla suoritettujen antimonimääritykset ovat osoittaneet antimonipäästöjen lisääntyneen huomattavasti teollisen vallankumouksen ajoista, ja antimonin olevan lyijyn ja elohopean lailla maailmanlaajuinen kontaminantti.² Viime vuosikymmeninä kiinnostus antimonin määrittämiseen on kasvanut, koska sen käyttö teollisissa sovelluksissa on lisääntynyt huomattavasti.³ Tokiossa suoritettujen aerosolien analyysit osoittavat antimonin olevan yleisin hivenaine halkaisijaltaan 2,5 mikrometrin hiukkasfraktiossa (PM_{2,5}). Myös muissa suurkaupungeissa on tehty samansuuntaisia havaintoja.¹ Antimonin pitoisuudet pullotetussa vedessä ovat huomattavasti suuremmat kuin pohjavedessä, mikä todennäköisesti johtuu siitä, että antimonitrioksidia (Sb₂O₃) käytetään kirkastusaineena lasin valmistuksessa ja katalyyttinä PET-kestomuovin (polyeteenitereftalaatti) valmistuksessa. Autojen jarruaploista irtoava antimoni kerääntyy tienvarsille ja osa siitä on uuttuvaa.¹

Antimoniyhdisteiden aiheuttamat terveyshaitat ovat vaikeita havaita johtuen sen esiintymisestä yhdessä arseenin ja lyijyn kanssa.¹ Viime vuosina on kuitenkin kehitetty luotettavia menetelmiä antimonin määrittämiseen verestä ja jatkossa voidaan suuremmalla varmuudella kertoa mikä aine aiheuttaa tietyt oireet.

Toteamisrajat antimonin määrittämisessä ovat pienentyneet viime vuosikymmenien aikana huomattavasti ja alkavat olla monilla menetelmillä riittävän alhaisia. Tulevaisuudessa tullaan todennäköisesti keskittymään toteamisrajojen alentamisen sijaan antimonin spesiaatioon liittyviin ongelmiin.

Tässä tutkielmassa luodaan katsaus antimonin määrittämiseen erilaisista matriiseista yleisimmillä menetelmillä. Jotta lukija löytäisi mahdollisimman helposti haluamansa tiedon, tutkielma on jäsennelty määritettävän antimonimuodon (hapetusaste, epäorg./org.) ja tutkit-

tavan matriisiin mukaan. Sb(V):n kohdalla ei ole mainittu tutkimuksia, joissa se on määritetty vähentämällä kokonaisantimonin pitoisuudesta Sb(III):n pitoisuus, ellei tuloksien luotettavuutta ole erityisesti varmistettu. Sb(V):lle saadaan luotettavimmat tulokset määrittämällä sen pitoisuus suoraan esim. kompleksoinnin jälkeen.^{4,5} Toiston välttämiseksi tutkimukset, jotka käsittelevät useampaa antimonimuotoa ja matriisia, on esitelty yhtenä kokonaisuutena ja niihin viitataan niiden kappaleiden kohdalla, joihin kyseinen tutkimus liittyy.

2. Antimonin terveystvaikutukset ja lähteet

Antimonin ei ole havaittu olevan ihmisille, eläimille tai kasveille tarpeellinen alkuaine.

Sb(III)-yhdisteet ovat kymmenen kertaa toksisempia kuin Sb(V)-yhdisteet. Sb(III):n tekee erityisen vaaralliseksi sen irreversibiili sitoutuminen tioli-ryhmän sisältäviin entsyymeihin. Sb(III) sitoutuu punasoluihin ja solujen sisällä oleviin tioli-ryhmiin. Sb(V):llä ei ole samaa ominaisuutta. Sb(III)-yhdisteet, kuten antimonitrioksidi voivat hengitettynä aiheuttaa keuhkosityöpää.⁶ Pitkäaikaisen altistumisen antimoniyhdisteille tiedetään aiheuttavan hengitysteiden ärsyntyä ja voivan johtaa pölykeuhkosairauteen. Juomaveden antimoni voi aiheuttaa pahoinvointia, oksentelua ja ripulia. Pitkäaikainen altistuminen voi johtaa veren kolesteroliarvojen nousuun ja sokeri-arvojen laskuun.⁷ On olemassa todisteita, että antimoni ei muunnu elimistössä vaarattomaksi metyloinnin kautta kuten arseeni.⁴

Antimonin luonnollisia lähteitä ovat kivien rapautuminen ja maaperän valuntaprosessit. Antropogeenisiä lähteitä ovat fossiilisten polttoaineiden polttaminen, kaivos- ja sulattamotoiminta sekä fosforilannoitteiden käyttö.⁸ Myös jätteiden poltosta seuraa huomattavia antimonipäästöjä.² Useita antimoniyhdisteitä käytetään lisäaineina metallien päällystämässä ja kumissa sekä joitain lisätään tekstiileihin palonestoaineina. Lyijyakkujen parissa työkentelevät altistuvat antimonitrioksidille ja stibiinille (SbH₃). Stibiini on erittäin myrkyllinen kaasu, joka voi aiheuttaa hemolyysiä sekä vaurioittaa keskushermostoa.⁴

Antimonin maksimipitoisuudeksi juomavedessä on asetettu Euroopan unionissa⁹ 5µg/l ja Yhdysvalloissa¹⁰ 6 µg/l. Suomessa maaperän antimonipitoisuuden ohjearvo on 5 mg/kg ja raja-arvo 40 mg/kg.¹¹

3. Analysointimenetelmät

Seuraavat menetelmät ovat olleet yleisimmin käytössä antimonin määrittämisessä:

- Hydridin muodostus-atomifluoresenssispektrometria, HG-AFS
- Induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometria, ICP-OES
- Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria, ICP-MS
- Atomiabsorptiospektrometria, AAS
- Voltammetria
- Instrumentaalinen neutroniaktivointianalyysi, INAA
- Hohtopurkaus-optinen emissiospektrometria, GD-OES

3.1. HG-AFS

HG-AFS:llä on päästy erittäin alhaisiin toteamisrajoihin nestemäisten ja kiinteiden näytteiden kohdalla (muutama ng/l ja µg/kg) ja sitä on käytetty paljon antimonin määrittämiseen viime vuosina. AFS on vähemmän altis monimutkaisesta matriisista aiheutuville häiriöille kuin AAS- ja ICP-tekniikat, ja modifikaattoreiden käyttö ei siksi ole välttämätöntä. Sillä on mahdollista määrittää myös useampaa alkuainetta samanaikaisesti (vaatii melko monimutkaiset järjestelyt, ks. s. 53).^{12,13}

3.2. ICP-OES ja ICP-MS

ICP-MS on herkkyytensä ja usean alkuaineen samanaikaisen määrittämisen ansiosta kenties suosituin vaihtoehto alkuaineiden pienien pitoisuuksien analysointiin. Vaikka se ei sovellu

erityisen hyvin antimonin määrittämiseen johtuen antimonin korkeasta ionisaatioenergiasta, on se kuitenkin HG-AFS:n ohella yleisin menetelmä tähän tarkoitukseen. ICP-MS ei ole osoittautunut päteväksi menetelmäksi antimonin määrittämiseen monimutkaisista matriiseista, esim. merisuolaa sisältävistä orgaanisista näytteistä.¹⁴ Kiinteiden näytteiden määrittämisessä ICP-MS:n matriisista aiheutuvat häiriöt ovat pienempiä kuin ICP-OES:llä, johtuen antimonin korkeasta m/z arvosta ja siitä seuraavasta vähäisestä spektraalihäiriöstä.⁸ ICP-MS:llä on päästy ilman HG:tä ja näytteen konsentroitua yhtä alhaisiin toteamisrajoihin (muutama ng/l ja muutama µg/kg) kuin muilla tekniikoilla HG:n kanssa. ICP-OES:ää on käytetty antimonin määrittämiseen paljon harvemmin kuin ICP-MS:ää, AFS:ää tai AAS-tekniikoita. Sille on raportoitu vakavia, lähinnä transitiometalleista (Cu, Ni, Co, Cr) aiheutuvia spektraalihäiriöitä antimonin määrittämisessä. Lisäksi seleenin on todettu pienentävän Sb-signaalia 50 prosentilla, jos sen pitoisuus on noin 10 mg/l.⁸ ICP-OES:llä päästään ilman HG:tä noin 40 µg/l toteamisrajoihin ja HG:n kanssa noin 0,4 µg/l toteamisrajoihin. ICP-MS:n ja ICP-OES:n huonoja puolia ovat korkeat hankinta- ja käyttökustannukset.

3.3. AAS-tekniikat

Elektroterminen-atomiabsorptiospektrometria (ETAAS) ja liekki-atomiabsorptiospektrometria (FAAS) ovat yleisesti käytössä alkuaineiden pienien pitoisuuksien määrittämisessä. Väärinkäsitysten ja epämääräisyyden välttämiseksi mainittakoon, että ETAAS-termi viittaa tässä tutkielmassa sekä grafiittiuuni-atomiabsorptiospektrometriaan (GFAAS) että tekniikoihin, joissa käytetään sähköisesti lämmitettävää kvartsi^{15,16}- tai wolframi¹⁷-atomisaattoria. GFAAS-termi sen sijaan viittaa ainoastaan grafiittiuuni-atomiabsorptiospektrometriaan. ETAAS:lla on päästy HG:n avulla ja muilla konsentroitimenetelmillä erittäin alhaisiin toteamisrajoihin (muutama ng/l ja muutama µg/kg). GFAAS:lla on päästy ilman näytteen konsentroitua hieman alle 1 µg/l toteamisrajaan¹³, mutta yleensä toteamisrajat ovat luokkaa 10 µg/l. FAAS:lla toteamisrajat (noin 0,5 mg/l, noin 100 mg/kg) eivät ole useimpiin määrittämiin riittävän alhaiset, mutta HG:hen yhdistettynä FAAS:lla päästään noin tuhat kertaa alhaisempiin toteamisrajoihin. Modifikaattoreiden käyttö on välttämätöntä määrittämisessä antimonia ETAAS:lla, ellei analyttia ole erotettu matriisista jollain erikois-

menetelmällä.^{15,17} ETAAS:iin yhdistetään usein automatisoitu FI(flow injection)-menetelmä, jossa pieni määrä näytettä injektoidaan kantaja-ainevirtaan. Virtaan muodostuu näytteen konsentraatiogradientti, ja koska kaikki eri pitoisuudet pystytään mittaamaan, näytteen ei tarvitse sekoittua täysin kantaja-ainevirrassa oleviin reagensseihin. Lisäksi kemiallisten reaktioiden ei ole välttämätöntä saavuttaa tasapainotilaa, koska kaikilla mittaustapah- tumilla on tarkka ajoituksensa. FI:n käyttö nopeuttaa analyysia huomattavasti.

Bernhard Welzin kirjasta ”Atomic Absorption Spectrometry”¹⁸ löytyy perusteelliset tiedot FAAS-, GFAAS- ja HG-tekniikoista, mittauksiin liittyvistä häiriöistä sekä niiden elimi- noimisesta. Lisäksi kirjassa käsitellään laajasti määritysten erityispiirteitä erilaisten matrii- sien osalta.

”Journal of Analytical Atomic Spectrometry ”-julkaisun internetsivuilta:

<http://www.rsc.org/Publishing/Journals/JA/index.asp>

löytyvät atomispektroskopian kehitykseen liittyvät viimeisimmät tutkimustulokset.

3.4. INAA

INAA:ssa näytettä säteilytetään neutroneilla, jonka jälkeen eri aineille karakteristisen sätei- lyn määrän perusteella lasketaan tutkittavan aineen pitoisuus. INAA:ta on käytetty anti- monin määrittämiseen sekä vesinäytteistä että kiinteistä näytteistä. Sillä määritykset voi- daan suorittaa ilman näytteenhajotusta ja näin vältetään kalliiden ja useimmiten haitallisten hajotusreagenssien käyttö. Verrattuna yleisimpiin määritystekniikoihin (HG-AAS, HG- AFS, ICP-MS) INAA vaatii kuitenkin huomattavan suuren määrän näytettä (turvemääriyk- sissä 5-8 g jauhettua näytettä) ja sillä saavutetut toteamisrajat ovat olleet korkeampia.^{14,19} Toteamisrajat (n. 10 µg/kg kiinteille näytteille) ovat kuitenkin riittävän alhaisia useimpiin määriytyksiin ja INAA on varteenotettava vaihtoehto kokonaisantimonin määriytyksessä nopeutensa ansiosta. Sitä on käytetty jonkin verran myös antimonin spesiaatiomääriytyksiin, mutta tällöin ei voida enää hyödyntää mahdollisuutta määriytyksiin ilman näytteen hajoi- tusta.⁸

3.5. Voltammetria

Voltammetrialla on päästy alhaisiin toteamisrajoihin (n. 20 ng/l) ja sillä on mahdollista suorittaa vesinäytteistä ympäristöanalyysijä paikan päällä, jolloin näytettä ei tarvitse stabiloida. Locatelli²⁰ on vertaillut voltammetriaa ja GFAAS:a Sb(III):n määrittämisessä erilaisista näytteistä (ks. s. 63).

3.6. GD-OES

Hohtopurkaus-optinen emissiospektrometriaa (GD-OES) on käytetty jonkin verran antimoniin määrittämiseen. Orellano-Velado²¹ pääsivät 0,7 µg/l toteamisrajaan kokeessa, jossa purkauskammio oli varustettu flat katodilla, joka sai energiansa radiotaajuuslähteestä. ICP-OES:ään verrattuna menetelmä on erittäin huokea niin hankinta- kuin käyttökustannuksiltaan. Plasman muodostamiseen voidaan käyttää heliumia kalliin argonin sijaan.

4. Hydridin muodostus tekniikka (HG)

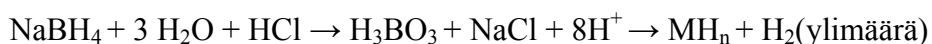
4.1. Yleistä HG:stä

HG on yleisesti käytössä antimoniin määrittämisessä. Perinteisessä kemiallisessa HG:ssä analyyytti muunnetaan happoliuoksessa kaasumaiseksi hydridiksi, (stibiini, SbH_3) pelkistimellä, joka yleensä on natriumtetrahydroboraatti (NaBH_4).¹⁵ NaBH_4 :n tehokkuus laajalla pH-alueella on syrjäyttänyt vaihtoehtoiset reagenssit.²² HG:n suosio perustuu mm. parantuneeseen näytteen kuljetustehokkuuteen (lähellä 100 %) ja analyytin erottumiseen matriisista, mikä mahdollistaa konsentroidin ja häiriöiden vähentämisen. Helppo konsentroidi tekee hydridin muodostuksesta arvokkaan välineen hivenaineanalyysissä.¹⁵ HG voidaan yhdistää mm. AAS-, ICP-OES-, ICP-MS- ja AFS-tekniikoihin.

Hydridien muodostuksessa ja sitä seuraavassa absorptio mittaamisessa voidaan erottaa neljä eri vaihetta:²³

- 1) kaasumaisen hydridin muodostuminen ja erottaminen matriisista,
- 2) tarvittaessa hydridin keräys talteen,
- 3) hydridin siirto atomisaattoriin ja
- 4) hydridin hajoaminen atomisaattorissa atomeiksi.

Natriumbooritetrahydridipelkistys voidaan kuvata seuraavilla reaktioyhtälöillä:



missä M^{m+} on määritettävä alkuaine

Hydridien muodostus pyritään optimoimaan niin, että liuosten lisäys (näyte, pelkistin) reaktioastiaan tapahtuu mahdollisimman yksinkertaisesti ja toistettavalla tavalla.²³ Annostus suoritetaan joko automaattisesti tai puoliautomaattisilla annostelijoilla. Jotta saataisiin mahdollisimman voimakas signaali, on hydridin synnyttävä nopeasti tai se on konsentroitava ennen johtamista atomisaattoriin. $NaBH_4$ voidaan annostella reaktioastiaan joko kiinteässä muodossa tai laimeana vesiliuoksena. Hydridit voidaan tarvittaessa konsentroida sopivaan liuokseen, josta ne johdetaan spektrometrin sumutuskammioon. Koska hydridit muodostuvat $NaBH_4$ -pelkistyksessä erittäin nopeasti, ne voidaan myös johtaa suoraan atomisaatioyksikköön. Pelkistysreaktio on nopea: reaktioaika vaihtelee tavallisesti 10:stä 30:een sekuntiin.

$NaBH_4$ -pelkistuksen ja kvartsista valmistettujen putkimaisten atomisointiyksiköiden yleistymisen on tehnyt hydridien keräämisen ennen atomisointia tarpeettomaksi, sillä pelkistysreaktiossa syntyvä hydridi voidaan johtaa suoraan atomisaattoriin (absorptioputki tai -kyvetti), jota kuumennetaan liekillä tai sähkövirralla. Absorptioputkea käytettäessä vältetään liekin aiheuttama tausta-absorptio, sillä liekki ei ulotu putken läpi johdettuun valosignaaliin.²³ Atomisaattorin lämpötilan on todettu vaikuttavan antimonin signaalin suuruuteen,

minkä vuoksi on tärkeää pitää liekin muodostavan kaasun/kaasujen virtaus vakiona koko analyysin ajan.²⁴

Koska Sb(V):n hydridin muodostus on aina huomattavasti hitaampaa kuin Sb(III):n, on Sb(V):n pelkistäminen aina välttämätöntä määritettäessä kokonaisantimonia.

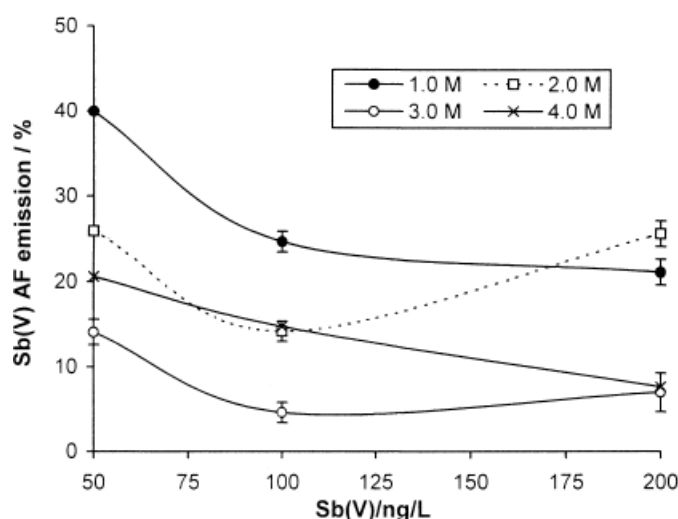
Hydridien konsentrointi on mahdollista grafiittiunissa ja muissa atomisaattoreissa käyttämällä sopivaa lämpötilaa ja modifikaattoria.^{15,16,25,26} Yleensä tosin päästään riittävän alhaisiin toteamisrajoihin ilman hydridien konsentrointia. Konsentroidinnalla voidaan pienentää muiden alkuaineiden aiheuttamia häiriövaikutuksia.¹⁵

Atomisointi tapahtuu nykyään useimmiten sähköisesti lämmitettävällä atomisaattorilla ja käytettäessä liekkiä, argon, argon-vety, vety-happi ja ilma-asetyleen liekki ovat yleisimpiä vaihtoehtoja.²⁵ Sähköisesti lämmitettävän atomisaattorin hyviä puolia ovat analyytin pysyminen pitempään absorboitavan säteen kohdalla ja mahdollisuus etsiä optimaalinen atomisointilämpötila eri alkuaineille. Asetyleenipitoisten liekkien tausta-absorptio on argon-vety- ja ilma-vetyliekkejä suurempi pienillä aallonpituuksilla. Toisaalta hydridien muodostuksessa syntyvä vety voi häiritä vetypitoisia liekkejä muuttamalla liekin koostumusta ja absorptio-ominaisuuksia.

Kantakaasuna käytetään yleisesti argonia, typpeä tai vetyä. Kantakaasun virtausnopeus vaikuttaa analyytin antamaan signaaliin ja maksimisignaalin antava virtausnopeus vaihtelee eri alkuaineilla.¹² Paras toistettavuus saavutetaan usein eri virtausnopeudella kuin maksimisignaali. Semenova *et al.*²⁷ havaitsivat määrittäessään antimonia HG-AFS:llä, että maksimisignaali saatiin virtausnopeudella 300 ml/min, mutta paras toistettavuus virtausnopeudella 400-500 ml/min.

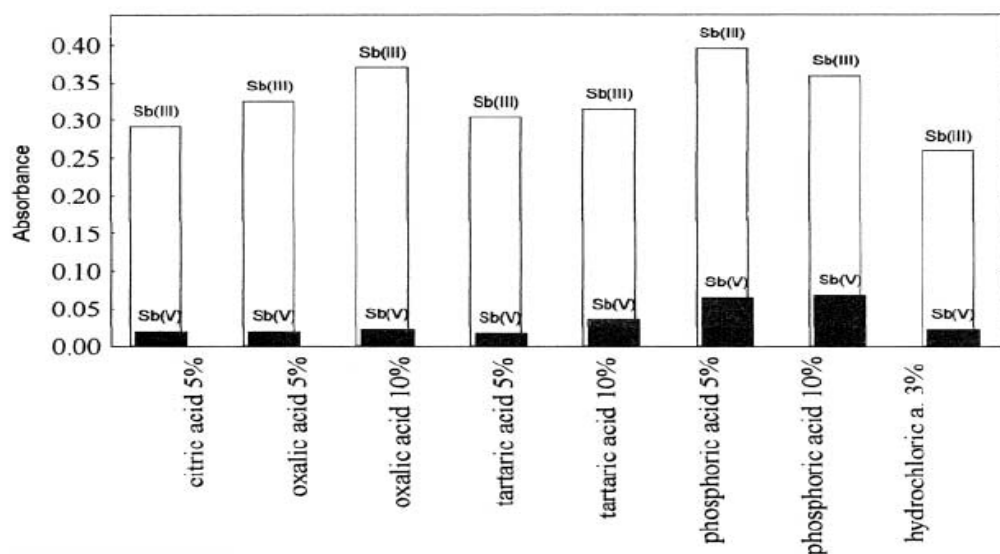
4.2. Eri antimonimuotojen määrittäminen HG:n avulla

Valikoiva määrittäminen alkuaineen eri muotojen välillä on mahdollista olosuhteiden, erityisesti pH:n kontrolloinnilla. Sb(III):n on todettu tuottavan hydridejä maksimaalisesti pH-alueella 1-7, kun taas Sb(V) ei tuota niitä ollenkaan pH-alueella 6-7. Tämä mahdollistaa Sb(III):n määrittämisen lähellä neutraalia olevissa olosuhteissa.²² Asiasta ei kuitenkaan olla täysin yksimielisiä, ja Sb(V):n on väitetty tuottavan hitaasti stibiiniä pelkistävässä HG-olosuhteissa.²⁸ Tämä voidaan estää kompleksoimalla Sb(V) esim. sitruunahapolla sellaiseen muotoon, jossa se ei muodosta hydridejä.^{22,29} Antimonimuotojen erottamisen HG:n avulla on myös väitetty olevan epäluotettavaa, koska luonnossa esiintyy tuntemattomia hydridejä muodostavia antimoniyhdisteitä.⁵ Varmin tapa eri antimonimuotojen määrittämiseen on erottaa ne toisistaan erilaisten yhdistelmätekniikoiden avulla. Erityisesti korkean erotuskyvyn nestekromatografia(HPLC)-HG:n yhdistäminen erilaisiin tekniikoihin on tullut yleisemmäksi. Deng *et al.*³⁰ ovat HG-AFS-mittauksissaan stabiloineet Sb(III):n ja Sb(V):n 8-hydroksikinoliinilla, jolloin Sb(V) ei päässyt häiritsemään Sb(III):n määrittämistä. Sb(V):n todettiin häiritsevän Sb(III):n määrittämistä niin paljon, että ilman sopivan naamiointiaineen käyttöä tulokset eivät olisi olleet mielekkäitä. Allaoleva kuva 1 kertoo Sb(V):n osuuden Sb(III):lle saadusta HG-AFS-signaalista ilman naamiointiainetta tehdyissä mittauksissa.



Kuva 1. Sb(V)- ja HCl-konsentraatioiden vaikutus Sb(III):n atomi fluoresenssi-emissioon. AF emission% ilmoittaa Sb(V):n emissio-intensiteetin osuuden Sb(III):n intensiteetistä.³⁰

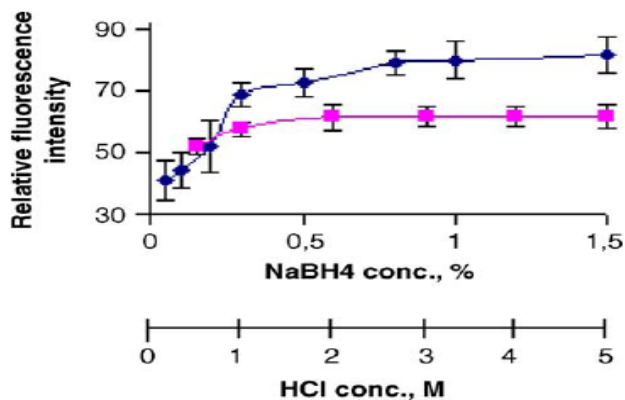
Niedzielski ja Siepak³¹ ovat tutkineet minkälaisessa happotaustassa Sb(V):n hydridin muodostus olisi mahdollisimman vähäistä. Mukana vertailussa olivat fosforihappo, viinihappo, vetykloridihappo, sitruunahappo ja oksaalihappo. Pelkistimenä käytettiin NaBH₄:ää ja Sb(III):n sekä Sb(V):n pitoisuudet olivat 10 µg/l. Fosforihapon kohdalla Sb(V) aiheutti yli 10 % Sb(III):n signaalista. Yhteenvedo tuloksista löytyy kuvasta 2. Tutkijat päätyivät käyttämään 3 % vetykloridihappoa kokonaisantimonin määrittämiseen ja 5 % sitruunahappoa Sb(III):n määrittämiseen.



Kuva 2. Absorbanssit HG-AAS-mittauksissa Sb(III):lle ja Sb(V):lle erilaisissa happotaustoissa.³¹

4.3. Reagenssien konsentraatioista

NaBH₄-pelkistyksessä vetykloridihapon konsentraation vaihtelu välillä 1-6 M ei juuri vaikuta antimonihydridien muodostumiseen.²³ Semenova *et al.*²⁷ ovat tutkineet NaBH₄:n ja HCl:n konsentraation vaikutusta AFS-signaalin suuruuteen antimonin määrittämisessä. HCl:n kohdalla maksimisignaaliin päästään jo 2 M konsentraatiolla. 0.3% (w/v) NaBH₄-konsentraation todettiin antavan parhaan näyte/nollaliuos-suhteen. Seuraavan sivun kuva 3 kertoo saaduista tuloksista.



Kuva 3. Pelkistysreagenssin ja HCl:n konsentraation muutoksen vaikutus fluoresenssin intensiteettiin. (musta) NaBH₄ (konsentraatio, %). Koe-olosuhteet: 0.6 ml 3 µg/l Sb-liuos, 0.3 ml NaBH₄, 0.6 ml HCl 4M, 0.3 ml 2% KI and 0.4% askorbiinihappoa. (harmaa) HCl (konsentraatio, M). Koe-olosuhteet: 0.6 ml 3 µg/l Sb-liuos, 0.3 ml 0.3% NaBH₄, 0.6 ml HCl, 0.3 ml 2% KI ja 0.4% askorbiinihappoa.²⁷

4.4. Häiriöistä

Hydridimenetelmässä esiintyvät kemialliset häiriöt voidaan jakaa nestefaasissa ja kaasufaasissa esiintyviin häiriöihin.²³ Nestefaasissa esiintyvät häiriöt aiheutuvat pääasiassa matriisin sisältämistä siirtymämetalleista, kun taas kaasufaasissa häiriö aiheutuu tavallisesti näytteen sisältämistä toisista haihtuvia hydridejä muodostavista alkuaineista. Antimonin määrittämisessä IA-, IIA-, IIIA- ja IVB-ryhmien alkuaineet eivät häiritse hydridin muodostusta, kun taas IB- ja VIII-ryhmän siirtymäalkuaineet ja haihtuvia, kovalentteja hydridejä muodostavat alkuaineet (IVB, VB ja VIB) häiritsevät määrittäystä. Taulukossa 1 on esitetty eri alkuaineiden aiheuttamien häiriöiden suuruudet määritettäessä antimonin NaBH₄-hydridimenetelmällä. Testissä käytettiin argon-vetyliekkiä, HCl-liuoksen pH oli 0 ja häiritsevän alkuaineen pitoisuus 1 mg/l. Antimonin määrä oli 1 µg.

Taulukko 1. Eri alkuaineiden aiheuttamat häiriöt antimonin määrittämisessä NaBH₄-hydridimenetelmällä²³

	Häiriön suuruus		
	yli 50 %	10 - 50 %	alle 10 %
Alkuaine	Au, Co, Ge, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru	Ag, As, Cr, Cu, Re, Se, Sn	Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Cs, Fe, Ga, Hf, Hg, In, Ir, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Pb, Si, Sr, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr

Kratzer *et al.*¹⁶ ovat tutkimuksessaan konsentroineet hydridit atomisaattorin sisällä ja eri alkuaineiden aiheuttamat häiriöt olivat melko pieniä tällä menetelmällä (ks. taulukko 2).

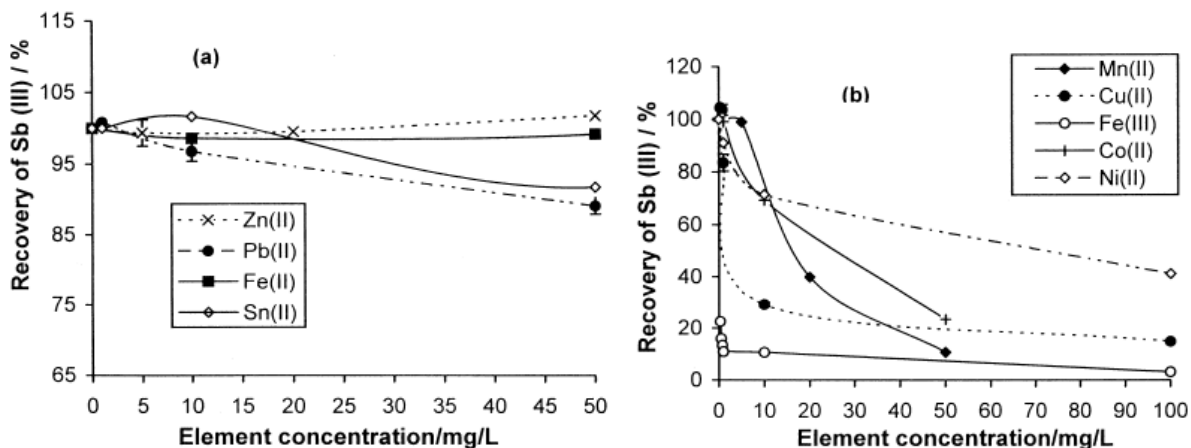
Taulukko 2 . Eri alkuaineiden aiheuttamat häiriöt antimonin määrittämisessä¹⁶

Interferent concentration ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Signal suppression (%) due to given concentration of interferent ^b						
	As	Se	Te	Bi	Sn	Pb	Ge
0.01	0	0	0	0	0	0	0
0.1	0	0	4	0	0	0	0
1	7	0	–	77	18	4	1
10	27±3	12	8	–	44	12	22±4

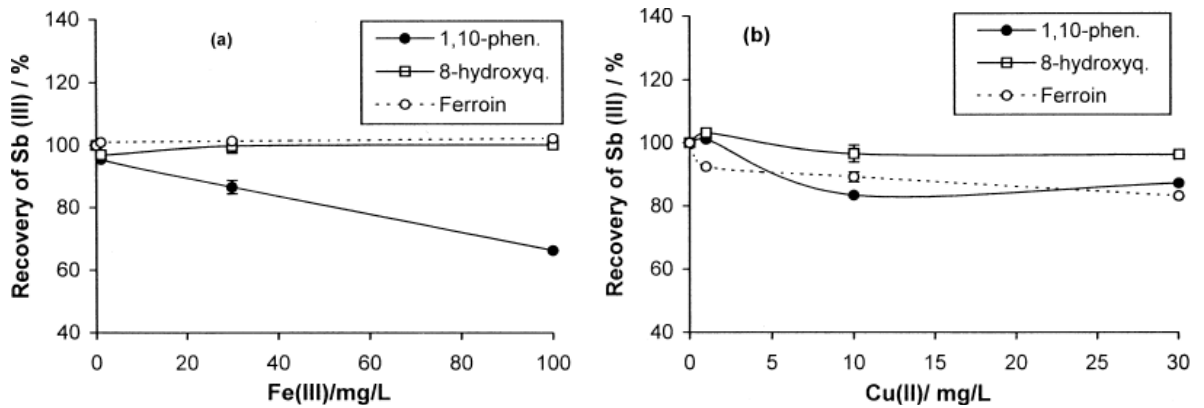
^a Sample introduction time 30 s, standard concentration 1 ng ml⁻¹.

^b Uncertainty (expressed as S.D. calculated from five measurements) was, if not given otherwise, 2% or lower.

Deng *et al.*³⁰ ovat antimonin HG-AFS-määrittämisessä vertailleet 1,10-fenantroliinihydraatin, 8-hydroksikinoliinin ja ferriinin tehokkuutta naamiointiaineina. Seuraavien alkuaineiden todettiin aiheuttavan vakavimmat häiriöt: Fe(III), Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) ja As(V). 8-hydroksikinoliinin 3 M vetykloridiliuoksessa todettiin testatuista naamiointiaineista parhaiten eliminoivan näistä alkuaineista aiheutuvat häiriöt. Kuvissa 4 ja 5 on esitetty yhteenvedot tuloksista.



Kuva 4. Muiden alkuaineiden aiheuttamat häiriöt HCl konsentraatiossa 3 M Sb(III):n pitoisuuden ollessa 1 $\mu\text{g/l}$. (a) vain vähän häiriöitä aiheuttavat alkuaineet (b) vakavia häiriöitä aiheuttavat alkuaineet, joiden mitaukset suoritettiin lisäämällä liuokseen kerrallaan vain yksi alkuaine.³⁰



Kuva 5. Naamiointiaineiden vertailu Fe(III):n ja Cu(II):n eri pitoisuuksilla. Sb(III):n pitoisuus oli 1000 ng/l and HCl:n konsentraatio 3.0 M. Testatut naamiointiaineet olivat 1,10-fenantrolinihydraatti 0.25% (w/v), 8-hydroksikinoliini 0.25% (w/v) and ferrioksiini 0.25 v/v.³⁰

Kanadan Geologisessa tutkimuslaitoksessa (Geological Survey of Canada) HG-mittausten häiriöiden pienentämiseen käytetään analyytin saostamista lantaanihydroksidin ($\text{La}(\text{OH})_3$) mukana, jolloin häiriöitä aiheuttavat alkuaineet (esim. Cu, Ni ja Co) jäävät liuokseen.³² Sentrifugoinnin jälkeen häiritsevät aineet sisältävä liuos poistetaan.

Seuraavan sivun taulukossa 3 on esitetty haihtuvia hydridejä muodostavien alkuaineiden aiheuttamat häiriöt hydridimenetelmällä ja naamiointiaineiden vaikutus määrittelyyn.²³ Taulukosta käy ilmi, että kupari(II)sulfaatin (CuSO_4) avulla voidaan poistaa vismutin ja seleenin aiheuttamat häiriöt sekä kaliumjodidiaskorbiinihappoliuksella (Ki-ah) telluurin, seleenin ja tinan aiheuttamat häiriöt. Jodidiaskorbiinihappoliuos pelkistää seleeni(IV):n vapaaksi seleeniksi ja jodidi-ionit kompleksoituvat tina(II)- ja telluuri(IV)-ionien kanssa.

Taulukko 3. Haihtuvia hydridejä muodostavien alkuaineiden aiheuttamat häiriöt HG-FAAS-menetelmällä ja naamiointiaineiden vaikutus määrittelyyn. Taulukon tulokset ovat tosin vain suuntaa antavia, koska määrittelyt on tehty samoissa olosuhteissa kaikille alkuaineille, ja häiriön suuruus saattaa vaihdella paljonkin olosuhteiden mukaan²³

Häiritsevä alkuaine	Sb-pitoisuus (µg/l)	Naamiointi-aine	Sb-signaalin suhteellinen intensiteetti (%) häiritsevän alkuaineen eri pitoisuuksilla (µg/l)						
			0	100	250	500	1000	2000	4000
Pb	20	-	100	102	101	102	102	100	101
	50	-	100	99	99	100	100	100	99
Bi	20	-	100	100	99	93	93	89	87
	50	-	100	100	99	97	94	90	88
	20	CuSO ₄	100	100	100	100	98	96	94
	50	CuSO ₄	100	100	100	100	98	97	96
As	20	-	100	99	91	82	77	66	49
	50	-	100	99	92	86	78	67	50
Te	20	-	100	98	90	79	67	61	56
	50	-	100	98	91	80	69	63	57
	20	Ki-Ah	100	99	98	95	93	96	97
	50	Ki-Ah	100	100	99	97	93	95	96
Ge	20	-	100	98	90	76	62	50	40
	50	-	100	98	91	76	62	51	42
Se	20	-	100	99	86	66	54	43	35
	50	-	100	98	87	68	56	46	36
	20	CuSO ₄	100	100	100	100	99	96	92
	50	CuSO ₄	100	100	100	99	101	102	103
	20	Ki-Ah	100	100	101	101	100	100	101
	50	Ki-Ah	100	100	100	101	101	100	101
Sn	20	-	100	91	80	61	11	9	9
	50	-	100	93	87	67	12	8	8
	20	Ki-Ah	100	100	103	99	103	102	101
	50	Ki-Ah	100	103	102	104	103	102	96

4.5. Sähkökemiallinen HG

Sähkökemiallista HG:tä on ehdotettu kemiallisen HG:n vaihtoehdoksi. Siinä hydridit muodostetaan sähkökemiallisen kennon katodiosastossa. Sähkökemiallisessa HG:ssä ei tarvita NaBH₄:ää, joka on kallista ja mahdollinen kontaminoitumisen lähde. Lisäksi NaBH₄:n liuokset hajoavat hitaasti tuottaen vetyä. Muita etuja verrattuna kemialliseen HG:hen ovat pienemmät siirtymämetalleista johtuvat häiriöt sekä hapetustilan pienempi vaikutus hydriiden tuottoon, mihin voi vaikuttaa katodimateriaalin valinnalla. Toisaalta sähkökemiallinen HG häviää hydriiden muodostuksen tehokkuudessa selvästi kemialliselle HG:lle, jolla tehokkuus on 100 % luokkaa. Menemenlioglu *et al.*¹⁵ suorittamassa vertailussa sähkökemiallisen HG:n hydriiden muodostustehokkuus oli 47 % kemiallisen HG:n tehokkuu-

desta.¹⁵ Toisissa tutkimuksissa on kuitenkin päästy jo yli 90 %:n hydridin muodostustehokkuuteen sekä Sb(III):n että Sb(V):n kohdalla. Nikkelin ja kuparin on todettu aiheuttavan vakavimmat häiriöt sähkökemiallisessa HG:ssa. Näitä häiriöitä voidaan kuitenkin kontrolloida sopivan katodin valinnalla.³³

5. Näytteen käsittely

5.1. Hapettumisen estäminen

Sb(III):n hapettuminen Sb(V):ksi tapahtuu nopeasti hapettavissa olosuhteissa, ja jos halutaan määrittää tiettyjä antimonimotoja, tämä täytyy estää sopivilla reagensseilla. Kompleksointi sitruunahapolla tai 8-hydroksi-kinoliinillä ovat osoittautuneet hyviksi vaihtoehtoiksi tähän tarkoitukseen.

Potin-Gautier *et al.*²⁹ ovat testanneet Sb(III):n stabiloimista uuttamalla kahta sedimentti-referenssimateriaalia ultraäänihauteessa erilaisilla liuoksilla. Parhaisiin tuloksiin päästiin 0,1 M sitruunahapon ja 1 % (w/v) askorbiinihapon seoksella, jolloin kahden tunnin kuluttua uutosta ei ollut tapahtunut Sb(III):n hapettumista. Oksaalihapon ja askorbiinihapon seos sekä EDTA eivät toimineet hyvin tässä tarkoituksessa, ja hapettumista alkoi tapahtua jo 20 minuutin kuluttua uutosta. Askorbiinihapon todettiin parantavan hapettumisen estymistä ja vähentävän kaikkien antimonimuotojen takaisin adsorpoitumista.

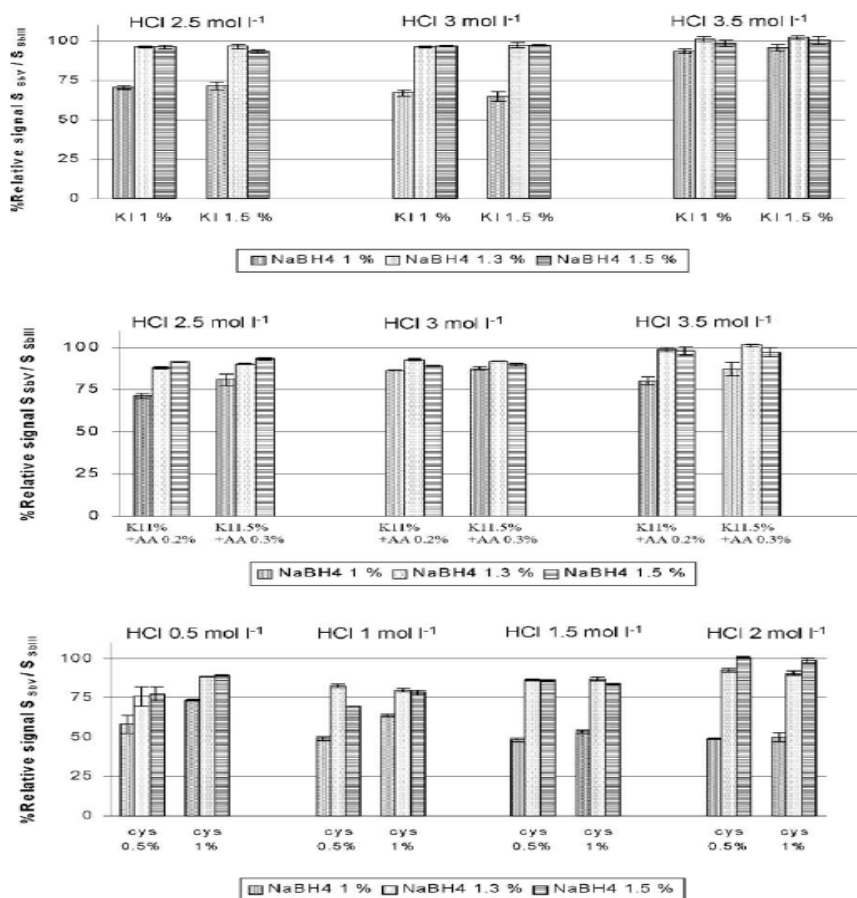
Myös Amereih *et al.*⁶ ovat päässeet hyviin tuloksiin 0,1 M sitruunahapon avulla. Heidän tutkimuksessaan vähäistä hapettumista havaittiin vasta viiden viikon kuluttua.

Zheng *et al.*⁵ vastaavasti onnistuivat estämään Sb(III):n hapettumisen ultraääni- ja mikroaaltouunihajotuksissa kompleksoimalla APM (airborne particulate matter) näytteen 26 mM sitruunahapolla.

Deng *et al.*³⁰ ovat stabiloineet antimonin eri hapetusasteet onnistuneesti 0,25 % (w/v) 8-hydroksi-kinoliinillä HG-AFS mittauksissaan (ks. s. 57)

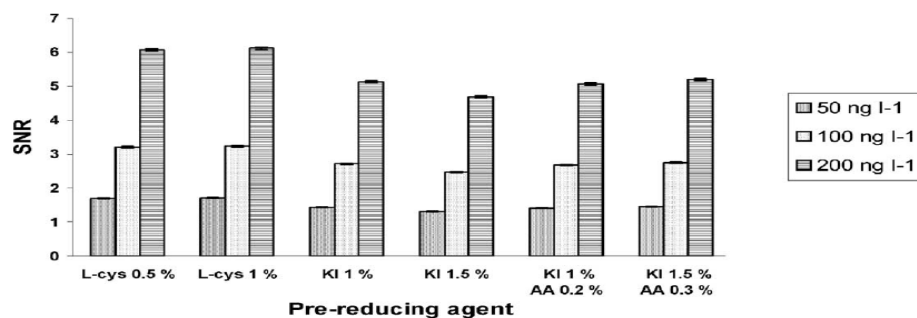
5.2. Antimonin pelkistäminen

Kokonaisantimonin määrittämisessä antimonin pelkistäminen on usein välttämätöntä ja aina käytettäessä HG:tä, koska Sb(V) ei muodosta hydridejä yhtä helposti kuin Sb(III). L-kysteini on useiden tutkijoiden suosima pelkistysreagenssi, jonka etuihin kuuluu tehokkaan pelkistämisen lisäksi pieni toksisuus verrattuna moniin muihin pelkistimiin sekä toimivuus alhaisissa happokonsentraatioissa. Miravet *et al.*³⁴ ovat vertailleet L-kysteiniin, kaliumjodidin(KI) ja KI/askorbiinihappoliuoksen pelkistysominaisuuksia HG-AFS- ja ICP-MS-tekniikoiden avulla. Askorbiinihappoa käytetään usein KI:n kanssa, koska se estää jodidin mahdollisen hapettumisen.²⁷ Kuvasta 6 näkyy, että L-kysteinillä päästiin hyviin tuloksiin muita reagensseja alhaisemmilla happopitoisuuksilla. Pelkistystehokkuus on vertailussa määritetty Sb(V):n ja Sb(III):n fluoresenssisignaalien suhteena.³⁴



Kuva 6. Antimonin määrittäminen HG-AFS:llä. HG- ja pelkistysvaiheiden optimointi eri pelkistysreagenssien läsnäollessä. cys viittaa L-kysteiniin, KI kaliumjodidiin ja AA askorbiinihappoon.³⁴

Pelkän pelkistysaineen aiheuttaman signaalin tulee olla mahdollisimman pieni, jotta erittäin pienien pitoisuuksien määrittäminen onnistuisi.³⁴ Tätä ominaisuutta testattiin laskemalla reagensseille ICP-MS-mittausten perusteella signaali/tausta-suhteet, jotka kertovat kuinka suuri varsinaisen määrittämisen signaali on verrattuna nollaliuos-signaaliin. L-kysteiini pärjäsi parhaiten myös tässä vertailussa kuten kuvan 7 tulokset kertovat.³⁴



Kuva 7. Signaali/tausta-suhde antimonin määrittämisessä ICP-MS:llä käytettäessä erilaisia pelkistysreagensseja.³⁴

Eri pelkistimillä saavutetuissa toteamisrajoissa ja toistotarkkuudessa ei ollut kovin suuria eroja kuten taulukko 4 kertoo.³⁴

Taulukko 4. Mittausten suoritusarvot antimonin määrittämisessä HG-AFS:llä erilaisilla pelkistysreagensseilla³⁴

Quality parameter	($\mu\text{g l}^{-1}$) ^a	L-Cysteine 0.5%	KI 1%	KI 1% + ascorbic acid 0.2%
Detection limit (ng l^{-1})		37	13	87
Quantification limit (ng l^{-1})		107	91	160
Repeatability ^b	0.5	2.0	2.0	0.8
(%R.S.D.)	1	0.8	0.4	1.0
Reproducibility ^c	0.5	3.2	4.1	2.7
(%R.S.D.)	1	1.4	1.6	1.7

^a Concentration of the Sb(V) standard solution measured.

^b Calculated as the %R.S.D. from 5 measurements.

^c Calculated as the %R.S.D. from 15 measurements.

Saantomittauksissa L-kysteiini oli jälleen muita pelkistimiä parempi. KI:lla saannot olivat melkein yhtä hyviä, mutta KI/askorbiinihappo-liuoksella saannot olivat pienemmällä anti-monipitoisuuksilla selvästi liian alhaisia. Yhteenveto tuloksista löytyy seuraavan sivun taulukosta 5.

Taulukko 5. Saannot vesinäytteistä, joihin lisätty tunnettu määrä antimonia³⁴

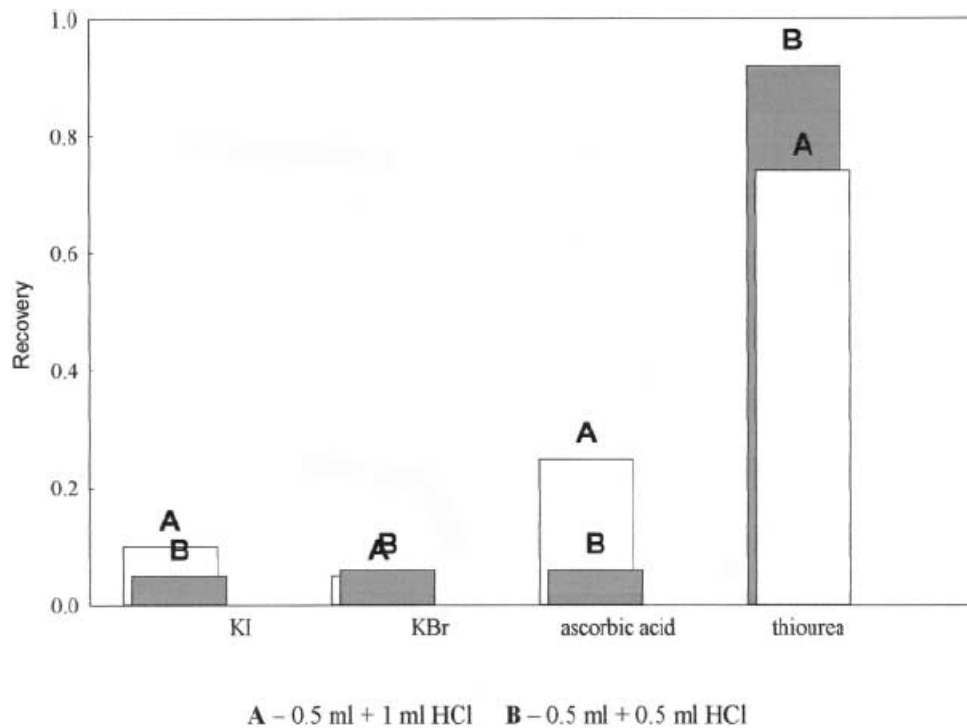
Sample	HG-AFS				HG-ICP-MS			
	($\mu\text{g l}^{-1}$) ^a	L-cysteine recovery (%)	KI recovery (%)	KI + ascorbic acid recovery (%)	($\mu\text{g l}^{-1}$) ^a	L-Cysteine recovery (%)	KI recovery (%)	KI + ascorbic acid recovery (%)
Well water I	5	103 ± 1	91 ± 3	94 ± 3	2	102 ± 1	98 ± 1	88 ± 6
	10	94 ± 4	96 ± 2	92 ± 1	5	102 ± 4	99 ± 3	104 ± 1
Well water II	5	101 ± 2	95 ± 6	90 ± 1	2	95 ± 4	108 ± 1	88 ± 4
	10	101 ± 5	95 ± 3	92 ± 1	5	102 ± 2	106 ± 4	106 ± 2
River water	5	105 ± 1	94 ± 1	92 ± 2	2	99 ± 3	107 ± 3	85 ± 6
	10	97 ± 1	97 ± 1	94 ± 1	5	102 ± 2	102 ± 1	103 ± 2
Tap water	5	97 ± 6	98 ± 5	92 ± 1	2	96 ± 2	105 ± 3	92 ± 1
	10	98 ± 1	98 ± 3	89 ± 3	5	107 ± 1	103 ± 1	106 ± 2
Mineral water	5	97 ± 4	95 ± 2	88 ± 1	2	96 ± 3	101 ± 3	89 ± 1
	10	98 ± 3	92 ± 1	90 ± 1	5	101 ± 1	105 ± 4	101 ± 1

^a Sb(V) standard solution added.

Deng *et al.*³⁰ vertasivat HG-AFS:lla tehdyssä antimonimäärityksessä L-kysteiinin ja kaliumjodidin toimivuutta pelkistimenä. Mittauksissa käytettiin hydridien atomisointiin vetyliekkiä, joka vaatii liuokselta korkean happamuuden palaakseen vakaasti (korkea happamuus, jotta vetyä muodostuisi riittävästi liekin ylläpitämiseen), ja näissä olosuhteissa (HCl:n konsentraatio vähintään 3 M) KI toimi L-kysteiniä paremmin nollaliuoksen signaalin ja pitoisuusalueen 50-1000 ng/l lineaarisuuden suhteen sekä pelkisti paremmin pienillä (10-50 ng/l) pitoisuuksilla.

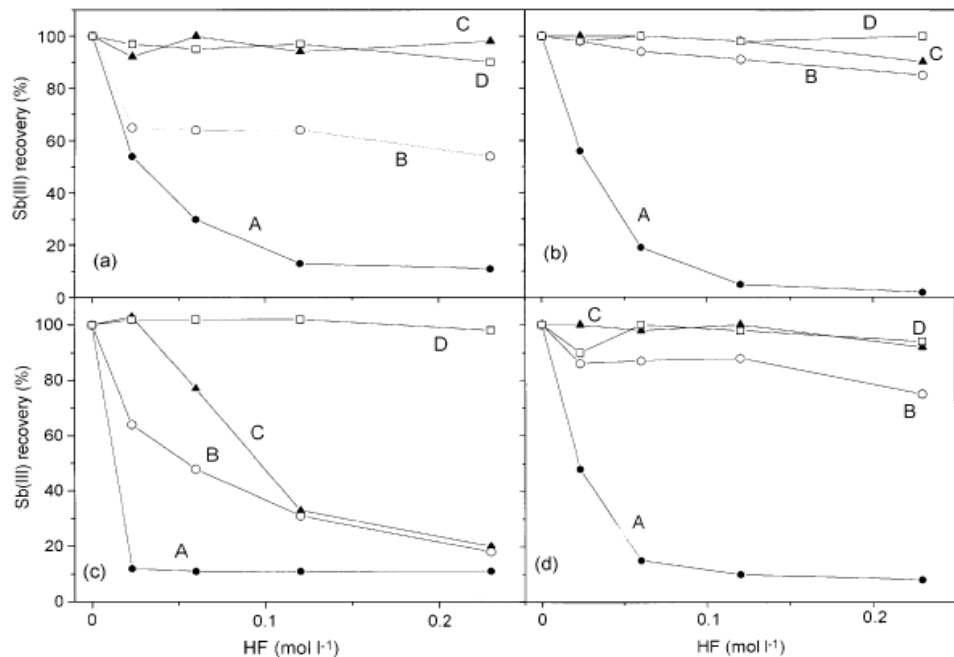
L-kysteiinin on raportoitu soveltuvan ICP-OES-mittauksiin tioureaa ja kaliumjodidia paremmin, koska plasma käyttäytyy vakaammin sitä käytettäessä, ja matriisihäiriöt ovat pienempiä.⁸

Niedzielski and Siepak³¹ ovat tutkineet kaliumjodidin, kaliumbromidin (KBr), askorbiinihapon ja tioureaan tehokkuutta 1 minuutin mittaisessa huoneenlämmössä tehdyssä Sb(V):n pelkistyksessä. Pelkistimien konsentraatio oli 1 M ja vetykloridihapon 10 M. Pelkistimiä lisättiin 0,5 ml 20 ml näytteeseen. Vetykloridihapon vaikutusta pelkistymiseen testattiin 0,5 ja 1 ml:n määrillä. Tiourea toimi selvästi parhaiten tässä testissä. Tulokset on koottu seuraavan sivun kuvaan 8.



Kuva 8. Pelkistimien vertailu 1 minuutin mittaisessa pelkistyksessä (HGAAS).³¹

D'Ulivo *et al.*³⁵ ovat tutkineet miten estää vetyfluoridihapon (HF) häiritsevää vaikutus Sb(V):n pelkistämässä Sb(III):ksi. He havaitsivat, että L-kysteiniin ja boorihapon yhteisvaikutus 80°C asteessa eliminoi HF:n vaikutuksen. Toimenpide on tehokas sekä typpi- happo- että vetykloridihappotaustoissa (ks. seuraavan sivun kuva 9.). Hyviin saantoihin päästiin alle 60 minuutissa. Menetelmää testattiin sedimenttiferenssimateriaaleihin, jotka oli hajoitettu mikroaaltouunissa HNO₃-HCl-HF-seoksessa.

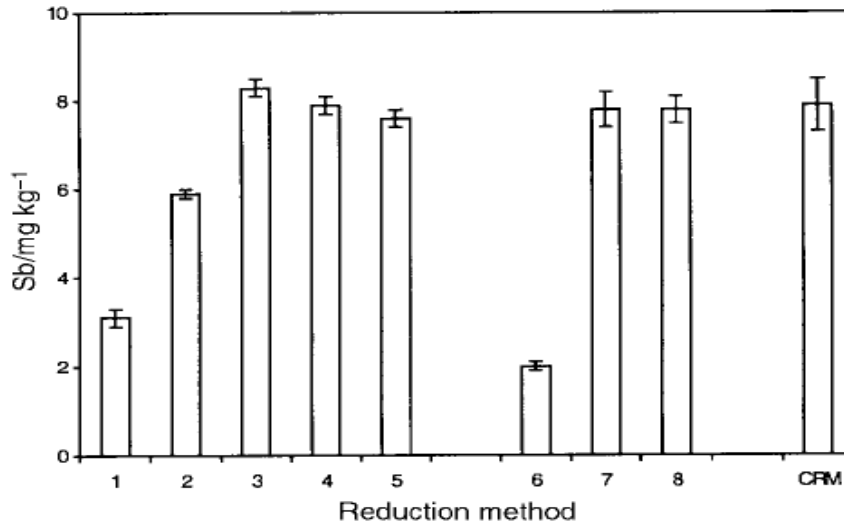


Kuva 9. Sb(V):n pelkistäminen Sb(III):ksi 1 % L-kysteiinillä erilaisilla vetyfluoridihappo konsentraatioilla erilaisissa koeolosuhteissa. Reaktioaika 60 min. Reaktio-olosuhteet (a) HCl 2 M; (b) HNO₃ 1 M + HCl 1 M; (c) HNO₃ 2 M; (d) HNO₃ 0.35 M + HCl 1 M. Käyrät viittaavat seuraaviin lämpötiloihin ja boorihappopitoisuuksiin (A) ei boorihappoa, lpt 25°C; (B) boorihappo 0.08 mol/l, lpt 25°C; (C) ei boorihappoa, lpt 80°C; (D) boorihappo 0.08 mol/l, lpt 80°C.³⁵

De Gregori *et al.*¹³ ovat pelkistäneet Sb(V):n L-kysteiinillä ja kaliumjodidi/askorbiinihapposeoksella (KI/AH). Pelkistys tehtiin kasvi- ja maanäytteille, jotka oli hajoitettu vahvoilla hapoilla mikroaaltouunissa. Kasvinäyteliuoksen antimoni voitiin pelkistää KI/AH-pelkistimellä huoneenlämmössä, mutta maanäytteen kohdalla pelkistäminen vaati mikroaaltouunin tai 90°C asteisen vesihauteen käyttöä. Taulukossa 6 on esitetty koeolosuhteet maareferenssimateriaalin Sb(V):n pelkistämiseksi ja seuraavan sivun kuvassa 10 eri menetelmillä saadut tulokset.

Taulukko 6. Koeolosuhteet San Joaquin maareferenssimateriaalin Sb(V):n pelkistämiseksi. Hajotus tehty mikroaaltouunissa HNO₃-HCl-HF-seoksella¹³

Method	Treatment	Concentration of reagents in the sample solution			
		KI-ascorbic acid (% m/v)	L-Cysteine (% m/v)	HCl/mol dm ⁻³	H ₃ BO ₃ /mol dm ⁻³
1	30 min, room temperature	1.5/0.3	—	1.5	0.08
2	2 min microwave, 120 W	1.5/0.3	—	1.5	0.08
3	3 min microwave, 120 W	1.5/0.3	—	1.5	0.08
4	3 min microwave, 120 W	1.5/0.3	—	1.5	—
5	40 min, water bath 90 °C	1.5/0.3	—	1.5	—
6	30 min, room temperature	—	1	1.5	0.08
7	40 min, water bath 90 °C	—	1	1.5	0.08
8	3 min, microwave, 120 W	—	1	1.5	—



Kuva 10. Tulokset taulukossa 6 esitetyille menetelmille.¹³

5.3. Näytteen hajotus

Mikroaaltouunihajotus on viime vuosina ollut selvästi suosituin vaihtoehto antimoninäytteiden hajoitukseen niin maaperä-, sedimentti-, kasvi-, liete-, turve- kuin tuhkanäytteiden kohdalla. Refluksointi ja erilaiset pienoisautoklaavihajotukset ovat menettäneet suosiotaan ja ultraäänihajotus ei ainakaan toistaiseksi ole saavuttanut suurempaa kannatusta tutkijoiden keskuudessa.

Näytteiden hajoitamiseen käytetään yleensä hapettavan hapon (rikkihappo, typpihappo, perkloorihappo) ja vetyperoksidin yhdistelmää. Typpihappo on ollut yleisimmin käytössä hapettavista hapoista. Vetyperoksidi hajottaa hyvin orgaanista ainesta.⁸ Silikaatteja sisältävien materiaalien hajoitamisessa nämä reagenssit eivät ole kuitenkaan osoittautuneet tehokkaiksi, koska osa antimonista on tiukasti kiinni silikaattimateriaalissa, eikä vapaudu ilman silikaatin hajotusta. On myös väitetty silikaattien läsnäollessa saatujen alhaisten saantojen johtuvan hapettavien happojen läsnäollessa syntyvistä liukenemattomista Sb(V)-silikaattiyhdisteistä sekä perkloorihapon vaikutuksesta muodostuvasta SbOCl₂-yhdisteestä.⁸ Silikaattien hajottaminen vaatii HF:n käyttämistä edellä mainittujen reagenssien kanssa.

HF₄:n on raportoitu liuottavan silikaatteja yhtä tehokkaasti kuin HF:n, ja sen käyttöä tulisi suosia terveys- ja turvallisuussyistä.¹⁴

Vetykloridihajotus yhdistettynä erilaisiin lämmityssysteemeihin on antanut hyviä, joskin melko vaihtelevia saantoja maa- ja sedimenttinäytteiden määrittämisessä.⁸ Hewitt ja Cragin³⁶ ovat todenneet vetykloridihapon antavan hyviä saantoja antimonille todennäköisesti siitä syystä, että tämän hapon läsnäollessa Sb(V) muodostaa SbCl₆⁻-anionin, joka ei adsorboitu hajoamattomaan silikaattimateriaaliin.³⁶ Vetykloridihappo ei kuitenkaan sovellu paljon orgaanista ainetta sisältävien näytteiden hajoittamiseen.⁸ Kuningasvesi yksin tai HF:n kanssa on yksi yleisimmistä vaihtoehdoista ja sillä on päästy hyviin saantoihin.

Myös kuivatuhkitus magnesiumnitraatin (estää antimonin haihtumisen) kanssa on antanut hyviä tuloksia sekä maa- että kasvinäytteiden hajoittamisessa.⁸ Kuivatuhkitus toimii hyvin orgaanisen aineen hajoittamisessa ja voisi olla ympäristöystävällinen vaihtoehto kasvi- ja turvenäytteiden hajotukseen. Sen käyttö on kuitenkin vähäistä menetelmän hitaudesta johtuen.

EU on suosittelut ympäristössä helposti liikkuvien alkuaineiden määrittämiseen ammoniumnitraattiuuttoa ja kasvien saatavilla olevien alkuaineiden määrittämiseen EDTA-uuttoa. Ammoniumnitraatin tulisi vapauttaa ioninvaihtomekanismilla heikosti sitoutuneet metallit, mutta koska antimoni esiintyy maaperässä enimmäkseen anionina tai varauksettomassa muodossa, ammoniumkationit eivät juuri edistä antimonin vapautumista. EDTA:n puolestaan oletetaan vapauttavan karbonaateihin ja orgaaniseen ainekseen sitoutunutta antimoniumkelaattien muodostuksen kautta.³⁷

Esimerkkejä näytteenhajotuksesta löytyy luvuista 9-12.

5.4. Yhteenveto harvinaisemmista antimonin konsentroidintimenetelmistä

Koska antimoni ei ole helpoimpia alkuaineita määrittää, sen konsentroidimiseen ja matriisista erottamiseen on kokeiltu monenlaisia menetelmiä. Allaolevaan taulukkoon 7 on koottu harvinaisempia antimonianalytiikassa käytettyjä menetelmiä ja niillä saavutettuja toteamisrajoja.

Taulukko 7. Antimonin määrittäminen harvemmin käytetyillä menetelmillä

Menetelmä	Toteamisraja (µg/l)
Antimonin konsentroidiminen tantaalijohdolle vesinäytteistä ja kokonaisantimonin määrittäminen ETAAS:lla (ks. s. 35)	0,05
Sb(III):n konsentroidiminen vesinäytteistä Duolite GT-73 mikrokolonnilla, joka on valmistet- kelatoivasta hartsista ja sisältää SH-ryhmiä sekä määrittäminen SFI-HG-AAS:lla (ks. s. 39)	0,06
Single-drop mikrouutto: Sb(III):n kompleksointi mikroruiskun päässä roikkuvaan kloroformipisaraan ja määrittäminen GFAAS:lla (ks. s. 39)	0,008
Sb(III):n ja kokonaisantimonin määrittäminen samentumispiste-uutto(CPE)-FAAS- menetelmällä merivesi- ja jätevesinäytteistä, joihin on lisätty antimoniamonia (ks. s. 40)	1,82 (Sb(III)) 2,08 (kok.)
Sb(III):n ja kokonaisantimonin määrittäminen samentumispiste-uutto(CPE)-ETV-ICP- OES:llä vesi- ja virtsanäytteistä (ks. s. 41)	0,09
Antimonin konsentroidiminen vesi-, kasvi- ja ruokanäytteistä näytteensyöttötimeen kiinnitetyllä mikrokolonnilla, joka on täytetty Sb(V):n määrittämiseksi Amberlite IRA-910:lla ja kokonaisantimonin määrittämiseksi 1,5-bis(di-2-pyridyl)metyleeni tiokarbohydra- tsidilla sisältävällä kelatoivalla hartsilla sekä määrittäminen FI-ETAAS:lla (ks. s. 58)	0,7 (kok.) 1 (Sb(V))
Sb(III):n konsentroidiminen vesi-, kasvi- maa- ja tuhkanäytteistä mikrokolonnilla, joka on liitetty FI-laitteiston näytteensyöttöväteeseen. Mikrokolonne on päällystetty silikageeliin (DPTH-gel) sidotulla 1,5-bis(di-2-pyridyyli)metyleeni-tiokarbohydra- tsidilla (ks. s. 62)	0,3
Sb(III):n poisto näytteistä nesteuutolla, jossa uuttoluoksena N-bentsoyyli-N-fenyylidihy- droksi-alaniini ja Sb(V):n ja kokonaisantimonin määrittäminen ICP-MS:llä (ks. s. 42)	0,0007
Sb(III):n määrittäminen differentiaalisella pulssianodi stripping voltammetrialla, jossa käytetty kultananohiukkasilla modifioituja hiili screenprinted elektrodeja (ks. s. 38)	0,115
Hydridien konsentroidiminen atomisaattoriin HG-ETAAS-määrittämiskäytössä (ks. s. 36, 38, 40)	0,0028-0,053

Käytettäessä orgaanista liuotinta ICP-MS on AAS-tekniikoita parempi vaihtoehto, koska orgaanisten standardien käyttö GFAAS:ssa ja HG-AAS:ssa on ongelmallista ja johtaa usein huonoon toistotarkkuuteen.³⁸

6. Antimonin spesiaatio

Spesiaatiolla tarkoitetaan alkuaineen eri muotojen ja lajien tunnistamista ja niiden pitoisuuden määrittämistä tutkittavasta materiaalista. Vaikka antimonin eri muotoja pystytään erottamaan, useat kromatogrammin piikit jäävät tunnistamatta standardiyhdisteiden puuttumisen vuoksi.²² Antimonireferenssimateriaaleja löytyy ainoastaan kokonaisantimonille, ei eri antimonimuodoille.²⁹ Antimonin ”vaikeiden” kemiallisten ominaisuuksien takia yritykset esim. antimonin metyyliyhdisteiden valmistamiseen ovat kohdanneet suuria ongelmia. Nämä yhdisteet polymeroituvat helposti, ovat herkkiä ilman vaikutuksille, eivätkä liukene helposti. Lisäksi Sb(III):n nopea hapettuminen Sb(V):ksi vaikeuttaa entisestään antimonin spesiaatiota. Antimonin on todettu muodostavan herkästi yhdisteitä luonnossa esiintyvien kompleksoivien aineiden kanssa, ja lisää tietoa näiden yhdisteiden stabiiliudesta tarvitaan, jotta voidaan luotettavasti määrittää eri antimonimuodot.⁴

Antimonin määrittämisessä on perinteisesti keskitytty Sb(III):n määrittämiseen ja Sb(V) on määritetty kokonaisantimonin ja Sb(III):n pitoisuuksien erotuksena. Tämä menetelmä Sb(V):n määrittämiseen ei kuitenkaan ole kovin luotettava. Viime vuosina on kehitetty yhdistelmätekniikoita, joilla on mahdollista määrittää Sb(III), Sb(V) ja orgaaniset antimonimuodot samanaikaisesti. Näissä menetelmissä kaasukromatografi (GC), korkean erotuskyvyn nestekromatografi (HPLC) tai kapillaari-elektroforeesi (CE) yhdistetään erilaisiin tekniikoihin kuten FAAS, ETAAS, ICP-OES, ICP-MS ja AFS. Lisäksi erotustekniikan ja ilmaisimen väliin sijoitetaan usein HG-laite.⁴

Koska GC:ssä eri komponenttien erottuminen tapahtuu pääasiassa kiehumispisteen perusteella, ei Sb(III):n ja Sb(V):n erottaminen ole mahdollista, jos ne ovat sitoutuneet samoihin molekyyliin.⁴ Tähän tarkoitukseen käytetään yleisimmin HPLC:tä.

Sb(III):n ja Sb(V):n erottamiseen HPLC:llä on usein käytetty vahvaa anioninvaihtokolonnia. Sb(V):n erottaminen onnistuu sillä helposti, koska se esiintyy yhdenarvoisena negatiivisena ionina $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ laajalla pH-alueella (2,7-10,4).⁸ Sb(III):n pitkät retentioajat ja

huomattava piikin laajeneminen ovat kuitenkin tuottaneet ongelmia. EDTA:n käyttäminen liikkuvana faasina - yksin tai toisen aineen kanssa - Sb(III):n kompleksointiin on usein osoittautunut päteväksi ratkaisuksi tähän ongelmaan.^{4,5} Myös viinihappoa on käytetty menestyksellä. Orgaanisten ja epäorgaanisten antimonyyhdisteiden samanaikainen määrittäminen tuottaa edelleen ongelmia, mutta siitäkin on saatu hyviä tuloksia.⁴

Sb(V):n eluotuminen yhdessä eluenttirintaman kanssa tai heti sen jälkeen on tuottanut ongelmia monissa tutkimuksissa, koska tämä ei ole toivottavaa luotettavan määrittämisen kannalta. Zheng *et al.*⁵ ovat onnistuneet ratkaisemaan tämän ongelman kompleksoimalla Sb(III):n ja Sb(V):n sitruunahapolla ja käyttämällä eluenttina 10 mM EDTA:n ja 1 mM ftaalihapon (pH 4,5) seosta Hamilton PRP-X kolonnissa.

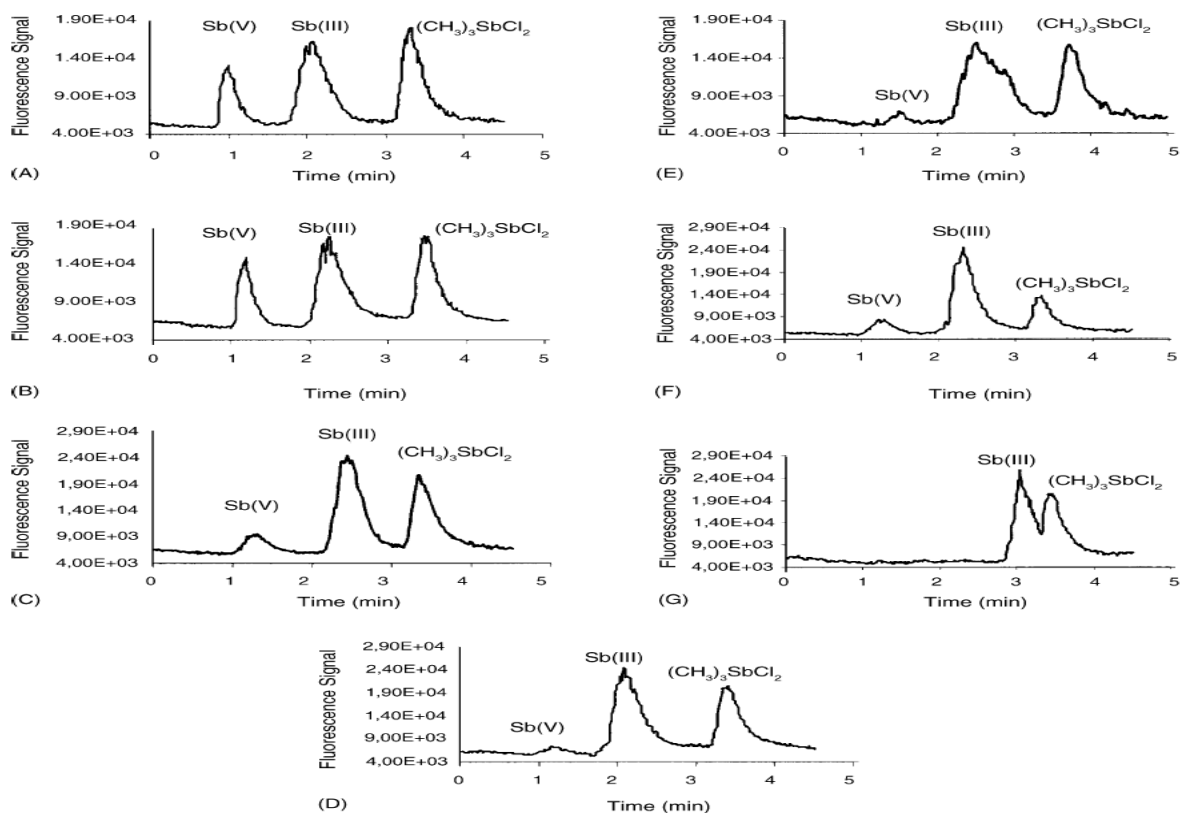
Vinas *et al.*³⁹ ovat määrittäneet HPLC-HG-AFS:llä Sb(III):a, Sb(V):ä ja trimetyyliantimonidikloridia (TMSbCl₂) vesi- ja maanäytteistä. Sb(III):n ja Sb(V):n erottaminen onnistui hyvin Hamilton PRP-X100 anioninvaihtokolonnilla käytettäessä 8 mM EDTA:a ja 2 mM kaliumvety-ftalaattia liikkuvana faasina. Kaliumvetyftalaatin (KHP) käyttö antoi parempia piikkejä Sb(III):lle, mutta ei auttanut TMSbCl₂:n piikin liialliseen levenemiseen. TMSbCl₂:n määrittäminen onnistui käyttämällä liikkuvana faasina 1 mM kaliumkarbonaattia, jolloin lisäksi Sb(V) pystyttiin erottamaan, mutta Sb(III) jäi kolonniin. Määrittämisen toistotarkkuus oli hyvää luokkaa kaikille antimonimuodoille RSD-arvojen liikkuessa 1,8-3,0 % välillä. Mittausten lineaarinen alue oli Sb(V):n kohdalla laajempi ja toteamisrajat pienempiä kuin Sb(III):lla ja TMSbCl₂:lla (ks. taulukko 8).

Taulukko 8. Antimonimuotojen kromatografisen erotuksen suoritusarvot³⁹

Mobile phase	Compound	Intercept	Slope	Correlation coefficient	Linearity range (µg Sb l ⁻¹)	Detection limit (µg Sb l ⁻¹)	R.S.D. (%)
EDTA/KHP	Sb(V)	-0.057	0.115	0.9999	2-100	0.58	1.9
	Sb(III)	0.102	0.070	0.9999	5-100	0.91	3.0
Carbonate	TMSbCl ₂	-0.351	0.076	0.9999	5-100	0.72	2.4
	Sb(V)	-0.131	0.093	0.9999	2-100	0.55	1.8

Potin-Gautier *et al.*²⁹ ovat kokeilleet erilaisia kompleksoivia reagensseja Sb(III):n, Sb(V):n ja trimetyylidikloridiantimonin [(CH₃)₃SbCl₂] määrittämisessä HPLC-HG-AFS:llä sedi-

menttiferenssimateriaaleista. 0,1 M sitruunahappo yhdessä 1 % askorbiinihapon kanssa (askorbiinihappo parantaa entisestään hapettumisen estymistä ja vähentää kaikkien antimonimuotojen takaisin adsorpoitumista) osoittautui parhaaksi vaihtoehdoksi, mutta se muodostaa Sb(V):n kanssa sitraattikompleksin, joka täytyy hajottaa ennen HG-vaihetta, jotta Sb(V) voitaisiin määrittää. HPLC:n ja HG:n väliin sijoitettiin tämän vuoksi UV-moduuli, jonka säteilyllä kompleksi hajoitettiin. Askorbiinihapon ja EDTA:n tai pelkän askorbiinihapon käyttö uuttoliuksena johti Sb(V):n HPLC-signaalin huomattavaan heikkenemiseen. Askorbiinihapon käyttö yhdessä oksaalihapon kanssa sen sijaan ei aiheuttanut liian suurta pienenemistä Sb(V):n signaalissa. Oksaalihappo aiheuttaa myös Sb(V):n signaalin heikkenemistä sekä Sb(III):n ja Sb(V):n retentioaikojen lievää pidentymistä. Myös EDTA:aa kokeiltiin uuttoliuksena, mutta sen stabiloiva vaikutus oli liian lyhytaikainen. Allaolevasta kuvasta 11 löytyy eri uutoille saadut kromatogrammit.

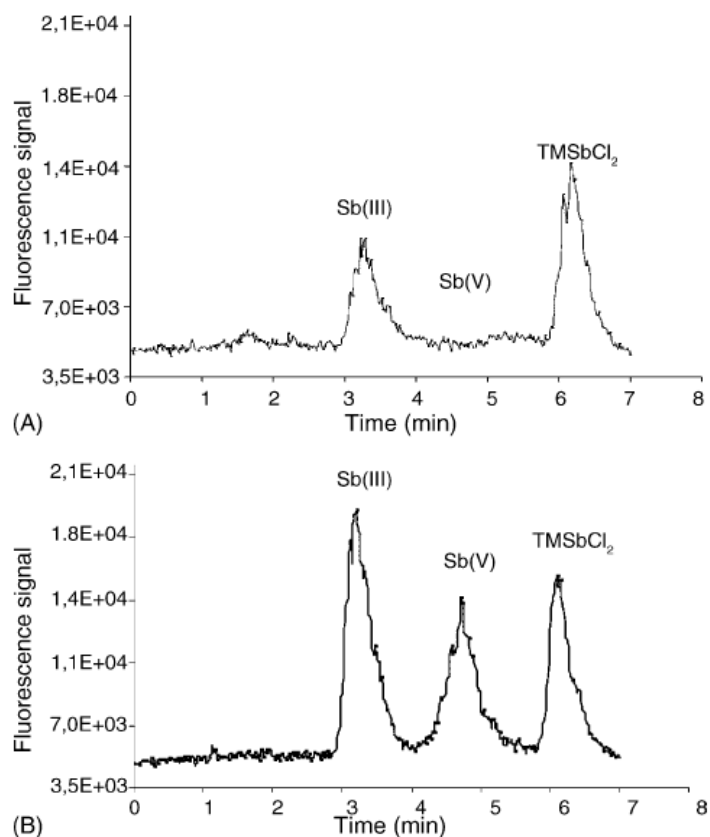


Kuva 11. Antimonimuotojen kromatogrammit eri uuttoliuksissa (A) H₂O; (B) 100 mmol/l EDTA; (C) 100 mmol/l oksaalihappo; (D) 1% (w/v) askorbiinihappo; (E) 100 mmol/l EDTA + 1% (w/v) askorbiinihappo; (F) 100 mmol/l oksaalihappo + 1% (w/v) askorbiinihappo; ja (G) 100 mol/l sitruunahappo käyttäen edellisessä tutkimuksessa käytettyä gradientiajoa.²⁹

Taulukossa 9 on esitetty sitruunahapokompleksoinnissa käytetty gradienttiajo-ohjelma ja kuvassa 12 tällä ohjelmalla saadut kromatogrammit.

Taulukko 9. Gradienttiajo Sb(III):n, Sb(V):n ja TMSbCl₂:n erottamiseksi 100 mM sitruunahapon ja 1% askorbiinihapon seoksessa. Liikkuvan faasin nopeus 1,5 ml/min²⁹

Time (min)	Percent EDTA-KHP (20 mmol l ⁻¹ pH 4.5)	Percent (NH ₄) ₂ HPO ₄ (50 mmol l ⁻¹ pH 8.3)
0.00	100	0
2.70	100	0
2.71	0	100
4.30	0	100
4.31	100	0
7.00	100	0



Kuva 12. 100 mM sitruunahappoon valmistettujen 20 µg/l-pitoisten Sb(III):n, Sb(V):n ja TMSbCl₂:n erottaminen käyttäen ylläolevan taulukon gradienttiajo-ohjelmaa. (A) ilman UV-hajotusta (B) UV-hajotuksen kanssa.²⁹

Ulrich⁴⁰ on määrittänyt Sb(III):a, Sb(V):ä ja trimetyyliantimonioksidia (TMSbO) vesinäytteistä HPLC-ICP-OES:llä ja HPLC-ICP-MS:llä. HPLC:ssä käytettiin Hamilton PRP-X100 anioninvaihtokolonnia. HPLC-ICP-MS:llä päästiin vesinäytteiden määrittämisessä huomattavasti parempiin toteamisrajoihin kuin HPLC-ICP-OES:llä. Antimonimuotojen erottamiseksi testattiin useita erilaisia eluenteja. Viinihapolla Sb(V):n ja TMSbO:n erottaminen oli helppoa, mutta Sb(III) pidättyi voimakkaasti ja piikin leveneminen tapahtui kaikilla pH-arvoilla. Sitruunahappoa, bentsoehappoa, salisyylihappoa ja askorbiinihappoa käytettäessä Sb(V) ja TMSbO eluoutuivat samanaikaisesti. Lisäksi Sb(III):n kohdalla ilmeni samat ongelmat kuin käytettäessä viinihappoa. Ftaalihapolla ja 4-hydroksibentsoehapolla saatiin parhaat tulokset ja niiden käyttö optimoitiin. Allaolevissa taulukoista 10 ja 11 löytyvät eri menetelmillä saadut tulokset.

Taulukko 10. Antimonin määrittämisen suoritusarvot HPLC-ICP-OES:llä 100 µl:n näytekoolla⁴⁰

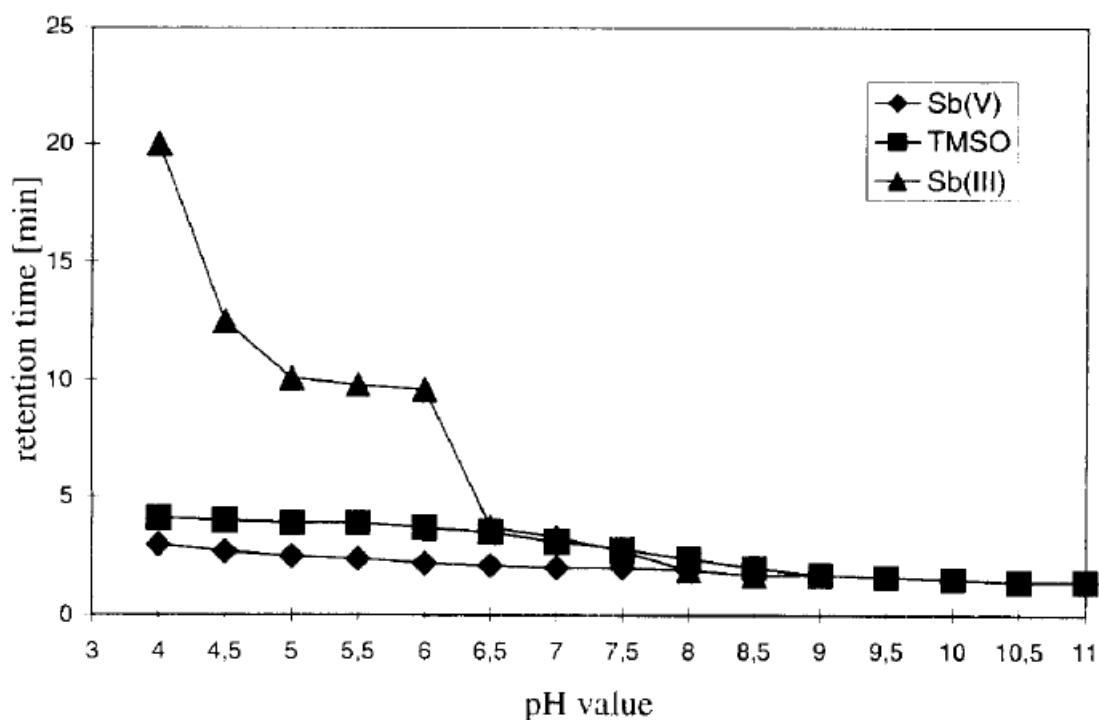
Species	Retention time [min]	Detection limit [ng/100 µl]	Rel. standard deviation [% at 30 ng]
	Phthalic acid eluent system:		
Sb(V)	2.6	10.2	3.7
TMSbO	3.6	15.1	4.1
Sb(III)	10.0	40.9	5.9
	4-hydroxybenzoic acid eluent system:		
Sb(V)	2.4	10.7	3.0
TMSbO	3.1	15.6	3.1
Sb(III)	10.2	45.7	3.4

Taulukko 11. Antimonin määrittämisen suoritusarvot HPLC-ICP-MS:llä 100 µl:n näytekoolla⁴⁰

Species	Retention time [min]	Detection limit [pg/100 µl]	Rel. standard deviation [% at 30 ng]
	Phthalic acid eluent system:		
Sb(V)	2.4	51	4.7
TMSbO	3.4	59	5.1
Sb(III)	9.8	311	6.9
	4-hydroxybenzoic acid eluent system:		
Sb(V)	2.2	72	3.9
TMSbO	2.8	81	4.2
Sb(III)	10.1	319	5.0

Eluentin konsentraatioita testattiin välillä 0,5-5 mM ja kovin suuria eroja antimonimuotojen kromatografisessa käyttäytymisessä ei havaittu. 2 mM konsentraatio osoittautui hyväksi kompromissiksi resoluution, retentioaikojen ja piikin levenemisen suhteen. Eluentin sopivan pH:n löytämiseksi tehtiin vertailu pH-välillä 4-11 ja pH 5 katsottiin parhaaksi vaihto-

ehdoksi. Sb(V):n on oletettu esiintyvän vesiliuoksessa negatiivisesti varautuneena ($[\text{Sb}(\text{OH})_6^-]$) ja tätä oletusta noudattaen sen retentioajat korreloivat lineaarisesti pH-arvojen kanssa laajalla alueella. TMSbO käyttäytyi kuten Sb(V). Sb(III):n käyttäytyminen oli monimutkaisempaa. Korkeilla pH-arvoilla myös se käyttäytyi kuin yksivarauksinen anioni (ks. kuva 13). pH:n säätö tehtiin kaliumhydroksidilla. Käytettäessä natriumhydroksidia havaittiin huomattavaa signaalin pienenemistä etenkin korkeammilla pH-arvoilla. Tämä johtui siitä, että antimonin natriumyhdisteet ovat vähemmän liukoisia kuin vastaavat kaliumyhdisteet.



Kuva 13. Retentioajan vaihtelu eri pH-arvoilla käytettäessä eluentina 2 mM ftaalihappoa ja modifikaattorina 2 % metanolia. Virtausnopeus 1 ml/min.⁴⁰

α -hydroksihapot ovat yleisesti läsnä erilaisissa ekosysteemeissä ja eliöissä, ja niiden on todettu muodostavan komplekseja Sb(III):n ja Sb(V):n kanssa. Guy *et al.*²⁸ ovat tutkineet usean α -hydroksihapon (sitruunahappo, DL-omenahappo, mantelihappo) kompleksinmuodostusta Sb(V):n Sb(III):n kanssa NMR:llä (ydinmagneettinen resonanssispektroskopia), ESI-MS:llä ja HPLC-ICP-OES:llä. Sb(V):n todettiin muodostavan herkästi komplekseja

kaikkien mainittujen happojen kanssa, mutta Sb(III):n kanssa kompleksin muodostuminen oli vähäistä, jonka vuoksi varsinaiset tutkimukset tehtiin ainoastaan Sb(V):llä. Muodostuvien kompleksien stoikiometriaa selvitettiin ensin mooli-suhde menetelmällä HPLC-ICP-OES:n avulla, jonka jälkeen tarkempaan rakenteen määrittämiseen käytettiin NMR:ää ja ESI-MS:ää. Mooli-suhde menetelmässä muodostuvan kompleksin komponentteja sekoitetaan tietyissä konsentraatiosuhteissa (esim. 0,002 M Sb(V) ja 0,001 M sitruunahappo), jonka jälkeen määritetään HPLC-ICP-OES:llä eri piikkien sisältämät alkuaineet (sitruunahapon kohdalla määritetään hiiltä). Jos hiili ja Sb eluotuvat täsmälleen samaan aikaan voidaan olettaa niiden muodostaneen kompleksin. Alkuaineiden piikkien pinta-alojen suhteesta voidaan tämän jälkeen päätellä syntyneen yhdisteen stoikiometria (tässä esimerkiksi Sb(V):llä kaksi piikkiä, jos kompleksi syntyy 1:1 suhteessa). Menetelmän toimivuutta ei ole vielä testattu antimoniyhdisteiden määrittämiseen ”oikeista” näytteistä.²⁸

CE:n korkea erottelutehokkuus ja kyky erottaa samanaikaisesti anioneja, kationeja ja neutraaleja molekyyliä ovat tehneet siitä laajalti käytetyn menetelmän analyttisessä kemiassa. Antimonin määrittämiseen CE:tä on kuitenkin käytetty vasta muutamassa tutkimuksessa. Sillä on päästy toteamisrajoihin, jotka pärjäävät kilpailussa herkimpien tekniikoiden kanssa. Jätevesistä on onnistuttu erottamaan 8 erilaista antimonimuotoa, joista kuitenkin vain kolme pystyttiin tunnistamaan. Koska CE:n erottelutehokkuus on huomattavasti parempi kuin GC:llä ja HPLC:llä, sen käyttö todennäköisesti tulee yleistymään tulevaisuudessa. CE:n laajempaa käyttöä jarruttaa sen muita menetelmiä vaikeampi yhdistäminen ICP-MS:ään.⁴

7. Matriisista johtuvien häiriöiden eliminoiminen

7.1. Modifikaattorit

Modifikaattorin tehtävänä on pitää määritettävä antimonimuoto stabiilina määritysten aikana. Modifikaattorin käyttö on usein välttämätöntä antimonin määrittämisessä, koska antimoni ja sen yhdisteet ovat herkästi haihtuvia. Sen käytön on todettu olevan yhtä tärkeää

ETV-ICP-MS:ssä kuin ETAAS:ssa.⁴¹ AFS:llä määritykset onnistuvat myös ilman modifikaattoria, johtuen sen pienemmästä alttiudesta matriisihäiriöille. ETAAS:ssa modifikaattori voi muuntaa häiriömatriisin haihtuvaksi yhdisteeksi, joka poistuu tuhkistusvaiheessa. Modifikaattorin analyttistä signaalia suurentavan vaikutuksen on todettu useimmiten johtuvan sen kyvystä toimia kaasumaisen analyytin kantajana. Sillä on kuitenkin roolinsa myös mittausta häiritsevien, analyytin ja matriisin välisten reaktioiden estäjänä ja lieventäjänä. Antimonin määrityksissä on päästy hyviin tuloksiin sekä atomisaattoriin kiinnitetyillä modifikaattoreilla että mittauksen aikana lisättävillä modifikaattoreilla.

7.1.1. Kiinnitetty modifikaattori

Lima *et al.*⁴² ovat testanneet erilaisia kiinnitettyjä modifikaattoreita antimonin määrityksessä hiili-, liete-, sedimentti-, tuhka-, maaperä- ja vesinäytteistä. Kun modifikaattorina käytettiin pelkkää rubidiumia(Ru), iridiumia(Ir) tai reniumia(Rh), saannot jäivät alle 90 %:n kaikilla muilla paitsi vesinäytteillä. Sen sijaan käytettäessä wolframia Ru:n, Ir:n tai Rh:n kanssa, saannot olivat kaikilla näytteillä 95-105 % välillä. Grafiittiputken elinaika oli wolframilla ja jalometallilla (Ru, Rh tai Ir) päällystetyssä putkessa 40 % pidempi kuin pelkällä jalometallilla päällystetyssä putkessa.

Kiinnitetyn modifikaattorin käytöstä ETAAS:ssa on todettu seuraavia etuja.⁴²

- 1) Grafiittiputken pidempi elinaika
- 2) Suurempi näytteen syöttönopeus
- 3) Yksinkertaisemmat lämmitysohjelmat
- 4) Analyysin pienemmät kustannukset

Toisaalta pysyvän modifikaattorin kiinnittäminen saattaa viedä runsaasti aikaa, ja jos määritettävien näytteiden lukumäärä ei ole kovin suuri, sen käyttäminen ei ole mielekäästä.

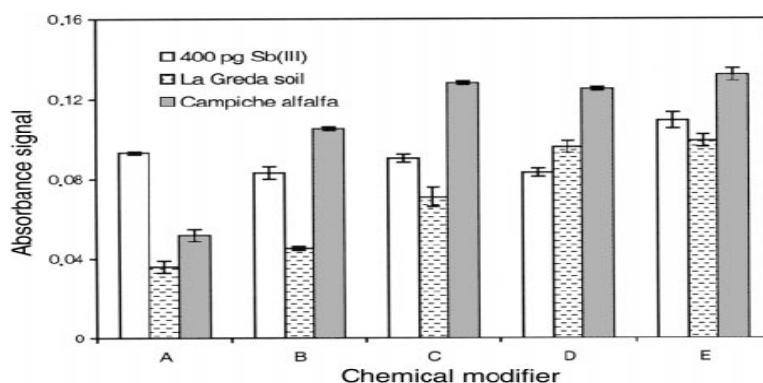
7.1.2. Näytteensyötön aikana lisättävä modifikaattori

Magnesium- ja nikkelinitraatti yksin tai yhdessä palladiumin kanssa ovat yleisimmät valinnat modifikaattoreiksi antimonin ETAAS-määrittämissä.

Käytettäessä GFAAS:ssa ammonium-dikromaattia modifikaattorina, antimoni voidaan lämmittää 1000 asteeseen ilman häviöitä.^{18,s.269}

Ojeda *et al.*⁴³ ovat FI-ETAAS määrittämissään optimoineet modifikaattorina käytetyn magnesiumnitraatin määrän ja päässeet 12 µg:n määrällä parhaisiin tuloksiin.

Gregori *et al.*¹³ ovat määrittäneet antimonin maa- ja kasvinäytteistä ETAAS:lla ja vertailleet erilaisia modifikaattoreita. Parhaisiin tuloksiin päästiin käyttämällä nikkeliä tai palladiumia yhdessä ammoniumdivetyfosfaatin ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ja sitruunahapon kanssa. Ammoniumdivetyfosfaatin käytöllä on arveltu olevan ainakin kahdenlaista vaikutusta: NH_4^+ -ionit muodostavat kloridin kanssa NH_4Cl :ää, joka poistuu tuhkistusvaiheessa estäen näin antimonihäviöt kloridikompleksien muodossa; fosfaatti voimistaa taustasignaalia jonkin verran, mutta vastaavasti edesauttaa terävän piikin syntymisessä sekä Sb:n stabiloitumisessa. Sitruunahapon avulla voidaan alentaa atomisointilämpötilaa ja näin vähentää eräiden siirtymämetallien aiheuttamia häiriöitä. Allaoleva kuva 14 kertoo vertailun tuloksista.



Kuva 14. Eri modifikaattoreilla saadut absorbanssisignaalit antimonin määrittämisessä standardiliuoksesta, maanäytteestä ja kasvinäytteestä. (A) ilman modifikaattoria, (B) 2 µg Ni(II), (C) 2 µg Pd(II), (D) 2 µg Ni(II) + 100 µg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 50 µg sitruunahappoa, (E) 2 µg Pd(II) + 100 µg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 50 µg sitruunahappoa.¹³

7.2. Naamiointiaineista

Naamiointiaineiden tehtävänä on muuntaa määrittystä häiritsevät aineet haitattomaan muotoon. Niitä käytetään erityisesti HG-menetelmissä (ks. 4.4.). Naamiointiainetta valittaessa tulisi huomioida kolme tärkeää seikkaa:

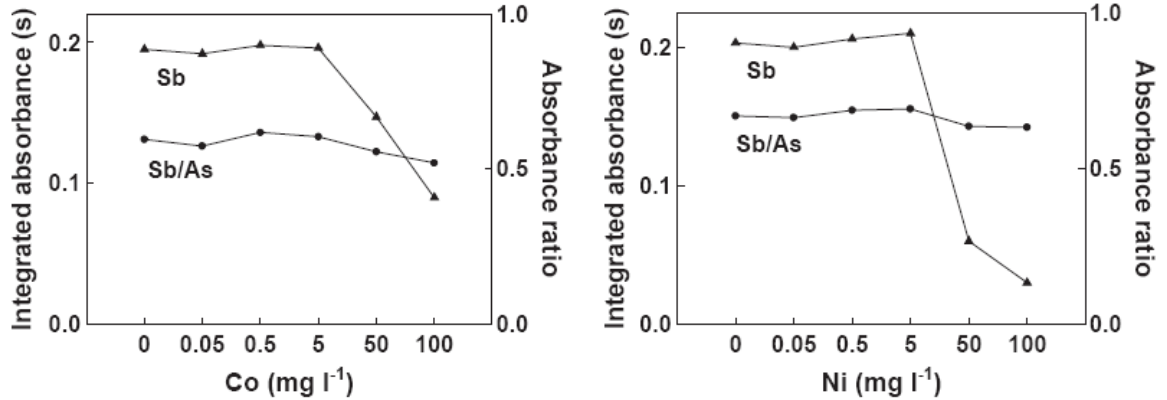
- 1) Se ei saa aiheuttaa ei-toivottuja hapetus-pelkistysreaktioita, jotka estävät antimonin spesiaation.
- 2) Sen pitäisi olla stabiili pienillä pitoisuuksilla ainakin yhden työpäivän.
- 3) Sillä pitäisi olla erittäin pieni nollaliuos signaali; muuten pienten pitoisuuksien määrittäminen luotettavasti ei ole mahdollista.³⁰

Rojas *et al.*³ (ks. s. 58) ovat käyttäneet EDTA:aa FI-ETAAS-menetelmällä suoritettussa määrittäyksessä Cu(II):n, Co(II):n, Fe(II):n ja Fe(III):n aiheuttamien häiriöiden lieventämiseen. EDTA:n käyttö esti näiden ionien tarttumisen konsentroituihin käytettyyn hartsiin.

7.3. Sisäisen standardin käytöstä

Sisäinen standardi on aine, jota lisätään vakiomäärä näytteisiin, nollaliuoksiin ja referenssiluoksiin. Jos analyytin ja sisäisen standardin signaalit reagoivat samassa suhteessa mittauslaitteen asetusten ja metodin vaihteluihin, tämä suhde ei riipu näistä vaihteluista. Sisäisen standardin käytöllä voidaan korjata sekä satunnaisia että systemaattisia virheitä ja parantaa tarkkuutta ja toistotarkkuutta.

Freschi *et al.*²⁶ ovat käyttäneet arseenia sisäisenä standardina antimonin määrittäyksessä HG-GFAAS:lla. Menetelmän toimivuutta siirtymämetallien aiheuttamien häiriöiden poistajana testattiin lisäämällä näytteisiin eri suuruisia määriä kobolttia ja nikkeliä. Sisäisen standardin käyttö mahdollisti antimonin luotettavan määrittäksen 20 kertaa suuremmilla Co- ja Ni-pitoisuuksilla kuin ilman sen käyttöä. Seuraavan sivun kuva 15 kertoo saaduista tuloksista.



Kuva 15. Koboltti- ja nikkelpitoisuuksien vaikutukset antimonin absorbanssiin sekä antimonin ja arseenin absorbansien suhteeseen (Sb/As). Antimonin ja arseenin pitoisuus 5 µg/l.²⁶

Fairman ja Catterick⁴¹ saivat pudotettua antimonimäärittysten toistotarkkuuden ETV-ICP-MS:llä 2,1 %:iin käyttämällä telluuria sisäisenä standardina.

8. Antimonin määrittäminen vesinäytteistä

Antimoni voi esiintyä luonnonvesissä seuraavissa muodoissa:²²

- vapaina ioneina vesimolekyylien ympäröimänä
- epäorgaanisina komplekseina
- orgaanisina komplekseina
- kolloidien ja hiukkasmateriaalin - kuten saven, rauta-oksidiin ja organismien - yhteydessä.

Kirjallisuudessa on kuvailtu yli 3000 antimoniyhdistettä, mutta vain kahta epäorgaanista muotoa ja kahta orgaanista muotoa (metyylitibonihappo, dimetyylitibiinihappo) on havaittu luonnonvesissä. Sb(V) on vallitseva laji hapettuneissa vesissä ja Sb(III) pelkistävässä vesissä.¹ Luonnonvesissä Sb(V) on yleensä vallitseva muoto.³⁸ Merivesissä metyyliantimonit kattavat noin 10 % liuenneesta antimonista, monometyyliantimonin ollessa vallitseva muoto.¹ Antimoni ei akkumuloidu vesistöjen eliöyhteisöissä.¹¹

Analyttiset menetelmät antimonin määrittämiseen ja valikoivaan määrittämiseen vesinäytteistä voidaan jakaa neljään kategoriaan:²²

1. Kemiaalliset menetelmät.

a) Neste-neste uutto

- konsentroitimet eivät yleensä ole riittävän korkeita vaativampaan ympäristö-analyysiin

b) Neste-kiinteä uutto

- syrjäyttänyt neste-neste uuton

- etuja mm. tehokas konsentointi, helppo automatisointi ja välttyminen orgaanisten liuottimien käytöltä

c) Hydridin muodostus (HG), ks. luku 4

d) Yhteissaostus

- käytetään jonkin verran kokonaisantimonin määrittämiseen; valikoivasta määrittämisestä olemassa vain muutama tutkimus

2. Kromatografiset menetelmät.

- GC ja HPLC (yleisimmin käytössä)

3. Elektrokemiaalliset menetelmät.

- voltammetriaa käytetty paljon hyvin tuloksin

- potentiometrisella stripping analyysillä muutamia tutkimuksia

4. Kineettiset menetelmät

- harvinainen; muutamia tutkimuksia Sb(III):n ja Sb(V):n erottamiseksi kineettisin menetelmin

8.1. Kokonaisantimonin määrittäminen

Amin *et al.*¹⁷ ovat käyttäneet tutkimuksessaan konsentroitimenetelmänä antimonin adsorpoimista tantaalijohdolle. Johto upotettiin näyteliuokseen, jonka jälkeen se huuhdeltiin vedellä ja laitettiin wolframiatomisaattoriin ETAAS-mittauksia varten. Paras pH antimonin adsorpoitumiselle oli 2 ja optimaalinen johdon upotusaika veteen 120 s. Toteamis-

rajaksi saatiin 50 ng/l ja toistotarkkuudeksi (RSD) 9,4 %. Näytteenoton jälkeen tantaali-johto voidaan varastoida pitkäksi aikaa ilman pelkoa kontaminoitumisesta. Tuloksia ei testattu referenssimateriaaleilla, mutta ne olivat sopusoinnussa ICP-MS-mittausten tulosten kanssa. Saanto testattiin lisäämällä tunnettu määrä antimonin näytteisiin, ja tulokset olivat 99,5-114 % välillä. Tutkijat testasivat myös eri alkuaineiden aiheuttamia mahdollisia häiriöitä antimonin määrittämiseen. Yhteenveto tuloksista löytyy taulukosta 12. Määrittästekniikka on todettu hyödylliseksi antimonin määrittämisessä jätevesistä 1-5 µg/l tasolla.

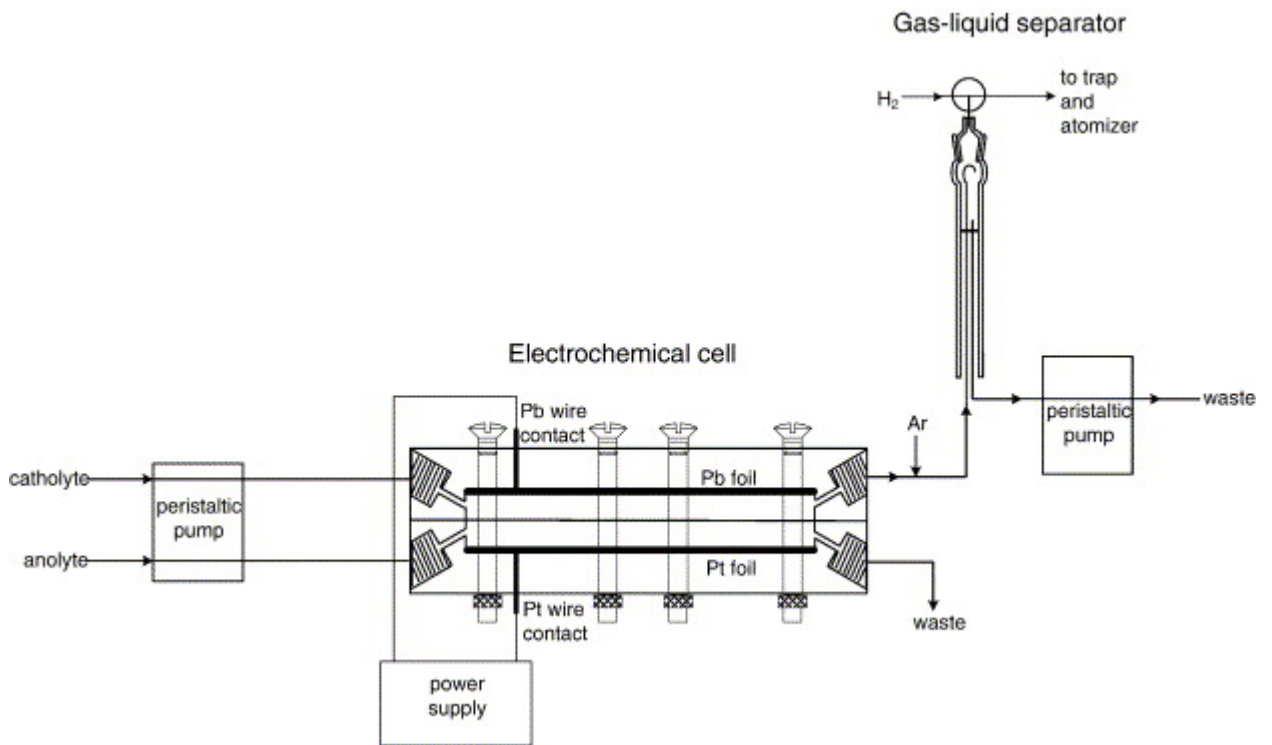
Taulukko 12. Matriisi-alkuaineiden vaikutus Sb:n adsorptioon¹⁷

Interfering element	Concentration (mg/L)	Antimony peak height (Abs.)
Sb	5×10^{-3}	0.390 ± 0.037
Al	5	0.344 ± 0.042
Ca	5	0.433 ± 0.081
Cu	5	0.370 ± 0.070
Fe	5	0.364 ± 0.034
K	5	0.414 ± 0.047
Mg	5	0.355 ± 0.044
Na	5	0.425 ± 0.047
Na	50	0.370 ± 0.030
Pb	5	0.410 ± 0.030
Zn	5	0.378 ± 0.022

The number of measurement: > 5.

Menemenlioglu *et al.*¹⁵ ovat käyttäneet pienoiskvartsiatomisaattoria sähkökemiallisesti muodostettujen (ks. kuva 16) hydridien konsentroidiin. Näytteenä käytettiin 50 µg/l antimoniliuosta 1 M vetykloridihapossa. Hydridit konsentroidiin 400°C asteessa atomisaattorin tuloaukon sisäpintaan. HG:n muodostuksessa anodina käytettiin platinakalvoa ja katodina lyijykalvoa. Konsentroidi vähensi huomattavasti Ni(II):n, Cu(II):n, Co(II):n ja Fe(III):n aiheuttamia häiriöitä. As(III):n, Se(IV):n, Sn(II):n ja Pb(II):n kohdalla se ei pienentänyt häiriövaikutuksia. 120 s keräysajalla 6,0 ml näytteelle saatiin toteamisrajaksi 53 ng/l. Tämä ei ole yhtä alhainen, kuin aiemmissa tutkimuksissa kemiallisella HG:llä saadut toteamisrajat, mutta tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia, koska kokeissa käytettiin erilaisia lampuja. Menetelmän tarkkuus testattiin vesi- ja maareferenssimateriaaleilla, joille molemmille saatiin 98 % saanto. Maareferenssimateriaali hajotettiin typpihapolla mikroaaltouunissa.

Lyijykatodi on altis pintasaastumiselle, mutta se voidaan pitää kunnossa asianmukaisella puhdistamisella.



Kuva 16. Kaavio hydridin muodostuksesta sähkökemiallisella kennolla.¹⁵

Fairmanin ja Catterickin⁴¹ tutkimuksessa antimoni on määritetty ETV(elektroterminen haihdutus)-ICP-MS:llä samanaikaisesti arseenin ja seleenin kanssa. ETV-ICP-MS:n hyviä puolia ovat useiden polyatomisten häiriöiden poistuminen, pieni näytteen tarve (5-50 µl) ja alhainen absoluuttinen toteamisraja. Kahden eri matriisimodifikaattorin, Pd(NO₃)₂-Mg(NO₃)₂-askorbiinihappo ja Pd(NO₃)₂-Ni(NO₃)₂ todettiin antavan lineaarisen kalibroinnin kaikille kolmelle alkuaineelle. Näistä kahdesta modifikaattorista päädyttiin käyttämään Pd(NO₃)₂-Ni(NO₃)₂:ää, koska sen kanssa voitiin käyttää korkeampaa pyrolyysilämpötilaa, mikä puolestaan mahdollisti tehokkaamman matriisin poiston, etenkin Cl⁻:n poiston. Käyttämällä telluuria sisäisenä standardina antimonimäärityksen toistotarkkuus saatiin pudotettua 2,1 %:iin. Antimonin toteamisrajaksi saatiin 0,01 µg/kg. Menetelmän tarkkuutta testattiin useisiin referenssivesinäytteisiin, ja antimonin kohdalla saannot olivat välillä 75-101 %. Tutkijat testasivat miten näytteen erilaiset happokonsentraatiot vaikuttivat tuloksiin

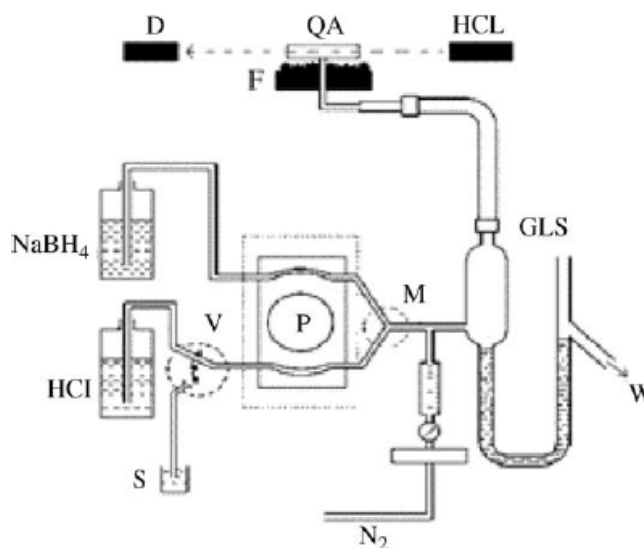
ja havaitsivat, että 10 % typpi- tai vetykloridihappokonsentraatio ei vielä häirinnyt määrittäjäksiä.

8.2. Pelkän Sb(III) määrittäminen

Kratzer *et al.*¹⁶ ovat tutkimuksessaan onnistuneet parantamaan atomisaattorin sisällä tapahtuvan hydridien konsentroidin tehokkuutta ja toistotarkkuutta. Ainoa ero tavanomaiseen menetelmään verrattuna on hapen virtaaminen konsentroitivaiheessa vastavirtaan atomisaattorin suhteen. Konsentroitujen hydridien haihdutus voitiin suorittaa sulkemalla hapen tuloaukko. Konsentroitujen hydridien atomisointitehokkuudeksi saatiin 100 ± 2 %. Aiemmin konsentroidin ei ole ollut täydellistä; julkaisuissa tehokkuus ei ole ylittänyt 70 prosenttia, mikä tekee herkkyuden ja erityisesti toistettavuuden huonoksi. 300 sekunnin keräysajalla ja 20 ml näytekoolla konsentroidisuhteeksi saatiin 400 ja toteamisrajaksi 2,8 ng/l HG-ETAAS:lla tehdyissä mittauksissa.

Renedoa ja Martinez⁴⁴ ovat määrittäneet Sb(III):a merivedestä differentiaalisella pulssi-anodi stripping voltametrialalla. Määrittämisessä käytettiin kultananohiukkasilla modifioituja hiili screenprinted elektrodeja (CSPE), jotka tutkijat valmistivat itse. Totemisrajaksi saatiin $9,44 \times 10^{-10}$ M (114,9 ng/l) ja RSD:ksi laskettiin 2,69 % (n = 10). Saannot mitattiin vesinäytteiden avulla, joihin oli lisätty tunnettu määrä Sb(III):a ja ne olivat 100 % luokkaa. Screenprinted elektrodit ovat tasomaisia muovipintoja, jotka on päällystetty sähköä johtavilla ja eristävillä musteilla. Mustekerroksen paksuus on kontrolloitavissa. Kiinteät kulta-elektrodit eivät antaneet ollenkaan signaalia Sb(III):n alhaisilla pitoisuuksilla. CSPE:llä määrittäminen sen sijaan oli mahdollista hyvinkin alhaisilla pitoisuuksilla. Eri metalli-ionien aiheuttamia häiriöitä tutkittiin seuraavien ionien osalta: As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Bi(III) and Ga(III). Näistä ainoastaan Cu(II) ja Bi(III) aiheuttivat häiriöitä antimonin määrittämisessä, nekin vasta kun niiden pitoisuus oli 100 kertaa suurempi kuin antimonin.

Erдем ja Eroglu²⁴ ovat määrittäneet Sb(III):a erilaisista vesinäytteistä Duolite GT-73 mikrokolonnilla, joka on päällystetty kelatoivalla hartsilla ja sisältää SH-ryhmiä. Hartsit sitoi Sb(III):a tehokkaasti laajalla pH-alueella: 1 M HCl:stä ja pH:sta 1 aina pH:hon 10. Sb(V) sen sijaan ei sitoudu kolonniin ollenkaan mainitulla alueella, minkä ansiosta pH:n säätö voidaan usein jättää tekemättä. Sb(III):n erottamisen jälkeen pitoisuus määritettiin SFI(segmented flow injection)-HG-AAS:lla (ks. kuva 17). Kvartsiputkiatomisaattorin lämmittämiseen käytettiin ilma-asetyleeniliikkiä. Hydridien kantajakaasuna käytettiin typpeä. Saannot testattiin lisäämällä Sb(III):a erilaisiin vesinäytteisiin, ja ne vaihtelivat 85 ja 118 prosentin välillä. Toteamisrajaksi saatiin 60 ng/l ja referenssimateriaalin saannoksi 96 %.



Kuva 17. Tutkimuksessa käytetty segmented flow injection (SFI-HGAAS) systeemi (kuva otettu instrumentin käyttöohjekirjasta). D: ilmaisin, QA: kvartsiputki-atomisaattori, HCL: ontokatodilamppu, F: ilma-asetyleeniliikki, S: happamoitettu näyte, V: injektioventtiili, P: kaksikanavainen peristalttinen pumppu, M: sekoitusliitin(mixing piece), GLS: kaasu/neste sekoittaja, W: jäte.²⁴

8.3. Kokonaisantimonin ja Sb(III):n määrittäminen

Fan⁴⁵ on käyttänyt yhden pisaran mikrouutto (SDME) menetelmää kokonaisantimonin ja Sb(III):n määrittämiseen vesinäytteistä GFAAS:lla. *N*-benzoyyli-*N*-fenyylhydroxilamiinia (BPHA) mikrouiskun päässä roikkuvassa kloroformipisarassa käytettiin Sb(III):n kompleksointiin. Kolmen mikrolitran kokoinen BPHA-kloroformipisara asetettiin koskettamaan

400 kierr/min sekoituksessa olevaa näyteliuosta (5 ml). Uuton (8 min) jälkeen pisara vedettiin ruiskun sisään ja injektoidiin GFAAS:iin, jossa käytettiin rodiumia kiinnitettynä modifikaattorina. Kokonaisantimonin määrä mitattiin L-kysteiinillä tehdyn pelkistyksen (15 min pH:ssa 2) jälkeen. Kloroformin lisäksi testattiin tolueenin, bentseenin, metyyliisobutyylin ja hiilitetrakloridin käyttöä uuttoluottimina ja todettiin, että kloroformi on testatuista aineista tehokkain liuotin. Uuttoa kokeiltiin pH-välillä 1-7,5 ja havaittiin, että Sb(III) uuttuu täydellisesti tällä välillä, kun taas Sb(V) ei uutu ollenkaan. Signaalin intensiteetti suureni pisaran koon kasvaessa 1 µl:sta 5 µl:aan, mutta koska hyvin pieni pisara putoaa helposti ruiskun kärjestä, päädyttiin käyttämään 3 µl:n pisaraa. Menetelmän tarkkuutta testattiin referenssimateriaaliin ja saanto oli 97 %. Toteamisrajat olivat Sb(III):lle 8 ng/l ja kokonaisantimonille 9,2 ng/l sekä RSD:t vastaavasti 6,6 % Sb(III):lle ja 7,1 % kokonaisantimonille.

Niedzielski ja Siepak³¹ ovat määrittäneet Sb(III):a ja kokonaisantimonia vesinäytteistä HG-GFAAS-menetelmällä, jossa hydridit konsentroitiin grafiittiputkeen ennen tuhkestusta. Tässä menetelmässä analytti johdetaan kantajakaasun avulla grafiittiputkeen, joka on lämmitetty tiettyyn lämpötilaan. Hydridin termisen hajoamisen seurauksena analytti adsorpoituu putken sisäpintaan. Konsentroidin tehostamiseksi putken pinta päällystetään palladium modifikaattorilla. Lämpötilaohjelma sisältää viisi vaihetta: kuivatus, modifikaattorin termien pelkistäminen, hydridin konsentroidin, atomisointi ja putken puhdistus. Tehokkaimmaksi modifikaattoriksi todetun palladiumin optimaalinen määrä oli 2 µg. Toteamisrajaksi saatiin 14 ng/l, RSD:ksi 2,9 % ja referenssinäytteelle tehdyn määrittelyn saannoksi 92 %.

Fan⁴⁶ on määrittänyt Sb(III):a ja kokonaisantimonia samentumispiste-uutto(CPE)-FAAS-menetelmällä merivesi- ja jätevesinäytteistä, joihin oli lisätty antimonia. Kun systeemin lämpötila on korkeampi kuin samentumispistelämpötila, Sb(III):n ja N-bentsoyyli-N-fenohydroksilamiinin (BPHA) kompleksi siirtyy pinta-aktiivista ainetta (TritonX-114) sisältävään faasiin, kun taas Sb(V) pysyy vesifaasissa. Näytteitä ja reagensseja pidettiin 10 minuutin ajan vesihauteessa, jonka jälkeen faasit erotettiin sentrifugoimalla. Viilentämisen jälkeen Sb(III):a sisältävä faasi muuttui sakeaksi ja vesifaasi poistettiin pipetin avulla.

Määritettävään faasiin lisättiin metanolia viskoosin pienentämiseksi ja näytteen käsittelyn helpottamiseksi, jonka jälkeen näyte määritettiin FAAS:lla. Triton X-114:n käyttöön päädyttiin sen matalan samentumispistelämpötilan ja näytefaasiin muodostaman suuren tiheyden vuoksi, joka helpottaa erotusta sentrifugilla. Kokonaisantimonin määrittämistä varten näyte pelkistettiin L-kysteiniillä. Uuton kannalta tärkeimmät tekijät kuten pH, BPHA:n ja TritonX-114:n konsentraatiot, lämpötila ja aika optimoitiin. Toteamisrajoiksi ja RSD:ksi saatiin Sb(III):lle 1,82 µg/l ja 2,6 %, kokonaisantimonille vastaavasti 2,08 µg/l ja 2,2 %. Saannot eri näytteille olivat 95,3-106 % välillä.

Li *et al.*⁴⁷ ovat määrittäneet Sb(III):a ja kokonaisantimonia vesi- ja virtsanäytteistä samentumispiste-uutto(CPE)-ETV-ICP-OES-menetelmällä. Sb(III) ja pyrrolidiini-ditiokarbamaatti (PDC) muodostavat pH 5,5:ssä hydrofobisen kompleksin, joka siirtyy pinta-aktiivisen aineen (TritonX-114) ja ammonium-pyrrolidiini-ditiokarbamaatin (APDC) muodostamaan faasiin. Sb(V) puolestaan pysyy vesifaasissa. TritonX-114:n ja APDC:n muodostamat misellit edesauttoivat konsentroidin tapahtumista. Seos ajettiin absorpoivaa puuvillaa sisältävän mikrokolonin läpi, jolloin Sb(III):n sisältävä faasi kiinnittyi kolonniin. Faasi irrotettiin asetonitriilillä ja Sb(III) määritettiin ETV-ICP-OES:llä. Kokonaisantimonin määrittämistä varten Sb(V) pelkistettiin L-kysteiniillä. Uuttosaantoja vertailtiin 20-40 °C asteen lämpötiloissa ja koska merkittävää eroa ei havaittu, suoritettiin määrittäykset huoneenlämmössä. Sb(III):lle saatiin konsentrintikertoimeksi 872 ja toteamisrajaksi 90 ng/l. Menetelmää ei testattu referenssimateriaaleilla, mutta saannot vesinäytteistä, joihin oli lisätty tunnettu määrä antimonia, olivat hyvää luokkaa kuten allaoleva taulukko 13 kertoo.

Taulukko 13. Saannot vesinäytteistä, jotka sisälsivät Sb(III):a ja Sb(V):ä eri suhteissa (n=3)⁴⁷

Added (ng mL ⁻¹)		Determined (ng mL ⁻¹)		Calculated (ng mL ⁻¹)
Sb(III)	Sb(V)	Sb(III)	Total Sb	Sb(V)
1	10	0.94 ± 0.03	10.40 ± 0.27	9.50 ± 0.28
5	5	5.01 ± 0.20	9.86 ± 0.23	4.85 ± 0.11
10	1	10.44 ± 0.31	11.37 ± 0.36	0.93 ± 0.04

8.4. Kokonaisantimonin ja Sb(V):n määrittäminen

Garbos *et al.*³⁸ ovat määrittäneet kokonaisantimonin ja Sb(V):n pitoisuuksia erilaisista luonnon vesistä Varsovan alueella. Menetelmä perustui Sb(III):n poistamiseen näytteistä nesteuutolla, jossa uuttoliuoksena käytettiin N-bentsoyyli-N-fenyylihydroksi-alaniinia. Mittaukset tehtiin ICP-MS:llä ja saannot liuoksista, joiden pitoisuudet tiedettiin, määritettiin lisäksi GFAAS:lla. Menetelmä osoittautui herkäksi ja toistotarkkuudeltaan hyväksi. Toteamisrajaksi saatiin 0,7 ng/l ja RSD vaihteli kokonaisantimonin kohdalla 0,46-2,9 % välillä ja Sb(V):n kohdalla 0,6-3,7 % välillä. Vallitseva antimonimuoto kaikissa vesissä oli Sb(V), Sb(III) osuuden ollessa muutaman prosentin luokkaa. Sb(III):n erottaminen näytteenoton yhteydessä helpottaa spesiaatiomäärittämiä koska näin vältetään Sb(III):n hapettumisesta seuraavista ongelmista. Analyysien suoritus oli erittäin nopeaa ja tapahtui kaikissa tapauksissa alle kahdessa tunnissa.

Antimonin määrittämiä vesinäytteistä käsitellään lisäksi kohdissa 12.1-12.6.

9. Määrittäminen maa- ja sedimenttinäytteistä

Uuttotestit ja kokeet, joissa antimonia on lisätty näytteeseen ennen mittausta, ovat osoittaneet, että sedimenteissä antimoni on yleensä kiinnittynyt alumiini-, rauta- ja mangaanioksohydroksideihin ja voi adsorboitua myös humushappoihin. Sb(III) kiinnittyy Sb(OH):na ja Sb-tartraattina nopeasti MnOOH:hon, Al(OH):hon ja FeOOH:hon. Molemmat antimonimuodot adsorboituvat myös humushappoihin. Sb(V):n adsorboituminen sedimenteissä Sb(OH):na on sen sijaan vähäistä.³⁷ Maaperässä Sb(V):n adsorboituminen rautaoksohydroksidien pinnalle on merkittävää.¹ Myös alumiinisilikaattien on todettu sitovan suuria määriä antimonia.⁴⁸ Alumiini-, rauta- ja mangaanioksohydroksidit ovat positiivisesti varautuneita maaperässä yleisesti vallitsevissa pH-arvoissa, ja adsorboivat voimakkaasti anionisia yhdisteitä.³⁷

Antimonin pitoisuus maaperässä on 0,3-8,4 mg/kg ja se konsentroituu yleensä pintakerrokseen.⁶ Antimonin metyloituminen on yleisempää kuin aiemmin on luultu ja se tapahtuu sekä hapellisissa että hapettomissa olosuhteissa.¹

Antimonin on usein havattu olevan Sb(V)-muodossa Sb(III):lla saastuneissa maissa, mutta aina ei ole ollut varmuutta siitä, onko hapettuminen tapahtunut maaperässä vai näytteenkäsittelyn aikana. Takaoka *et al.*⁴⁹ ovat määrittäneet Sb(V):n ja Sb(III):n pitoisuuksia sulattamon vierestä Sb(III):lla (Sb₂O₃) saastuneesta maasta X-ray absorption fine structure (XAFS) spektrometrillä ilman näytteenkäsittelyä. Mahdollinen hapettuminen on näissä määrittämissä tapahtunut maaperässä. Näytteitä otettiin useasta paikasta eri syvyyksiltä, ja antimoni oli kaikissa näytteissä Sb(V):nä.

9.1. Kokonaisantimonin määrittäminen

Orellano-Velado *et al.*⁵⁰ ovat määrittäneet kokonaisantimonia sedimentti- ja maanäytteistä suspensio-GFAAS-menetelmällä. Näytteen uuttamiseen käytettiin HF:ää ja parhaisiin tuloksiin päästiin, kun 100 mg jauhettua näytettä sekoitettiin 1 ml:aan 40 % HF:ää. HF:n ansiosta matriisihäiriöt saatiin minimoitua, koska sitä käytettäessä silikaatit poistuivat näytteestä lämmityssyklin aikana. Modifikaattorina käytettiin 0,1 % nikkelnitraatti-heksahydraattia (Ni(NO₃)₂ + 6 H₂O). Käytettäessä 10 % HF:ää taustan arvot olivat liian korkeat ja vastaavasti 60 % HF:n käyttö ei antanut tarkkoja tuloksia kaikkien referenssimateriaalien kohdalla. Käytettäessä 40 % HF:ää toistotarkkuus oli välillä 1,9-2,5 % riippuen laskutavasta ja toteamisrajaksi saatiin 30 µg/kg. Sedimentti- ja maareferenssinäytteiden saannot olivat 98-104 % välillä.

Gaudino *et al.*⁵¹ ovat vertailleet ICP-MS:n ja INAA:n tarkkuutta maanäytteiden määrittämisessä. ICP-MS-mittauksia varten näytteet hajotettiin käyttämällä kolmea erilaista mikroaaltouunihajotusta, joiden ohjelmat löytyvät seuraavan sivun taulukosta 14.

Taulukko 14. Käytetyt ohjelmat mikroaltouunihajotuksissa⁵¹

Method A HNO ₃ + HF		Method B HCl + HNO ₃ + HF		Method C HCl + HNO ₃ + H ₂ O ₂	
Time (min)	Power (W)	Time (min)	Power (W)	Time (min)	Power (W)
10	250	2	500	10	250
10	400	2	0	10	450
10	650	5	500	10	600
5	400	5	800	5	250
10	250	5	1,000		

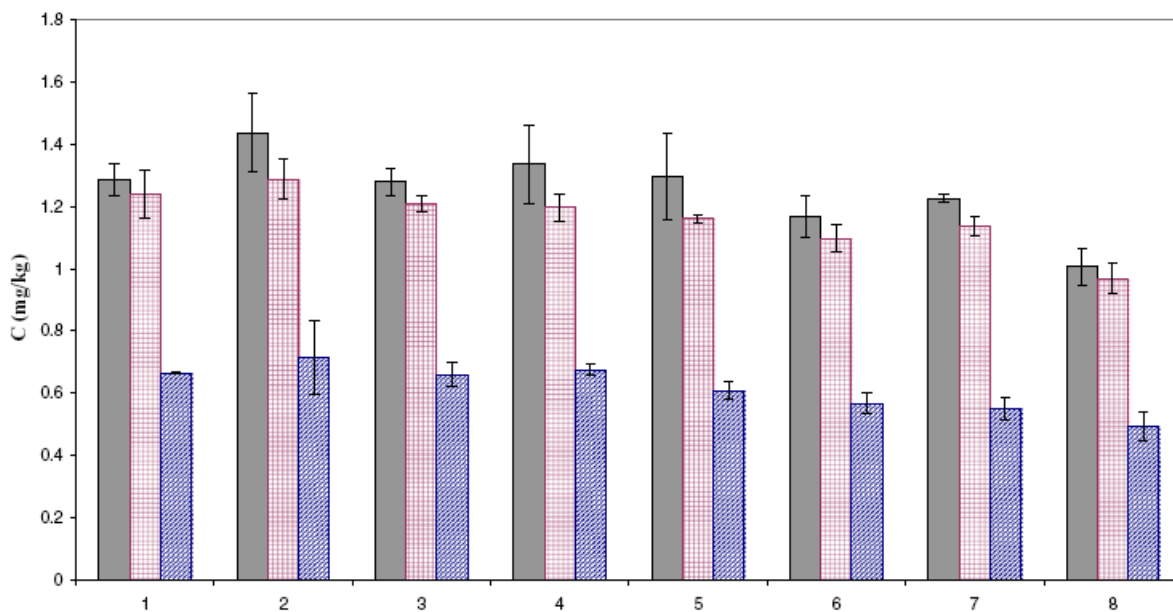
Näytteen määrä oli kaikissa hajotuksissa 0,1 g. Reagenssien määrät olivat:

Menetelmä A: 3 ml HNO₃ ja 2 ml HF

Menetelmä B: 2 ml HNO₃, 6 ml HCl ja 2 ml HF

Menetelmä C: 1,5 ml H₂O₂, 4,5 ml HCl ja 1,5 ml HNO₃

Kuvasta 18 löytyy ICP-MS-mittausten tulokset kahdeksalle eri maanäytteelle käytettäessä eri hajotusreagensseja.



Kuva 18. ICP-MS-määritykset kahdeksalle eri maanäytteelle kolmella eri hajotusmenetelmällä. Menetelmä A: vasen pylväs, menetelmä B: keskimäinen pylväs ja menetelmä C: oikea pylväs. Kolme rinnakkaismääritystä.⁵¹

Parhaat tulokset saatiin menetelmällä A, jonka kanssa INAA-määritysten tulokset olivat hyvin sopusoinnussa kuten seuraavan sivun taulukko 15 kertoo.

Taulukko 15. ICP-MS-metodin A:n ja INAA:n vertailu⁵¹

Soil sample	Cr (mg kg ⁻¹)		Sb (mg kg ⁻¹)	
	ICP-MS Method A* (n = 3)	INAA (n = 1)	ICP-MS Method A (n = 3)	INAA (n = 1)
1	121 ± 10	223 ± 19	1.3 ± 0.1	1.2 ± 0.1
2	132 ± 27	260 ± 21	1.4 ± 0.3	1.2 ± 0.1
3	125 ± 18	215 ± 19	1.28 ± 0.09	1.3 ± 0.1
4	136 ± 31	215 ± 19	1.3 ± 0.3	1.3 ± 0.1
5	123 ± 10	219 ± 19	1.3 ± 0.3	1.2 ± 0.1
6	125 ± 24	234 ± 21	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1
7	111 ± 21	250 ± 21	1.23 ± 0.02	1.1 ± 0.1
8	90 ± 2	224 ± 19	1.01 ± 0.08	1.0 ± 0.1

Note: Comparison between the results obtained with method A (a) and ICP-MS and INAA results (b). Results are reported with their standard deviations at a confidence level of about 95% (n = number of independent replicates).

Referenssimateriaalien saannot olivat menetelmällä A 100 % luokkaa ja menetelmällä B 92-94 %. INAA:n tarkkuus testattiin yhdellä referenssimateriaalilla, ja saanto oli 105 %.

9.2. Kokonaisantimonin, Sb(III):n ja Sb(V):n määrittäminen

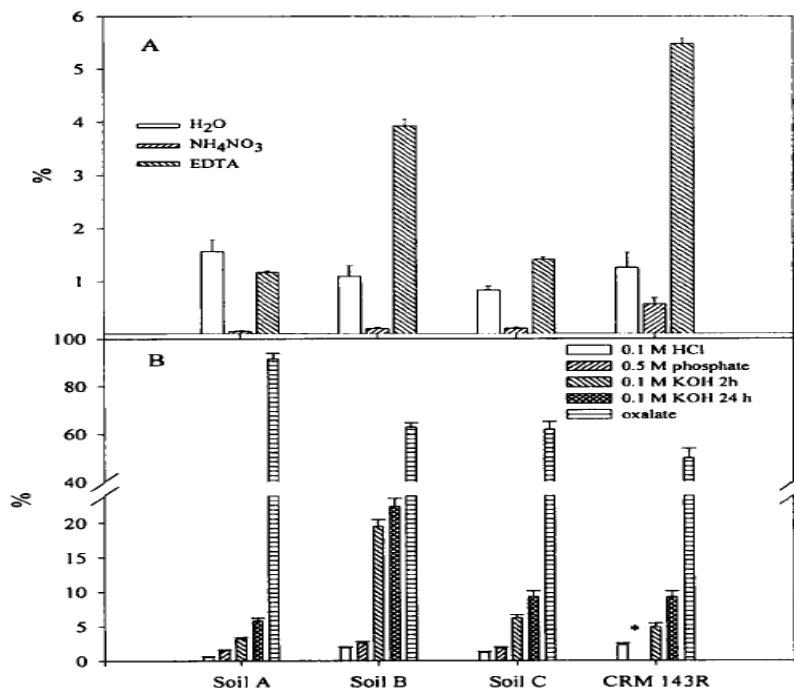
Lintschinger *et al.*³⁷ ovat määrittäneet Sb(III)-yhdisteillä saastuneesta maasta kokonaisantimonin, Sb(III):n ja Sb(V):n pitoisuuksia erilaisilla uuttomenetelmillä. Kokonaisantimonin määrittämiseen käytettiin ICP-MS:ää ja antimonin spesiaatioon HPLC-ICP-MS:ää. Suurin osa antimonista oli sidoksissa vaikeasti liukeneviin rauta- ja alumiinioksohydroksideihin. Emäksisillä uutoilla ja EDTA-uutoilla antimonia löytyi myös huomattavia määriä, mikä kertoo antimonin sitoutumisesta orgaaniseen ainekseen.

Kokonaisantimonin määrittämiseksi tehdyssä kuningasvesihajotuksessa näytteitä liuotettiin yön yli huoneenlämmössä, jonka jälkeen niitä refluksoitettiin 2 tuntia.³⁷ Näytteiden jäähtyttyä niihin lisättiin HF:ää, jota ilman referenssimateriaalien määrittämisessä ei päästy tarkkoihin tuloksiin. Referenssimateriaaleina käytettiin sedimenttimateriaalia, koska maareferenssimateriaalia ei ollut saatavilla. Saannot olivat 85-92 prosentin välillä. Näytteiden uuttamisessa kokeiltiin useita eri reagensseja. Käytetyt uuttomenetelmät löytyvät seuraavan sivun taulukosta 16.

Taulukko 16. Kerta- ja monivaiheisten uuttojen suoritustavat maanäytteille³⁷

<i>Single extractions</i>	
	H ₂ O; soil:extractant 1:10, 24 h
	NH ₄ NO ₃ 1 M; soil:extractant 1:2.5, 2 h
	EDTA (NH ₄ ⁺) 0.05 M pH 7.0; soil:extractant 1:10, 1h
	C ₂ H ₂ O ₄ 0.1M + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.175 M; soil:extractant 1:10, 2 h
	NH ₄ H ₂ PO ₄ 0.5 M; soil:extractant 1:10, 2 h
	HCl 0.1 M; soil: extractant 1:10, 2h
	KOH 0.1 M; soil:extractant 1:10, 2 h and 24 h
<i>Sequential extraction</i>	
Step 1	CH ₃ COOH 0.11M soil:extractant 1:40, 5 h, centrifuged and the supernatant used for analysis; residue washed with 10 ml H ₂ O
Step 2	NH ₂ OH.HCl 0.1 M pH 2 (HNO ₃) residue from step 1 + 40 ml extractant, 16 h, centrifuged and the supernatant used for analysis; residue washed with 10 ml H ₂ O
Step 3	H ₂ O ₂ , 8.8 M residue from step 2 treated twice with 10 ml H ₂ O ₂ for 1 h at 85°C refluxing and reducing to a few ml; residue + 40 ml CH ₃ COO ⁻ NH ₄ ⁺ pH 5 (CH ₃ COOH), 16 h, centrifuged and the supernatant used for analysis

Vapaasti liikkuvan antimonin määrittämiseksi käytettiin ammoniumnitraatti-uuttoa ja kasvien saatavilla olevan antimonin määrittämiseksi EDTA-uuttoa, jotka ovat EU:n suosittelomia uuttoareagensseja kyseisten fraktioiden määrittämiseksi.³⁷ Rauta- ja alumiinioksohydroksideissä kiinni oleva antimoni vapautuu pelkistämällä, ja tämän vuoksi oksalaattia sisältävällä uuttoliuoksella saatiin uutettua suuri osa näytteissä olleesta antimonista. Kirjallisuudessa on esimerkkejä antimonin voimakkaasta sitoutumisesta mangaanioksohydroksideihin, mutta tässä tutkimuksessa kyseinen sitoutuminen oli vähäistä. Tätä testattiin käyttämällä pelkistimenä happamoitua hydroksyyliamiini hydrokloridia, jolloin erityisesti mangaanioksohydroksideissä kiinni olevan antimonin tulisi vapautua. Antimonia vapautui kuitenkin erittäin vähän tällä uuttoliuoksella. Kuten arseenin kohdalla, myös antimonia vapautui paljon (23 %) käytettäessä emäksistä uuttoliuosta (0,1 M KOH). Tämän uskotaan olevan seurausta orgaanisesti sitoutuneen antimonin hydrolysoitumisesta sekä rauta- ja alumiinioksohydroksidien positiivisen varauksen pienemisestä, mikä todennäköisesti vähentää anionisen antimonin sitoutumista niihin. Eri uuttoareagensseilla saadut saannot löytyvät seuraavan sivun kuvasta 19.



Kuva 19. Antimonin saannot eri näytteistä eri uutoilla.³⁷

Sb(III):n todettiin reagoivan herkästi karboksyylihappojen kanssa ja muodostavan liukoisia komplekseja, mutta nämä yhdisteet eivät ole riittävän vakaita pitämään Sb(III):a liuoksessa, kun ne joutuvat kosketuksiin maapartikkelien kanssa.³⁷ Vesi-, EDTA-, fosfaatti-, asetaatti- ja KOH-uuttojen oletettiin olevan riittävän mietoja antimonin hapetusasteen säilyttämiseen, mutta yhdessä näistä uutoista ei löytynyt Sb(III):a, vaikka maa oli saastunut Sb(III)-yhdisteillä.

Sb(III):n erottaminen Sb(V):stä toteutettiin muodostamalla Sb(III)-EDTA-kompleksi, joka erotettiin antimonaatista[Sb(V)] HPLC:llä, jossa käytettiin Hamilton PRP-X100 anioninvaihtokolonnia ja liikkuvana faasina 20 mM EDTA:aa ja 2 mM kaliumvetyftalaattia pH:ssa 4,6.³⁷ Toteamisrajoiksi saatiin 0.5 µg/l Sb(V):lle ja 0.8 µg/l Sb(III):lle.

Orgaanisesti sitoutuneen ja hydroksoituneihin oksideihin sitoutuneen antimonin suhteen todettiin riippuvan läsnä olevien orgaanisten ligandien määrästä.³⁷ 10-30 cm:n syvyydestä otetuista näytteissä orgaanisesti sitoutuneen antimonin osuus oli suurempi kuin syvemältä, vähemmän orgaanista ainesta sisältävästä maasta, otetuista näytteissä.

9.3. Sb(III) ja Sb(V) määrittäminen

Amereih *et al.*⁶ ovat määrittäneet Sb(III):n ja Sb(V):n pitoisuudet maanäytteistä HPLC-ID(isotooppi-erotus)-ICP-MS:n avulla. Näytteen hajotukseen käytettiin ultraäänihaudetta (45 min huoneenlämmössä) ja 100 mM sitruunahappoa pH:ssa 2,08. Tähän konsentraatioon ja pH-arvoon päädyttiin kokeilemalla eri vaihtoehtoja (ks. taulukko 17). Sb(III) ja Sb(V) erotettiin HPLC:llä, jossa käytettiin Hamilton PRP-X100 anioninvaihtokolonnia sekä 10 mM EDTA:n ja 1 mM ftaalihapon seosta liikkuvana faasina. Eluentti käsiteltiin rikastetulla (94,2 %) ¹²³Sb liuoksella (sisältää ¹²³Sb:a ja ¹²¹Sb:a tietyssä suhteessa) ja seos ohjattiin suoraan ICP-MS:n nebulisaattoriin. Tällä menetelmällä pystyttiin määrittämään noin puolet referenssinäytteen sisältämästä antimonista: Sb(V):ä 43,2 % kokonaisantimonin määrästä ja Sb(III):a 6,0 %. Toteamisrajoiksi saatiin 20 ng/l Sb(V):lle ja 65 ng/l Sb(III):lle. RSD laskettiin 100 ng/l pitoisten kalibraatioliuosten avulla ja arvoiksi (n = 6) saatiin 2,7 % Sb(V):lle ja 3,2 % Sb(III):lle. Tekijöiden mukaan pitoisuuden määrittäminen isotooppisuhteiden laskemisella antaa tarkempia tuloksia kuin perinteiset kalibraatiomenetelmät. Tämä johtuu siitä, että käytettäessä isotooppisuhteita absoluuttisten intensiteettien sijasta, matriisista aiheutuvilla intensiteettien vaihteluilla on vähemmän vaikutusta määrittämisvirheeseen. Tutkimuksessa testattiin myös olosuhteita, joissa parhaiten vältetään Sb(III):n hapettuminen Sb(V):ksi. 0,1 M sitruunahappo osoittautui hyväksi vaihtoehdoksi. Tässä liuoksessa havaittiin vähäistä hapettumista vasta viiden viikon jälkeen.

Taulukko 17. Uuttotehokkuuden optimointi kokonaisantimonin määrittämisessä⁶

Parameter	Tested range	Results (yield%)	Best condition
Extraction time	15–120 min	22.3–40.4	45 min
Sample mass/10-mL extraction volume	0.1–1.0 g	41.3–49.5	0.5 g
No. of replicates	1–4	35.5–46.5	3
Temperature	22–80°C	28.9–56.9	80°C
Citric acid concentration	0–500 mmol L ⁻¹	5.1–61.6	500 mmol L ⁻¹
pH	1.08–5.9	22.7–58.5	1,08

9.4. Orgaanisen ja epäorgaanisen antimonin määrittäminen

Potin-Gautier *et al.*²⁹ ovat määrittäneet HPLC-HG-AFS:llä Sb(III):a, Sb(V):ä ja trimetyylidikloridiantimonia $[(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2]$ sedimenttiferenssimateriaaleista. Eri antimonimuotojen stabiiliutta uuttoprosessien aikana testattiin erilaisilla liuoksilla (ks. s. 15). Tutkimukset osoittivat, että uuttoprosessin ja Sb(III):n stabiiliuden suhteen 100 mM sitruunahappo 1 % askorbiinihappo-liuoksessa oli paras vaihtoehto. Tällä liuoksella 55-65 % kokonaisantimonista saatiin uutettua, Sb(III):ollessa vallitseva laji. Uutot tehtiin ultraäänihäilyssä. Kehitetty menetelmä mahdollistaa Sb(III):a, Sb(V):ä ja trimetyylidikloridiantimonin erottamisen kuudessa minuutissa. Toteamisrajoiksi saatiin trimetyylidikloridiantimonille ja Sb(III):lle 30 µg/kg sekä Sb(V):lle 40 µg/kg. Uuttoliuoksena oksaalihappo askorbiinihappoliuoksessa oli tehokkain vaihtoehto molemmille referenssimateriaaleille, mutta koska Sb(III) ei pysy stabiilina tässä liuoksessa, tulokset eivät eri antimonimuotojen suhteen ole luotettavia.

Antimonin määrittämiä maa- ja sedimenttinäytteistä käsitellään lisäksi kohdissa 12.1., 12.3. ja 12.5.-12.7.

10. Antimonin määrittäminen kasvi- ja turvenäytteistä

Kasveista on löydetty vaihtelevan suuruisia määriä Sb(V):a, Sb(III):a ja trimetyylidiantimonia, mikä kertoo nopeasta ja monimutkaisesta biogeokemiallisesta kierrosta maaperästä kasviin.¹ Entisillä kaivosalueilla Skotlannissa ja Italiassa tehdyissä tutkimuksissa on käynyt ilmi, että antimoni on arseenia helpommin kasvien saatavilla, ja että antimonin biosaatavuus on huomattavaa riippumatta maaperän ominaisuuksista ja antimonin lähteestä. Paikoin lähes 9 % antimonista oli biosaatavuustestin mukaan kasvien käytettävissä.⁴⁸

10.1. Kokonaisantimonin määrittäminen

Adeloju ja Young⁵² ovat määrittäneet antimonia persikan ja omenan lehdistä anodisella stripping potentiometrialla (ASP). Näytteet kuivatuhkistettiin ennen potentiostaattista

hajottamista lasiselle hiili-elohopea-kalvoelektrodille. Tämän jälkeen näyte hapetettiin Hg(II)-ioneilla. Parhaaseen tulokseen päästiin käyttämällä 1 M vetykloridihapon ja 0,5 M natriumkloridin seosta inerttinä elektrolyytinä, -400 millivoltin elektrolyysi-jännitettä verrattuna kyllästettyyn kalomelielektrodiin ja 8 mg/l Hg(II)-liuosta hapettimena. Toteamisrajaksi saatiin 10 minuutin elektrolyysiajalla 0,9 µg/l ja RSD:ksi 3 % (n = 6). Työssä tutkittiin lyijyn, sinkin ja kuparin sekä natrium-dodekyylisulfaatin ja Triton X-100:n aiheuttamia häiriöitä ja todettiin, että häiriöt ovat joko pieniä tai helposti kontrolloitavissa (valikoiva hajottaminen, potentiaalin säätö). Tutkijat totesivat että toteamisrajan saisi helposti pienemmäksi kompleksin muodostajien avulla ja ilman (hapen) poistolla näytteistä. Useimmilla voltammetriatekniikoilla ei päästä heidän mukaansa näinkään alhaisiin toteamisrajoihin, ellei näytteistä poisteta happea.

Krachler *et al.*¹⁹ ovat vertailleet neljän erilaisen analyysimenetelmän toimivuutta antimonin ja arseenin määrittämisessä turvenäytteistä: a) happohajotus avoimessa astiassa ja sitä seuraava HG-AAS, b) happohajotus alhaisessa paineessa mikroaaltouunissa ja sitä seuraava SF(sector field)-ICP-MS, c) happohajotus korkeassa paineessa mikroaaltoautoklaavissa ja sitä seuraava Q(quadrupole)-ICP-MS sekä d) INAA-määritys jauhetuista näytteistä. Vanhoja turvesoita on käytetty ”arkistoina” tutkittaessa metallilaskeumien kasvua viime vuosisatoina.

Yksi turvereferenssimateriaali määritettiin kaikilla menetelmillä ja toinen kaikilla muilla paitsi SF-ICP-MS:llä (vertailutulokset puuttuivat).¹⁹ Toteamisrajat ICP-MS-menetelmille ja HG-AAS:lle olivat 2 µg/kg luokkaa, mikä on riittävän alhainen antimonin määrittämiseen muinaisista näytteistä, joissa pitoisuudet ovat erittäin alhaisia. INAA:lle on ilmoitettu kaupallisten laboratorioiden määrittämä toteamisraja 5 µg/kg. INAA:lla toteamisraja riippuu näytteen suuruudesta; mitä enemmän näytettä, sitä pienempiin toteamisrajoihin päästään. INAA-määrityksissä riittävän alhaisiin toteamisrajoihin pääsemiseksi tarvittiin 5–8 g näytettä, kun muilla menetelmillä 200 mg oli sopiva näytemäärä. Tarve näin suuriin näytemääriin saattaa toisinaan rajoittaa INAA:n käyttömahdollisuuksia. Parhaisiin toistotarkkuuksiin päästiin HG-AAS:lla ja Q-ICP-MS:llä (4,3-7,5 %). INAA:n toistotarkkuus oli samaa luokkaa näiden kanssa vain toisessa referenssimateriaalissa, jonka matriisikuorma

(vähäravinteinen turve) oli pienempi. SF-ICP-MS:llä päästiin ainoastaan 11 % toistotarkkuuteen. Referenssimateriaalien määrittelyistä saadut tulokset löytyvät allaolevasta taulukosta 18.

Taulukko 18. Vertailua eri menetelmillä suoritetuista antimonimäärittelyistä¹⁹

	INAA	N ^a	HG-AAS	N ^a	Q-ICP-MS	N ^a	SF-ICP-MS	N ^a
Sample pretreatment	No digestion		Open digestion		Closed digestion, high-pressure		Closed digestion, low-pressure	
Dilution factor	1		100		400		5000	
Method detection limit								
Antimony	0.005		0.001		0.002		0.002	
Arsenic	0.010		0.0005		0.006		0.010	
Peat 1 ^b								
Antimony	0.296 ± 0.023	15	0.287 ± 0.017	26	0.305 ± 0.018	16	0.27 ± 0.03	25
Arsenic	7.5 ± 1.2	15	9.82 ± 0.37	31	9.77 ± 0.54	16	10.3 ± 1.1	25
Peat 2								
Antimony	0.082 ± 0.005	5	0.070 ± 0.005	23	0.067 ± 0.005	16	– ^c	
Arsenic	0.61 ± 0.02	5	0.47 ± 0.02	21	0.56 ± 0.02	16	–	

^a Number of sub-samples analyzed.

^b Provisional values ($\mu\text{g g}^{-1}$) of the inter-laboratory comparison as undertaken in the EUROPEAT project [9]: Sb, 0.33 ± 0.05 , As, 8.95 ± 1.04 .

^c Not determined.

12 000 vanha turvenäyte määritettiin SF-ICP-MS:llä, INAA:lla ja HG-AAS:lla. INAA antoi systemaattisesti 30 % alhaisempia tuloksia kuin SF-ICP-MS ja HG-AAS, joiden antamat tulokset olivat kauttaaltaan hyvin sopusoinnussa keskenään.¹⁹ Määrittelysten luotettavuus varmistettiin vielä useiden lehti- ja neulasreferenssimateriaalien avulla. Mitatut pitoisuudet pitivät kaikilla menetelmillä hyvin yhtä ilmoitettujen arvojen kanssa.

Näytteen hajottaminen korkeassa paineessa (120 bar) mikroaalto-autoklaavissa mahdollistaa 40 näytteen hajottamisen identtisissä olosuhteissa 2 tunnissa.¹⁹ Lisäksi korkeassa paineessa hajottaminen vähentää silikaattien hajottamiseen tarvittavan HF:n määrää; tutkimuksessa matalan paineen hajotuksessa käytettiin kymmenkertainen määrä HF:ää verrattuna korkean paineen hajotukseen. Matalassa paineessa HF:ää käytettiin 1 ml 250 mg:n näytteelle ja korkeassa paineessa ainoastaan 0,1 ml vastaavan suuruiselle näytteelle.

Chen *et al.*¹⁴ ovat käyttäneet HG-AFS:ää antimonin määrittämiseen erilaisista lehti-, ruoho- ja turverefereenssimateriaaleista sekä kahdesta turvenäytteestä, joista toinen oli yli tuhat vuotta vanha ja sisälsi antimonia vain 10-50 ng/g. 200 mg suuruiset näytteet hajoitettiin mikroaaltouunissa liuoksessa, joka sisälsi 3 ml typpihappoa; 0,5 ml vetyperoksidia ja 0,1 ml tetrafluoriboorihappoa (HBF₄). 0,1 ml:n HBF₄-lisäykseen päädyttiin testaamalla hajotustehoa 0,05-0,4 ml:n määrillä. HF ja HBF₄ hajottavat silikaatteja suurin piirtein yhtä tehokkaasti, mutta jälkimmäisen käyttöä tulisi suosia turvallisuus- ja terveyssyistä. Sb(V):n pelkistämiseen käytettiin L-kysteiniä riittävä määrä estämään typpihapon hapettava vaikutus, ja näin välttyttiin usein välttämättömältä, aikaa vievältä typpihapon haihduttamiselta ennen HG-vaihetta. Määritysten totemisrajaksi saatiin 8 ng/l, joka vastaa 2 µg/kg toteamisrajaa kiinteässä turpeessa. Tämä on paljon aihaisempi kuin samalle menetelmälle aiemmin ilmoitetut toteamisrajat ja riittää hyvin antimonin määrittämiseen vanhoista turvenäytteistä. RSD oli 50 ng/l antimonia sisältävälle liuokselle alle 2 % ja 100 ng/l sisältävälle liuokselle alle 1 %. Referenssimateriaalien saannot löytyvät taulukosta 19. Vanhat turvenäytteet sisälsivät paljon merisuolaa, mutta tämä ei häirinnyt mittauksia.

Tutkimuksessa testattiin myös INAA:n toimivuutta antimonin määrittämisessä ja todettiin sen toteamisrajan olevan liian korkea 10-50 ng/g antimonia sisältävän turvenäytteen määrittämiseen.¹⁴ Kaupallinen laboratorio on ilmoittanut INAA:n toteamisrajaksi antimonin määrittämisessä 10 ng/g, mutta tässä tutkimuksessa sen todettiin olevan yli 50 ng/g.

Taulukko 19. Referenssimateriaalien antimonipitoisuudet (µg/kg, kuiva massa)¹⁴

Reference material	Found	Certified
BCR CRM 281 Rye Grass	49 ± 9	47 ± 5
CTA-VTL-2 Virginia Tobacco Leaves	321 ± 10	312 ± 25
GBW 07602 Bush Branches and Leaves	73 ± 11	78 ± 15
SRM 1515 Apple Leaves	10 ± 3	(13) ^a
SRM 1547 Peach Leaves	21 ± 2	(20) ^a
Peat 1	307 ± 8	287 ± 17 ^b
Peat 2	64 ± 3	70 ± 5 ^b

^aIndicative value. ^bInformation values obtained using HG-AAS methods.⁴

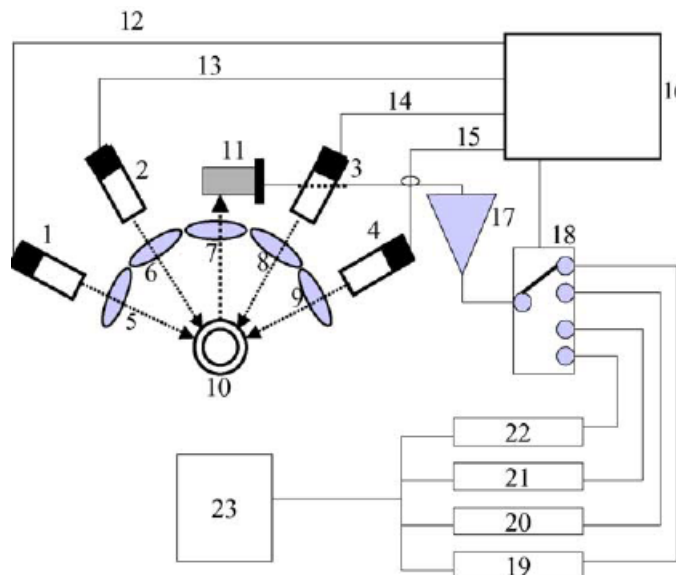
Zhang *et al.*³³ ovat kehittäneet uudenlaisen tavan hydridien sähkökemialliseen muodostamiseen. Uusi menetelmä on yhdistetty AFS:ään ja sitä on käytetty antimonin määrittämiseen tupakkanäytteestä sekä tee- ja simpukkareferenssimateriaaleista. Toteamisrajaksi saatiin 0,15 µg/l ja RSD:ksi 1,7 % (n = 11).

Kuivatut tupakkanäytteet hajoitettiin mikroaaltouunissa liuoksessa, joka sisälsi väkevää typpihappoa ja 30 % vetyperoksidia.³³ Näytteitä kuumennettiin kunnes ne olivat melkein kuivia, jonka jälkeen ne siirrettiin 25 ml mittapulloon, johon lisättiin 2,5 ml askorbiinihappoa ja täytettiin sen jälkeen merkkiin 0,5 M vetykloridihapolla.

Platinaa käytetään yleensä anodimateriaalina sähkökemiallisessa HG:ssa sen vakauden ja reagoimattomuuden vuoksi.³³ Käytettäessä platinaa katodina, siirtymämetallien aiheuttamat häiriöt ovat merkityksettömän pieniä, mutta se soveltuu ainoastaan matalampien hapetus-tilojen analysointiin (Sb(III)). Tutkimuksessa vertailtiin platina-, kupari-, wolframi- ja lyijykatodien hydridinmuodostus tehokkuutta, ja tuloksien mukaan wolframin ja lyijyn tehokkuudet ovat Sb(III):n kohdalla päälle 80 % luokkaa, kun platinan ja kuparin kohdalla jäätettiin alle 10 % tehokkuuteen. Sb(V):n kohdalla wolframin ja lyijyn tehokkuudet olivat paljon alhaisempia, minkä vuoksi Sb(V) pelkistettiin askorbiinihapolla Sb(III):ksi. Wolframikatodin valintaan päädyttiin, koska sitä käytettäessä siirtymämetallien aiheuttamat häiriöt olivat erittäin pieniä, se on korroosion kestävä eikä tarvitse huoltotoimenpiteitä edes viikon kestävien mittausten aikana. Lyijykatodi ei ole stabiili happamassa elektrolyytissä, ja päivän mittaisen käytön jälkeen fluoresenssi-intensiteetit putosivat noin 50 %. Lisäksi siirtymämetallien aiheuttamat häiriöt olivat huomattavia lyijykatodin kohdalla.

Li ja Guo¹² ovat kehittäneet AFS-menetelmän, jolla on mahdollista määrittää biologisista näytteistä samanaikaisesti antimoni, arseeni, vismutti ja seleeni. Tässä menetelmässä HG on yhdistetty nelikanavaiseen ei-dispersioivaan AFS:ään. Antimonille saatiin tällä menetelmällä toteamisrajaksi 40 ng/l ja RSD:ksi 1,2 % (n = 7). Antimonin saannot hius-, oksa-, tee- ja lehtireferenssimateriaaleista olivat 98-104 %.

Nelikanavaisessa AFS:ssä (ks. kuva 20) käytettiin neljää korkeatehoista onttokatodilamppua, joissa katodin etäisyys lampun etuikkunasta on huomattavasti lyhyempi kuin yleensä AAS:ssa.¹² Näillä lampuilla saavutettiin 2-5 kertainen säteilyintensiteetti ja 3-8 kertainen parannus toteamisrajoihin analyytistä riippuen. Lamput säteilyttivät kvartsiatomisaattorin sisällä olevaa näytettä vuorotellen, jonka jälkeen fluoresenssisignaali vahvistettiin. Eri alkuaineiden lähettämien signaalien erottamiseksi lampuista katkaistiin virta menetelmää varten suunnitellun automaation avulla.



Kuva 20. Kaaviokuva nelikanavaisesta ei-dispersioivasta atomifluoresenssispektrometrillä. (1–4) korkeatehoisia onttokatodilamppuja; (5–9) linssejä; (10) atomisaattori; (11) “solar blind” photo-multiplier; (12–15) lampulähteen kontrollointi; (16) modulated pulsed generator and controller; (17) monistin; (18) virtakatkaisin; (19–22) kanava-signaali prosessori; (23) tietokone.¹²

Määrityksissä käytettiin sähköisesti lämmitettävää kvartsiatomisaattoria.¹² Atomisaattorin alhainen lämpötila paransi tutkijoiden mukaan toteamisrajoja. Kantajakaasuna käytetyn argonin, hydridin muodostuksessa syntyneen vedyn ja ilman muodostama mikroliekki ei tarvinnut ylimääräistä vedyn lisäystä. Hydridin muodostukseen käytettiin NaBH_4 :n sijaan kaliumtetrahydroboraattia (KBH_4).

Referenssinäytteet, joiden joukossa oli ihmisen hius, lehtiä, oksia ja teetä, hajoitettiin monivaiheisella menetelmällä.¹² Aluksi 0,25-0,5 g näytettä laitettiin 50 ml dekantterilasiin,

johon lisättiin 10 ml väkevää typpihappoa. 6-12 tunnin liuotuksen jälkeen lisättiin 2 ml perkloorihappoa ja seos lämmitettiin valkean höyryn ilmaantumiseen asti. Jäähdytyksen jälkeen lisättiin 0,1 ml formaldehydia ja lämmitettiin jälleen valkean höyryn muodostumiseen asti. Jäähdytyksen jälkeen lisättiin 12,5 ml 6 M vetykloridihappoa ja lämmitettiin vesihauteessa 90 celsiusasteessa 20 minuutin ajan. Ennen hydridinmuodostusta lisättiin vielä 2,0 ml 0,05 M tioureaa Sb(V):n pelkistämiseksi. Antimonin kohdalla tioureaan konsentraatiot välillä 0,025-0,05 M ja pelkistysajat välillä 30-300 min antoivat kaikki lähellä maksimaalista olevan tuloksen.

Antimonin määrittämiä kasvi- ja turvenäytteistä käsitellään lisäksi kohdissa 12.4., 12.6. ja 12.7.

11. Antimonin määrittäminen tuhkanäytteistä

11.1. Sb(III) ja Sb(V) määrittäminen

Miraveta *et al.*⁵³ ovat tutkineet antimonin uuttamista kahdesta hiililentotuhkanäytteestä vesiliuoksilla (pH:t 1, 2, 3, 7, 11 ja 12), joiden pH säädettiin vetykloridihapolla ja natriumhydroksidilla sekä 1 M sitraatilla (pH 5). Sitraattiuutto oli tehokkaampaa molempien näytteiden kohdalla. Uutokset määritettiin HPLC-ICP-MS:llä ja HPLC-HG-AFS:llä. Sitraatilla saatiin uutettua 22-36 % näytteiden sisältämästä antimonista. Suurin osa näytteiden antimonista oli Sb(V):nä. HPLC-ICP-MS antoi joidenkin uutoksien kohdalla tarkemmat tulokset kuin HPLC-HG-AFS. Antimonin pitoisuutta suuremmat määrät kalsiumia, rautaa ja lyijyä vähensivät stibiinin muodostusta ja heikensivät HPLC-HG-AFS tulosten luotettavuutta. Antimonin määrittämistä tuhista ilman väkeviä happoja on tutkittu erittäin vähän ja tutkijoiden mielestä kyseisellä menetelmällä voidaan hyvin arvioida kuinka suuri osa antimonista saattaisi liueta tavanomaisissa ympäristöolosuhteissa.

Antimonin määrittämiä tuhkanäytteistä käsitellään lisäksi kohdissa 12.1. ja 12.6.

12. Useampaa antimonimuotoa ja matriisia käsittelevät tutkimukset

12.1. Kokonaisantimoni hiili-, liete-, sedimentti-, tuhka-, maaperä- ja vesinäytteistä ETAAS:lla.

Lima *et al.*⁴² ovat määrittäneet ETAAS:lla antimonia hiili-, liete-, sedimentti-, tuhka-, maaperä- ja vesinäytteistä. Näytteiden hajotukseen käytettiin mikroaaltouunihajotusta, jossa tuhka- ja lietenäytteiden (200 mg) kohdalla reagenssien määrät olivat 2 ml HNO₃, 6 ml HCl ja 8 ml HF sekä sedimentti- ja maanäytteiden (200 mg) kohdalla 4 ml HNO₃, 6 ml HCl ja 10 ml HF. Kun kiinnitettynä modifikaattorina käytettiin wolframia rubidiumin(Ru), iridiumin(Ir) tai reniumin(Rh) kanssa, referenssinäytteiden saannot olivat kaikilla näytteillä 95-105 % välillä. Toteamisrajat eri wolframi-jalometalli-modifikaattoreilla vaihtelivat vesinäytteillä 2,28-2,36 µg/l välillä ja muilla näytteillä 0,57-0,59 mg/kg välillä.

12.2. Sb(III) ja Sb(V) vesi- ja APM-näytteistä HPLC-ICP-MS:llä

Zheng *et al.*⁵ ovat tutkineet Sb(III):n ja Sb(V):n kompleksinmuodostusta sitruunahapon kanssa ESI-MS:llä ja todenneet, että sitruunahappo muodostaa stabiileja komplekseja molempien antimonimuotojen kanssa. He ovat käyttäneet tätä ominaisuutta hyväksi Sb(III):n hapettumisen estämisessä sekä Sb(III):n ja Sb(V):n erottamisessa HPLC-ICP-MS:llä (ks. s. 24). Menetelmällä määritettiin Sb(III) ja Sb(V) vesinäytteistä sekä APM(airborne particulate matter)-materiaalista. Sitruunahappokompleksoinnilla onnistuttiin estämään Sb(III):n hapettuminen APM:n ultraääni- ja mikroaaltouunihajotuksissa. Lisäksi sitruunahapon käyttö vähensi antimonin uudelleen adsorpoitumista APM-hiukkasiin. Menetelmän toteamisrajoiksi saatiin 50 ng/l Sb(III):lle ja 70 ng/l Sb(V):lle. Toistotarkkuudet olivat 1,8 % Sb(III):lle ja 3,3 % Sb(V):lle.

12.3. Sb(III):n ja kokonaisantimonin määrittäminen vesinäytteistä sekä kokonaisantimonin määrittäminen sedimenttireferenssimateriaalista HG-AFS:llä.

Deng *et al.*³⁰ ovat määrittäneet vesinäytteistä Sb(III):n ja kokonaisantimonin pitoisuuksia. Lisäksi sedimenttireferenssimateriaalista määritettiin kokonaisantimoni. Määritykset tehtiin HG-AFS:llä, käyttämällä 8-hydroksikinoliinia naamiointiaineena. Tutkijat onnistuivat kehittämään herkän menetelmän, jossa siirtymämetallien aiheuttamat häiriöt on eliminoitu (ks. s. 12), ja jossa Sb(V) ei häiritse Sb(III):n määrittämistä (ks. s. 9).

Vesinäytteen kohdalla testattiin UV-hajotusta, mikroaaltouunihajotusta ja typpihappo-vetyperoksidi-hajotusta.³⁰ Mikroaaltohajotus osoittautui tehokkaimmaksi ja nopeimmaksi menetelmäksi. Allaoleva taulukko 20 sisältää yhteenvedon tuloksista.

Taulukko 20. Vesinäytteiden mikroaalto- ja UV-hajotukset³⁰

Comparison of different digestion methods for the determination of Sb associated to organic compounds (ng l⁻¹)^a

Samples	Microwave digestion	UV photo-oxidation	
	2.0% HNO ₃ Sb(III + V + org)	2.0% HNO ₃ Sb(III + V + org)	1.0% HNO ₃ + 1.0% H ₂ O ₂ Sb(III + V + org)
Geneva lake (<i>n</i> = 4)	119.3 (5.3)	115.7 (3.6)	114.6 (5.4)
Bethel lake (<i>n</i> = 3)	141.3 (5.3)	136.9 (4.4)	110.6 (8.6)
Laurentian lake (<i>n</i> = 3)	139.3 (3.4)	128.1 (4.9)	116.5 (7.7)

^a Values in parentheses are standard deviations.

Sedimenttinäyte hajotettiin ensin yön yli väkevien typpi- ja vetykloridihappojen avulla huoneenlämpöisessä pienoisautoklaavissa, jonka jälkeen hajotusta jatkettiin kahden tunnin ajan 115 asteisessa uunissa.³⁰ Sb(V):n pelkistämiseksi vertailtiin L-kysteiinin ja kaliumjodidin tehokkuutta (ks. s. 18). Määritysmenetelmän pätevyys testattiin kolmella referenssimateriaalilla ja saannot olivat lähellä 100 %. Seuraavan sivun taulukossa 21 on esitetty yhteenvedo tuloksista.

Taulukko 21. Saannot referenssimateriaalien määrittämisistä³⁰

Comparison of the results obtained by this work for certified riverine water and marine sediment reference materials ($n = 4$)^a

CRM	SRLS-3 (ng l ⁻¹)	BCSS-1 (mg kg ⁻¹)	PACS-1 (mg kg ⁻¹)
Certified value	120 ± 10	0.59 ± 0.06	171 ± 14
This work	127 ± 10	0.65 ± 0.01	168 ± 15

^a The uncertainties represent 95% confidence limits for an individual sub-sample.

12.4. Kokonaisantimonin ja Sb(V):n määrittäminen vesi-, kasvi- ja ruokanäytteistä FI-ETAAS:lla.

Rojas *et al.*³ ovat määrittäneet Sb(V):ä ja kokonaisantimonia vesi-, kasvi- ja ruokanäytteistä FI-ETAAS:lla. Näytteiden konsentrointi tehtiin näytteensyöttötimeen kiinnitetyllä mikrokolonnilla, joka täytettiin Sb(V):n konsentroinnissa Amberlite IRA-910:lla ja kokonaisantimonin määrittämisessä 1,5-bis(di-2-pyridyl)metyyleeni-tiokarbohydraattisidua sisältävällä kelatoivalla hartsilla. Menetelmän toteutamisrajat olivat kokonaisantimonille 0,7 µg/l ja Sb(V):lle 1 µg/l. Allaolevassa taulukossa 22 on esitetty käytetyt hajotusmenetelmät eri näytteille.

Taulukko 22. Mikroaaltouunihajotuksen toteutus eri näytteille³

Sample	Step	Reagent	Volume (mL)	Power (%)	Time (min)
A*	1	HNO ₃	10	15	10
	2	H ₂ O ₂	5	15	14
B*	1	HNO ₃	10	15	10
	2	HNO ₃	10	30	22
	3	H ₂ O ₂	5	30	5
C*	1	HNO ₃	10	15	10
	2	HNO ₃	10	30	22
	3	HNO ₃	10	30	10
	4	H ₂ O ₂	5	30	5

A*: lentil, orange juice; B*: liver; C*: pine leaves.

Käytettäessä ETAAS:a ilmaisimena on tärkeää saada kiinnittynyt näyte eluoitua mahdollisimman pienellä nestemäärällä.³ Vahvat hapot vapauttavat kompleksoituneet metalli-ionit

tehokkaasti, ja typpihappo sopii tähän tarkoitukseen erityisen hyvin käytettyjen kompleksioijien kohdalla. Typpihapon konsentraation vaikutusta eluoitumiseen tutkittiin ja todettiin, että pidettäessä injektointivolyymi vakiona, signaali kasvoi typpihapon konsentraation kasvaessa. Optimoidut parametrit erottamiselle ja konsentroiduimelle löytyvät allaolevasta taulukosta 23.

Taulukko 23. Optimoidut parametrit Sb(III):n ja Sb(V):n erottamiselle ja konsentroiduimelle DPTH-geelillä ja Amberlite:llä³

Parameters	Value
pH	7.1
Buffer concentration	0.2 mol L ⁻¹ boric acid/borax
Eluent	2 mol L ⁻¹ nitric acid
Eluent volume	50 µL
Modifier	0.012 mg magnesium nitrate
Sample loading time	Linear up to 5 min for 10 ng mL ⁻¹
Sample flow rate	3.5 mL min ⁻¹

Taulukosta 24 löytyy tietoa FI-ETAAS-menetelmän tehokkuudesta ja tarkkuudesta.³

Taulukko 24. FI-ETAAS-menetelmän suoritusarvot kokonaisantimonin ja Sb(V):n määrittelyksissä³

	DPTH-geel (total Sb)	Amberlite [Sb(V)]
Analytical parameters	Peak area	Peak area
Working concentration range (ng mL ⁻¹)	1.6–100	2.7–100
Correlation coefficient	0.999	0.999
Detection limit (ng mL ⁻¹)	0.7	1
Determination limit	1.6	2.7
Precision (% R.S.D., n = 8)	2.7 (C _{Sb} = 25 ng mL ⁻¹)	2.5 (C _{Sb(V)} = 20 ng mL ⁻¹)
Sampling frequency (h ⁻¹)	31	31
Enrichment factor	24.9	4.5
Concentration efficiency (min ⁻¹)	12.8	2.3
Consumptive index (mL)	0.14	0.77
Preconcentration time (min)	1	1

Vieraiden ionien aiheuttamia häiriöitä tutkittiin perusteellisesti. Sb(III):n ja Sb(V):n pitoisuudet olivat 25 ng/ml kaikissa testeissä.³⁰ Menetelmä sietä hyvin vieraiden ionien läsnäoloa ja tarvittaessa häiriöitä onnistuttiin lieventämään käyttämällä EDTA:aa naamiointiaineena. Yhteenvedo tuloksista löytyy allaolevasta taulukosta 25.

Taulukko 25. Käytetyn menetelmän sietokyky vieraille ioneille³

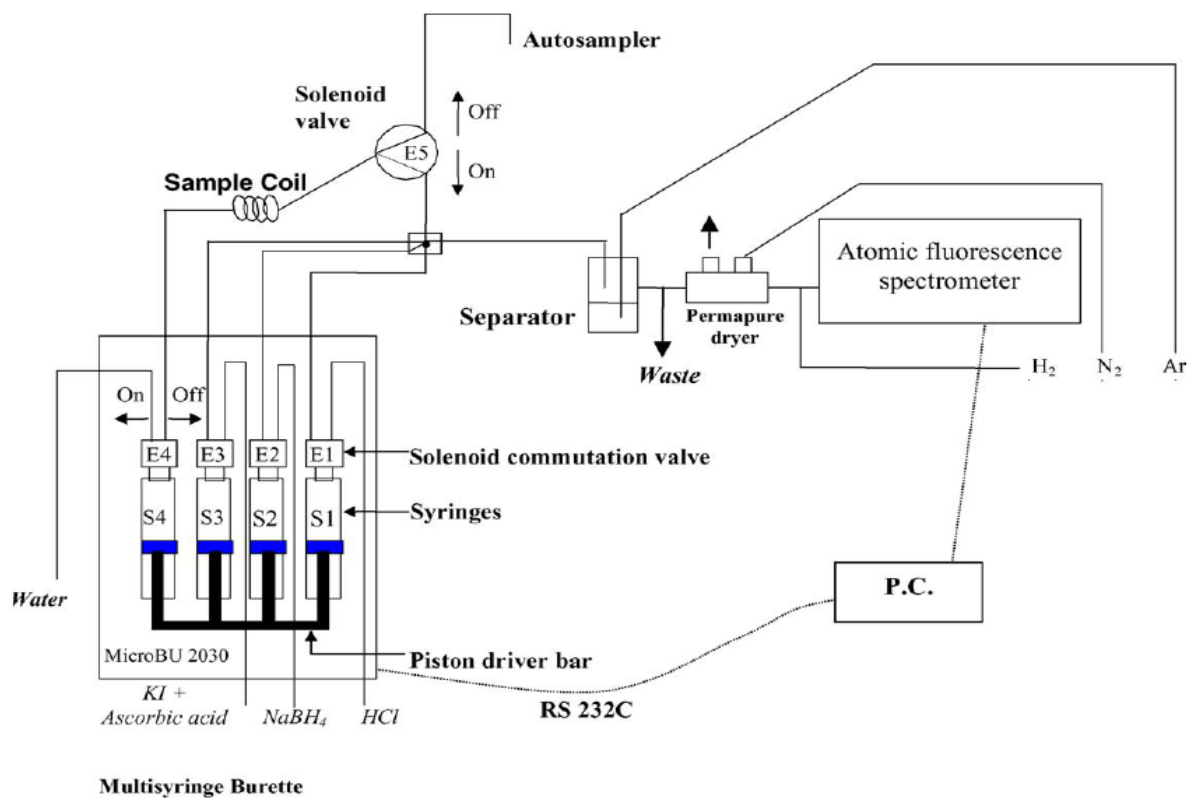
DPTH-gel		Amberlite
Ion	Tolerance ratio (m/m)	Ion
K ⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Mn ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Ca ²⁺ , Cr ³⁺ , Br ⁻ , Cl ⁻ , EDTA, SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , SCN ⁻ , Co ^{2+a} , Cu ^{2+a}	>4000	
	>3000	K ⁺ , SO ₄ ²⁻ , EDTA
Al ^{3+a}	2000	
Fe ^{3+a} , Fe ^{2+a} , F ⁻	1000	Ni ²⁺ , Ba ²⁺ , Br ⁻ , ClO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , Co ^{2+a}
	500	Ca ²⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ^{3+a} , Fe ^{2+a}
Sn ^{2+a}	100	Mn ²⁺ , Pb ²⁺
Rh ³⁺ , Pd ²⁺ , Pt ⁴⁺	50	Al ³⁺ , Sn ²⁺

^a With EDTA as masking agent. 3000:1 ratio EDTA:Sb.

12.5. Kokonaisantimoni vesi- ja maanäytteistä multisyringe(MS)-FIA-HG-AFS:llä.

Semenova *et al.*²⁷ ovat käyttäneet tutkimuksessaan tietokoneohjattua multisyringe-FIA-menetelmää (ks. kuva 21), jolla päästään hyviin tuloksiin pienillä näyte- ja reagenssimääriillä. Vieraiden alkuaineiden aiheuttamat häiriöt olivat erittäin vähäisiä ilman naamiointiaineiden käyttöä. Maareferenssinäyte hajoitettiin mikroaaltouunilla typpihappoliuoksessa. Vieraiden alkuaineiden aiheuttamia häiriöitä testattiin 2 µg/l Sb(III)-liuoksella. Alkuaineen katsottiin häiritsevän mittausta, jos piikin maksimivaihtelu oli kolme kertaa enemmän kuin standardipoikkeama. Menetelmän sietokyky oli korkea kaikkien tutkittujen alkuaineiden

suhteen. Fe, Mg, Ca, Mn, Zn, K, Cu, Pb, Hg, Co, Cr ja Al eivät häirinneet mittausta vielä tuhat kertaa antimoinin pitoisuutta korkeampina pitoisuuksina.



Kuva 21. Kaaviokuva MSFIA-HG-AFS-menetelmästä.²⁷

Seuraavien alkuaineiden suhteen häiriöt alkoivat suluissa ilmoitetulla pitoisuudella: As (200 µg/l), Se (400 µg/l), Cd (600 µg/l), Ni (800 µg/l) ja Ba (1800 µg/l).²⁷ Menetelmä häviää FIA-menetelmälle jonkin verran toteamisrajoissa, mutta sen vaatimat näyte- ja reagenssi-määrät ovat vastaavasti huomattavasti alhaisempia. Lisäksi MS-FIA:lla analyysin suoritus on nopeampaa kuin FIA:lla. Seuraavan sivun taulukossa 26 on vertailtu MS-FIA-HG-AFS:n ja FIA-HG-AFS:n suorituskkyä.

Taulukko 26. MSFIA-HG-AFS:n ja FIA-HG-AFS:n vertailua²⁷

Parameter	FIA-HG-AFS ^a	MSFIA-HG-AFS
Detection limit ($\mu\text{g l}^{-1}$)	0.003–0.087	0.08
Linear range ($\mu\text{g l}^{-1}$)	0–1	0.2–5.6
R.S.D. (%)	0.5–4.8	4.6
Sample throughput (h^{-1})	–	18
Injection throughput (h^{-1})	40–51	80
NaHB ₄ concentration (%)	0.5–2	0.3
NaHB ₄ consumption (ml/injection)	3–6	0.3
NaHB ₄ consumption (mg/injection)	26–60	0.9
Sample volume needed (ml/injection)	10.1–14.5	0.6

^a Results obtained from studies which were carried out using a commercial FIA-HG-AFS system [9–11,28].

12.6. Sb(III) vesi-, kasvi- maa- ja tuhkanäytteistä FI-GFAAS:lla.

Ojeda *et al.*⁴³ ovat tutkimuksessaan konsentroineet Sb(III):n mikrokoloniin, joka on liitetty FI-laitteiston näytteensyöttövarteen. Mikrokoloni oli päällystetty silikageeliin (DPTH-gel) sidotulla 1,5-bis(di-2-pyridyyli)metyleeni-tiokarbohydraatsidilla. Mikrokolonin latausaika näytteille ja standardeille oli 1 minuutti, jonka jälkeen koloniin tarttunut Sb(III) huuhdottiin grafiittiputkeen 2 M typpihapolla. Modifikaattorina käytettiin magnesiumnitraattia, jonka optimimääräksi saatiin testien jälkeen 12 μg . Mikrokolonin käyttöikä on hyvin pitkä, vähintään 1 vuoden, ja se ei vaadi ennen käyttöä muuta käsittelyä kuin huuhtelun laimealla typpihapolla. Rikastumiskertoimeksi saatiin 24,9 laskettuna piikin pinta-alasta ja 21,1 laskettuna piikin korkeudesta. Toteamisraja oli 0,3 $\mu\text{g/l}$ ja tuhkarereferenssimateriaalien saanto 99,5 %. Menetelmän luotettavuutta testattiin myös lisäämällä tunnettu määrä antimonia vesi-, kasvi- ja maanäytteisiin ja saannot vaihtelivat 98-102 % välillä. Näytteet hajoitettiin taulukosta 27 löytyvän ohjelman mukaisesti.

Taulukko 27. Mikroaltohajotus begonian ja männyn lehdistä (B) ja maanäytteelle (A)⁴³

Step	Reagent		Volume (mL)		Power (%)		Time (min)	
	A	B	A	B	A	B	A	B
1	HNO ₃	HCl HNO ₃	10	7.5 2.5	15	15	10	10
2	HNO ₃	–	10	–	30	–	22	–
3	HNO ₃	–	10	–	30	–	10	–
4	H ₂ O ₂	–	5	–	30	–	5	–

12.7. Sb(III):n määrittäminen ruoka-, kasvi- ja maanäytteistä voltammetrialla

Locatelli²⁰ on käyttänyt tutkimuksessaan työelektrodina elohopeapisaraelektrodia, vertailuelektrodina $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$ -elektrodia ja ulkoisena vertailuelektrodina platinaelektrodia. Kasvi- ja ruokanäytteet hajoitettiin $\text{HCl-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -seoksessa lämmittämällä avoimessa astiassa ja maanäytteet muuten vastaavalla tavalla mutta ilman H_2SO_4 :ää. Menetelmät testattiin vilja-, lehti- ja maareferenssimateriaaleilla ja saannot olivat 95-104 % välillä. Referenssimateriaalien kohdalla antimonimittausten RSD oli välillä 3,7-4,5 % ja toteamisrajat välillä 22-77 ng/l. Osa mittauksista suoritettiin myös GFAAS:lla menetelmien vertailun vuoksi. Taulukko 28 kertoo tulosvertailusta ja taulukko 29 sisältää yleistä vertailua näiden kahden menetelmän välillä. Vesireferenssiluosten määrittämisissä voltammetrialla päästiin alhaisempiin toteamisrajoihin kuin GFAAS:lla (77 ng/l ja 95 ng/l).

Taulukko 28. GFAAS:lla ja voltammetrialla saatujen tulosten (mg/kg) vertailua. SWASV on lyhennys square wave anodic stripping voltammetriasta ja SWV square wave voltammetriasta²⁰

Element	Technique	Wholemeal	Wheat meal	Maize meal	Cereal plant		Soil	
					Sample A	Sample B	Sample A	Sample B
Cu(II)	SWASV	9.69 ± 0.35	5.23 ± 0.19	1.96 ± 0.09	12.3 ± 0.6	1.82 ± 0.10	221.6 ± 10.1	35.8 ± 1.6
	AAS	9.39 ± 0.43	5.38 ± 0.21	1.88 ± 0.10	11.8 ± 0.7	1.91 ± 0.11	212.9 ± 10.3	37.2 ± 1.7
Cr(VI)	SWASV	0.149 ± 0.008	0.187 ± 0.010	0.085 ± 0.006	1.05 ± 0.08	0.43 ± 0.04	19.5 ± 0.9	0.77 ± 0.04
	AAS	0.143 ± 0.007	0.196 ± 0.012	0.080 ± 0.006	0.99 ± 0.07	0.40 ± 0.04	20.3 ± 1.0	0.80 ± 0.05
Ti(II)	SWASV	0.085 ± 0.005	0.098 ± 0.007	0.069 ± 0.007	0.078 ± 0.005	<LOD	1.56 ± 0.08	0.123 ± 0.007
	AAS	0.082 ± 0.004	0.104 ± 0.008	0.073 ± 0.005	0.082 ± 0.006	<LOD	1.49 ± 0.09	0.129 ± 0.008
Pb(II)	SWASV	0.79 ± 0.05	1.43 ± 0.08	0.296 ± 0.018	2.63 ± 0.15	0.54 ± 0.06	77.8 ± 3.9	15.2 ± 0.8
	AAS	0.83 ± 0.06	1.37 ± 0.07	0.311 ± 0.019	2.77 ± 0.16	0.50 ± 0.05	80.1 ± 3.5	15.9 ± 0.9
Sn(II)	SWASV	0.210 ± 0.012	0.183 ± 0.011	0.158 ± 0.009	0.140 ± 0.009	0.062 ± 0.009	9.04 ± 0.49	1.27 ± 0.07
	AAS	0.199 ± 0.014	0.191 ± 0.010	0.166 ± 0.010	0.134 ± 0.008	0.069 ± 0.010	8.77 ± 0.38	1.32 ± 0.06
Sb(III)	SWASV	0.94 ± 0.06	0.41 ± 0.04	0.171 ± 0.008	0.091 ± 0.007	<LOD	21.0 ± 1.2	5.48 ± 0.37
	AAS	0.89 ± 0.07	0.39 ± 0.03	0.177 ± 0.009	0.096 ± 0.008	<LOD	19.9 ± 1.4	5.77 ± 0.35
Zn(II)	SWV	47.2 ± 2.7	59.6 ± 2.9	35.4 ± 1.8	28.9 ± 1.6	5.40 ± 0.27	309.6 ± 15.6	119.0 ± 6.9
	AAS	49.0 ± 2.5	58.0 ± 2.3	36.9 ± 1.9	27.5 ± 1.9	5.23 ± 0.30	296.0 ± 16.1	123.0 ± 4.9

Samples A: traditional cultivations; samples B: biological cultivations since 1993.
Number of independent determinations: 5.

Taulukko 29. Yleistä vertailua voltammetria ja GFAAS:n välillä²⁰

Parameter	Voltammetry	Spectroscopy
Sample mineralisation	Yes	Yes
Matrix modifiers	No	Yes
Simultaneous determination	Yes	No
Signal interference	Possible	No
Accuracy (e, %)	Generally <6	Generally <6
Precision (s _r , %)	Generally <5	Generally <5
Selectivity	Possible interference	No interference
Speciation	Yes	No
Equipment cost	Very low	Very high

12.8. Kokonaisantimonin määrittäminen runsasrasvaisista ympäristönäytteistä FI-HG-AAS:lla.

Krachler *et al.*⁵⁴ ovat määrittäneet antimonin häränmaksan- ja sianmunuaisreferenssimateriaaleista FI-HG-AAS:lla. Määrittämisä tehtiin lisäksi kyyhkysen munista sekä lahnan ja kauriin maksoista. Näytteet hajotettiin avoimessa astiassa lämmittämällä näyteliuokset asteittain 310°C asteen lämpötilaan. Näytemäärät olivat 250-320 mg välillä ja hajotusreagensseina käytettiin typpihappoa (3 ml), rikkihappoa (0,5 ml) ja vetyperoksidia (0,5 ml). Määrittämisessä päästiin 21 ng/l toteamisrajaan, mikä vastasi kuivien näytteiden kohdalla 7 µg/kg toteamisrajaa. Referenssimateriaaleille ei ollut ilmoitettu antimoniarvoja ja menetelmän luotettavuus testattiin lisäämällä tunnettu määrä antimonin näytteisiin. Saannot olivat häränmaksanäytteen kohdalla 85-110 % välillä ja sianmunuaisnäytteen kohdalla 95-110 % välillä.

13. Yhteenveto

Tässä tutkielmassa tutustutaan antimonin määrittämiseen yleisimmillä menetelmillä ja selvitetään minkälaisia ongelmia antimonianalytiikan eri osa-alueilla, näytteenkäsittelystä pitoisuuden mittaamiseen, esiintyy.

Antimoni on myrkyllinen alkuaine, jonka käyttö teollisissa sovelluksissa on lisääntynyt huomattavasti viime vuosikymmenien aikana. Tämän vuoksi sen määrittämistä käsittelevien tutkimusten määrä on ollut kasvussa. Tutkimukset ovat keskittyneet ensisijaisesti Sb(III):n määrittämiseen, koska Sb(III)-yhdisteet ovat kymmenen kertaa toksisempia kuin Sb(V)-yhdisteet. Sb(III):n tekee erityisen vaaralliseksi sen irreversibiili sitoutuminen tioli-ryhmän sisältäviin entsyymeihin. Sb(III) sitoutuu myös punasoluihin ja solujen sisällä oleviin tioli-ryhmiin. Sb(V):llä ei ole samaa ominaisuutta. Lisäksi Sb(III)-yhdisteet, kuten antimonitrioksidi voivat hengitettynä aiheuttaa keuhkosityöpää.⁶

ICP-MS, HG-AFS ja erilaiset HG-ETAAS-tekniikat ovat yleisimmin käytössä antimonipitoisuuksien määrittämisessä. Näillä tekniikoilla on päästy muutama ng/l ja µg/kg toteamisrajoihin. HG-AFS on vähemmän altis monimutkaisesta matriisista aiheutuville häiriöille kuin AAS- ja ICP-tekniikat ja määrittäminen onnistuu sillä ilman modifikaattoreita vaikeammastakin matriisista. ICP-MS on näistä kolmesta tekniikasta ainoa, jolla päästään ilman HG:tä tai muunlaista näytteen konsentrointia toteamisrajoihin, jotka ovat riittävän alhaisia kohtuullisen vähän antimonia sisältävien näytteiden analysointiin. GFAAS:lla tehdyissä antimonimäärittäyksissä toteamisrajat ovat 10 µg/l luokkaa. ICP-OES:llä päästään ilman HG:tä noin 40 µg/l toteamisrajoihin ja HG:n kanssa noin 0,4 µg/l toteamisrajoihin. Voltammetrialla on päästy parikymmentä ng/l toteamisrajoihin, mutta menetelmä ei ole saavuttanut kovin suurta suosiota. Lisäksi INAA:ta käytetään jonkin verran sen nopeuden vuoksi (ei näytteenhajotusta), mutta sillä saadut tulokset eivät toisinaan ole olleet hyvin sopuissa muilla tekniikoilla saatujen tulosten kanssa.¹⁹

Hydridin muodostus tekniikka on yleisin menetelmä antimonin konsentrointiin. Sen suosio perustuu mm. parantuneeseen näytteen kuljetustehokkuuteen (lähellä 100 %) ja analyysin

erottumiseen matriisista, mikä pienentää mittaushäiriöitä. NaBH_4 :n tehokkuus laajalla pH-alueella on syrjäyttänyt vaihtoehtoiset reagenssit hydridien muodostamiseksi.²³ Koska Sb(V) muodostaa hydridejä huomattavasti hitaammin kuin Sb(III) , on Sb(V) :n pelkistäminen aina välttämätöntä määritettäessä kokonaisantimonia. HG:tä on käytetty myös antimoinin valikoivaan määrittämiseen, koska Sb(V) :n ei pitäisi tuottaa hydridejä pH-alueella 6-7.²² On kuitenkin väitetty, että Sb(V) saattaa tuottaa hydridejä voimakkaasti pelkistävissä HG-olosuhteissa, ja tämän välttämiseksi Sb(V) on syytä stabiloida esim. sitruunahapolla tai 8-hydroksikinoliinillä.^{22,29,30} Antimonin määrittämisessä IA-, IIA-, IIIA- ja IVB-ryhmien alkuaineet eivät häiritse hydridin muodostusta, kun taas IB- ja VIII-ryhmän siirtymäalkuaineet ja haihtuvia, kovalentteja hydridejä muodostavat alkuaineet (IVB, VB ja VIB) häiritsevät määrittämistä.²³ Naamiointiaineiden käyttö häiritsevien alkuaineiden vaikutusten eliminoimiseksi on usein välttämätöntä antimoinin HG-määrittämisissä.

Sb(III) :n hapettuminen Sb(V) :ksi tapahtuu nopeasti hapettavissa olosuhteissa, ja jos halutaan määrittää tietyt antimonimuotoja, tämä täytyy estää sopivilla reagensseilla. Kompleksointi sitruunahapolla tai 8-hydroksikinoliinillä ovat osoittautuneet hyviksi vaihtoehtoiksi tähän tarkoitukseen.^{5,30}

Antimonin pelkistämistä on testattu useilla eri reagensseilla. Miravet *et al.*³⁴ ovat vertailleet L-kysteiiniin, kaliumjodidin(KI) ja KI/askorbiinihappoliuoksen pelkistysominaisuuksia HG-AFS- ja HG-ICP-MS-mittauksissaan. Askorbiinihappoa käytetään usein KI:n kanssa, koska se estää jodidin mahdollisen hapettumisen.²⁷ L-kysteiinillä päästiin hyviin tuloksiin muita reagensseja alhaisemmilla happopitoisuuksilla.³⁴ Pelkän pelkistysaineen aiheuttaman signaalin tulee olla mahdollisimman pieni, jotta erittäin pienien pitoisuuksien määrittäminen onnistuisi; L-kysteiini pärjäsikin parhaiten myös tässä vertailussa. Deng *et al.*³⁰ vertasivat HG-AFS:lla tehdyssä antimonimäärittämisessä L-kysteiiniin ja kaliumjodidin toimivuutta pelkistimenä. Mittauksissa käytettiin hydridien atomisointiin vetyliekkiä, joka vaatii liuokselta korkean happamuuden palaakseen vakaasti (korkea happamuus, jotta vetyä muodostuisi riittävästi liekin ylläpitämiseen), ja näissä olosuhteissa (HCl:n pitoisuus vähintään 3 M) KI toimi L-kysteiiniä paremmin nollaliuoksen signaalien ja pitoisuusalueen

50-1000 ng/l lineaarisuuden suhteen sekä pelkisti paremmin pienillä (10-50 ng/l) pitoisuuksilla.

Mikroaaltouunihajotus on viime vuosina ollut selvästi suosituin vaihtoehto antimoninäytteiden hajoitukseen niin maaperä-, sedimentti-, kasvi-, liete-, turve- kuin tuhkanäytteiden kohdalla. Refluksointi ja erilaiset pienoisautoklaavihajotukset ovat menettäneet suosiotaan ja ultraäänihajotus ei ainakaan toistaiseksi ole saavuttanut suurempaa kannatusta tutkijoiden keskuudessa. Näytteiden hajoittamiseen käytetään yleensä hapettavan hapon (riikkihappo, typpihappo, perkloorihappo) ja vetyperoksidin yhdistelmää. Typpihappo on ollut yleisimmin käytössä hapettavista hapoista. Silikaatteja sisältävien materiaalien hajoittamisessa nämä reagenssit eivät ole kuitenkaan osoittautuneet tehokkaiksi, koska osa antimonista on usein tiukasti kiinni silikaattimateriaalissa, eikä vapaudu ilman silikaatin hajotusta. Silikaattien hajoittaminen vaatii HF:n käyttämistä edellä mainittujen reagenssien kanssa. HBF_4 :n on raportoitu liuottavan silikaatteja yhtä tehokkaasti kuin HF:n, ja sen käyttöä tulisi suosia terveys- ja turvallisuussyistä.¹⁴ Vetykloridihajotus yhdistettynä erilaisiin lämmitys-systeemeihin on antanut hyviä, joskin melko vaihtelevia saantoja maa- ja sedimenttinäytteiden määrittämisessä.⁸ Hewitt ja Cragin³⁶ ovat todenneet vetykloridihapon antavan hyviä saantoja antimonille todennäköisesti siitä syystä, että tämän hapon läsnäollessa Sb(V) muodostaa SbCl_6^- -anionin, joka ei adsorboidu hajoamattomaan silikaattimateriaaliin.³⁶ Vetykloridihappo ei kuitenkaan sovellu paljon orgaanista ainetta sisältävien näytteiden hajoittamiseen.⁸ Kuningasvesi yksin tai HF:n kanssa on yksi yleisimmistä vaihtoehtoista ja sillä on päästy hyviin saantoihin.

Antimonin konsentroidiin on käytetty HG:n lisäksi mm. samentumispuutteutta, single drop mikrouuttoa sekä erilaisilla antimonia sitovia aineilla täytettyjä mikrokolonneja.

Antimonin spesiaatio ei ole ollut kovin pitkään tutkijoiden kiinnostuksen kohteena ja tällä alueella löytyy paljon ratkaisemattomia ongelmia. Vaikka antimonin eri muotoja pystytään erottamaan, useat kromatogrammin piikit jäävät tunnistamatta standardiyhdisteiden puuttumisen vuoksi.²² Antimonireferenssimateriaaleja löytyy ainoastaan kokonaisantimonille, ei eri antimonimuodoille.²⁹ Antimonin ”vaikeiden” kemiallisten ominaisuuksien takia yrityk-

set esim. antimonin metyyliyhdisteiden valmistamiseen ovat kohdanneet suuria ongelmia. Nämä yhdisteet polymeroituvat helposti, ovat herkkiä ilman vaikutuksille, eivätkä liukene helposti. Lisäksi Sb(III):n nopea hapettuminen Sb(V):ksi vaikeuttaa entisestään antimonin spesiaatiota. Sb(III):n ja Sb(V):n erottamiseen käytetään yleisimmin HPLC:tä varustettuna vahvalla anioninvaihtokolonnilla. Sb(V):n erottaminen onnistuu sillä helposti, koska se esiintyy yhdenarvoisena negatiivisena ionina $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ laajalla pH-alueella (2,7-10,4).⁸ Sb(III):n pitkät retentioajat ja huomattava piikin laajeneminen ovat kuitenkin tuottaneet ongelmia. EDTA:n käyttäminen liikkuvana faasina - yksin tai toisen aineen kanssa - Sb(III):n kompleksointiin on usein osoittautunut päteväksi ratkaisuksi tähän ongelmaan.^{4,5} Myös viinihappoa on käytetty menestyksellä. Orgaanisten ja epäorgaanisten antimoniyhdisteiden samanaikainen määrittäminen tuottaa edelleen ongelmia, mutta siitäkin on saatu hyviä tuloksia.⁴ Sb(V):n eluoituminen yhdessä eluenttirintaman kanssa tai heti sen jälkeen, mikä ei ole toivottavaa luotettavan määrittämisen kannalta, on tuottanut ongelmia monissa tutkimuksissa. Zheng *et al.*⁵ ovat onnistuneet ratkaisemaan tämän ongelman kompleksimalla Sb(III):n ja Sb(V):n sitruunahapolla ja käyttämällä eluenttina 10 mM EDTA:n ja 1 mM ftaalihapon (pH 4,5) seosta Hamilton PRP-X kolonnissa.

Modifikaattorin käyttö on usein välttämätöntä antimonin määrittämisessä, koska antimoni ja sen yhdisteet ovat herkästi haihtuvia. Sen käytön on todettu olevan yhtä tärkeää ETV-ICP-MS:ssä kuin ETAAS:ssa.⁴¹ Lima *et al.*⁴² ovat testanneet erilaisia kiinnitettyjä modifikaattoreita antimonin määrittämisessä hiili-, liete-, sedimentti-, tuhka-, maaperä- ja vesinäytteistä. Kun modifikaattorina käytettiin pelkkää rubidiumia(Ru), iridiumia(Ir) tai reniumia(Rh), saannot jäivät alle 90 %:n kaikilla muilla paitsi vesinäytteillä. Sen sijaan käytettäessä wolframia Ru:n, Ir:n tai Rh:n kanssa, saannot olivat kaikilla näytteillä 95-105 % välillä. Wolframilla ja jalometallilla (Ru, Rh tai Ir) päällystetyn grafiittiputken elinaika oli 40 % pidempi kuin pelkällä jalometallilla päällystetyn putken. Käytettäessä näytteenäytön aikana lisättävää modifikaattoria, magnesium- ja nikkelinitraatti yksin tai yhdessä palladiumin kanssa ovat yleisimmät valinnat antimonin ETAAS-määrittämisessä.

Sisäisen standardin käyttö ei ole kovin yleistä antimonianalytiikassa, mutta arseenin ja telluurin käyttö sisäisenä standardina on antanut hyviä tuloksia.^{26,41}

Maaperässä ja sedimenteissä antimoni on yleensä kiinnittynyt alumiini-, rauta- ja mangaanioksohydroksideihin ja voi adsorboitua myös humushappoihin. Antimonin on usein havaittu olevan Sb(V)-muodossa Sb(III):lla saastuneissa maissa, mutta aina ei ole ollut varmuutta siitä, onko hapettuminen tapahtunut maaperässä vai näytteenkäsittelyn aikana. Takaoka *et al.*⁴⁹ ovat määrittäneet Sb(V):n ja Sb(III):n pitoisuuksia sulattamon vierestä Sb(III):lla (Sb₂O₃) saastuneesta maasta X-ray absorption fine structure (XAFS) spektrometrillä ilman näytteenkäsittelyä. Mahdollinen hapettuminen on näissä määrittämissä tapahtunut maaperässä. Näytteitä otettiin useasta paikasta eri syvyyksiltä, ja antimoni oli kaikissa näytteissä Sb(V):nä.

14. Kirjallisuusluettelo

1. W. Shotyk, M. Krachler, B. Chen, Antimony: global environmental contaminant. *J. Environ. Monit.* **2005**, *7*, 1135-1136.
2. M. Krachler, J. Zheng, R. Koerner, C. Zdanowicz, D. Fisher ja W. Shotyk, Increasing atmospheric contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *J. Environ. Monit.* **2005**, *7*, 1169-1176.
3. F.S. Rojas, C.B. Ojeda ja J.M. Cano Pavon, An ion-exchange method for speciation of antimony by flow injection electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* **2006**, *71*, 918-922.
4. M. Krachler ja H. Emons, Speciation of antimony for the 21st century: promises and pitfalls. *Trends Anal. Chem.* **2001**, *20*, 79-90.
5. J. Zheng, A. Iijima ja 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. *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 812-818.
6. S. Amereih, T. Meisel, E. Kahrl ja W. Wegscheider, Speciation analysis of inorganic antimony in soil using HPLC-ID-ICP-MS. *J. Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *383*(7-8), 1052-1059.
7. P. Westerhoffa, P. Prapaipongb, E. Shockb and A. Hillaireaud, Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Res.* **2007**, *42*(3), 551-556.
8. M.J. Nash, J.E. Maskall ja S.T. Hill, Methodologies for determination of antimony in terrestrial environmental samples. *J. Environ. Monit.* **2000**, *2*, 97-109.
9. 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, **1998**, pp. 32.
10. United States Environmental Protection Agency, National Primary Drinking Water Standards, USEPA Office of Water, Washington, DC, USA **1999** (Doc. 810-F-94-001).
11. Raja-arvot maan saastuneisuuden arviointiin. Ekokemin ohje 2/97. Riihimäki, **1997**.

12. Z. Li ja Y. Guo, Simultaneous determination of trace arsenic, antimony, bismuth and selenium in biological samples by hydride generation-four-channel atomic fluorescence spectrometry. *Talanta* **2005**, 65(5), 1318-1325.
13. I. De Gregori, H. Pinochet, E. Fuentes ja M. Potin-Gautier, Determination of antimony in soils and vegetables by hydride generation atomic fluorescence spectrometry and electrothermal atomic absorption spectrometry. Optimization and comparison of both analytical techniques. *J. Anal. At.Spectrom.* **2001**, 16, 172-178.
14. B. Chen, M. Krachler ja W. Shotyk, Determination of antimony in plant and peat samples by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, 18, 1256-1262.
15. I. Menemenlioglu, D. Korkmaz ja O.Y. Ataman, Determination of antimony by using quartz atom trap and electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **2007**, 62, 40-47.
16. J. Kratzer ja J. Dedina, In situ trapping of stibine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **2005**, 60, 859-864.
17. Md. N. Amin, S. Kaneco, K. Nomura, T. Suzuki ja K. Ohta, Determination of antimony in waters by electrothermal atomic absorption spectrometry with preconcentration on a tantalum wire. *Microchim. Acta* **2003**, 141, 87-91.
18. B. Welz, *Atomic Absorption Spectrometry*. VCH, Second Edition, **1985**.
19. M. Krachler, H. Emons, C. Barbante, G. Cozzi, P. Cescon ja W. Shotyk, Inter-method comparison for the determination of antimony and arsenic in peat samples. *Anal. Chim. Acta* **2002**, 458(2), 387-396.
20. C. Locatelli, Voltammetric methods for the simultaneous determination of trace metals in foods, plant tissues and soils. *J. Science Food Agricult.* **2007**, 87, 305-312.
21. N.G. Orellana-Velado, M. Fernandez, R. Pereiro ja A. Sanz-Medel, Arsenic and antimony determination by on-line flow hydride generation - glow discharge - optical emission detection. *Spectrochim. Acta Part B* **2001**, 56, 113-122.
22. P. Smichowski, Y. Madrid ja C. Camara, Analytical methods for antimony speciation in waters at trace and ultratrace levels. A review. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, 360, 623-629.

23. L.H.J. Lajunen, *Atomispektrometria*. WSOY, Juva, **1986**.
24. A. Erdem ja A.E. Eroğlu, Speciation and preconcentration of inorganic antimony in waters by Duolite GT-73 microcolumn and determination by segmented flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry (SFI-HGAAS). *Talanta* **2005**, 68(1), 86-92.
25. H. Matusiewicz ja R.E. Sturgeon, Review. Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace. *Spectrochim. Acta Part B* **1996**, 51, 377-397.
26. C.D. Freschi, G.P.G. Freschi, J.A.G. Neto, J.A. Nobrega, P.V. Oliveira, Arsenic as internal standard to correct for interferences in the determination of antimony by hydride generation in situ trapping graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **2005**, 60, 759-763.
27. N.V. Semenova, L.O. Leal, R. Forteza ja V. Cerd, Antimony determination and speciation by multisyringe flow injection analysis with hydride generation-atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta* **2005**, 530, 113-120.
28. A. Guy, P. Jones ja S.J. Hill, Identification and chromatographic separation of antimony species with α -hydroxy acids. *Analyst* **1998**, 123, 1513-1518.
29. M. Potin-Gautier, F. Pannier, W. Quiroz, H. Pinochet and I. de Gregori, Antimony speciation analysis in sediment reference materials using high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry *Anal. Chim. Acta* **2005**, 553, 214-222.
30. T. Deng, Y. Chen ja N. Belzile, Antimony speciation at ultra trace levels using hydride generation atomic fluorescence spectrometry and 8-hydroxyquinoline as an efficient masking agent. *Anal. Chim. Acta* **2001**, 432(2), 293-302.
31. P. Niedzielski ja M. Siepak, Determination of Sb(III) and Sb(V) in Water Samples by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry with In-Situ Trapping in a Graphite Tube. *Anal. Lett.* **2003**, 35(5), 971-986.
32. G. Hall ja J. Pelchat, Analysis of Geological Materials for Bismuth, Antimony, Selenium and Tellurium by Continuous Flow Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Part 2. Methodology and Results. *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 103-106.

33. W. Zhang, W. Gan ja X. Lin, Development of a new electrochemical hydride generator with tungsten wire cathode for the determination of As and Sb by atomic fluorescence spectrometry. *Talanta* **2006**, 68(4), 1316-1321.
34. R. Miravet, J.F. Lopez-Sánchez ja R. Rubio, Comparison of pre-reducing agents for antimony determination by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2004**, 511, 295-302.
35. A. D'Ulivo, L. Lampugnani, D. Faraci, D.L. Tsalev, R. Zamboni, Elimination of hydrofluoric acid interference in the determination of antimony by the hydride generation technique. *Talanta* **1998**, 45, 801-806.
36. A.D. Hewitt, J.H. Cragin, Comment on "Acid digestion for Sediments, Sludges, Soils, and Solid Wastes". A Proposed Alternative to EPA SW 846 Method 3050. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 985-986.
37. J. Lintschinger, B. Michalke, S. Schulte-Hostede ja P. Schramel, Studies on speciation of antimony in soil contaminated by industrial activity. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1998**, 731, 11-23.
38. S. Garbos, E. Bulska, A. Hulanicki, Z. Fijałek ja K. Sołtyk, Determination of total antimony and antimony (V) by inductively coupled plasma mass spectrometry after selective separation of antimony (III) by solvent extraction with *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine. *Spectrochim. Acta Part B* **2000**, 55, 795-802.
39. P. Vinas, I. Lopez-Garcia, B. Merino-Merono ja M. Hernandez-Cordoba, Liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry hybridation for antimony speciation in environmental samples. *Talanta* **2005**, 68, 1401-1405.
40. Nina Ulrich, Speciation of antimony(III), antimony(V) and trimethylstiboxide by ion chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometric and mass spectrometric detection. *Anal. Chim. Acta* **1998**, 359, 245-254.
41. B. Fairman ja T. Catterick, Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in aqueous matrices by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 863-866.
42. E. C. Lima, J. L. Brasil ja A. dos Santos, Determination of antimony in environmental samples by ETAAS using different permanent modifiers. *Microchim. Acta* **2004**, 146(1), 21-29.

43. C. Bosch Ojeda, F. Sanchez Rojas, J. M. Cano Pavon ja L. Terrer Martin, Use of 1,5-bis(di-2-pyridyl)methylene thiocarbohydrazide immobilized on silica gel for automated preconcentration and selective determination of antimony(III) by flow-injection electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 2005, 382, 513–518.
44. O. Domniguez Renedoa ja M.J. Arcos Martinez, Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes. *Anal. Chim. Acta* **2007**, 589, 255–260.
45. Z. Fan, Determination of antimony(III) and total antimony by single-drop microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 2007, 585, 300–304.
46. 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.
47. Y. Li, B. Hu ja Z. Jiang, On-line cloud point extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the speciation of inorganic antimony in environmental and biological samples. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 576, 207-214.
48. J. Gal, A.S. Hursthouse ja S. Cuthbert, Chemical availability of arsenic and antimony in industrial soils. *J. Environ. Chem. Lett.* Springer. **2006**, 3(4), 149-153.
49. M. Takaoka, S. Fukutani, T. Yamamoto, M. Horiuchi, N. Satta, N. Takeda, K. Oshita, M. Yoneda, S. Morisawa ja T. Tanaka, Determination of Chemical Form of Antimony in Contaminated Soil around a Smelter Using X-ray Absorption Fine Structure. *Anal. Sciences* **2005**, 21, 769-773.
50. I. Lopez-Garcia, M. Sanchez-Merlos ja M. Hernandez-C6rdoba, Arsenic and antimony determination in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling. *Spectrochim. Acta Part B* **1997**, 52, 437-443.
51. S. Gaudino, C. Galas, M. Belli, S. Barbizzi, P. de Zorzi, R. Jacimovic, Z. Jeran, A. Pati ja U. Sansone, The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurements results. *Accred. Qual. Assur.* **2007**, 12, 84-93.

52. S.B. Adeloju ja T.M. Young, Anodic stripping potentiometric determination of antimony in environmental materials. *Anal. Chim. Acta* **1995**, 302(2-3), 20, 225-232.
53. R. Miravet, J.F. López-Sánchez and R. Rubioa, Leachability and analytical speciation of antimony in coal fly ash. *Anal. Chim. Acta* **2006**, 576(2), 200-206.
54. M. Krachler, M. Burow ja H. Emons, Optimized procedure for the determination of antimony in lipid-rich environmental matrices by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analyst* **1999**, 124, 923-926.