

Dominika Jędryczko, Paweł Pohl, Maja Welna

STRIPPINGOWE METODY ELEKTROANALITYCZNE W ANALIZIE SPECJACYJNEJ ARSENU ORAZ ANTYMONU W PRÓBKACH WODY, ŻYWNOSCI I LEKÓW

Wydziałowy Zakład Chemii Analitycznej
Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej
Kierownik: prof. dr hab. inż. *W. Żernicki*

Hasła kluczowe: specjacja, arsen, antymon, próbki żywności, stripping woltamperometryczny, stripping chronopotencjometryczny.

Key words: speciation, arsenic, antimony, food samples, stripping voltammetry, stripping chronopotentiometry.

Formy fizykochemiczne, w których występuje dany pierwiastek, wpływają na jego właściwości biogeochemiczne oraz toksykologiczne. Specjacja pierwiastka może wynikać z jego postaci izotopowej, stopnia utlenienia, a także formy występowania, np. wolnych jonów, prostych związków nieorganicznych lub kompleksów z ligandami organicznymi. Analiza specjacyjna jest bardzo ważnym źródłem informacji o toksyczności i aktywności pierwiastków śladowych (1).

Występowanie As i Sb

Arsen jest pierwiastkiem o szczególnie wysokim stopniu bioakumulacji w roślinach oraz tkankach zwierzęcych. Biodostępność i toksyczność tego pierwiastka zależą od jego formy specjacyjnej. Arseniany(III) są w przybliżeniu sześćdziesiąt razy bardziej toksyczne od arsenianów(V). Obie te formy nieorganiczne są dominującymi spośród innych związków As w wodach naturalnych. Natomiast organiczne związki As są około stukrotnie mniej niebezpieczne niż połączenia nieorganiczne (2, 3). Kwas monometyloarsenowy (MMA) oraz dimetyloarsenowy (DMA) znajdują się głównie w próbkach biologicznych. Nietoksyczne arsenobetaina (AsB) oraz arsenocholina (AsC) mają tendencję do kumulowania się w owocach morza. Gromadzenie się związków As w ekosystemie wynika z działalności człowieka a także naturalnych procesów geochemicznych. Pierwiastek ten w znacznej ilości znajduje się w skorupie ziemskiej. W krajach takich jak Argentyna, Bangladesz, Kanada, Chile, Chiny, Węgry, Indie, Japonia, Meksyk, Polska, Tajwan i USA istnieje zagrożenie skażenia wód gruntowych w wyniku erozji i ługowania As z rud zawierających jego minerały.

Obecność Sb w środowisku związana jest z jego powszechnym zastosowaniem w mikroelektronice oraz przemyśle, m.in. do produkcji szkła, materiałów ognioopornych, baterii. Ponadto pierwiastek ten wykorzystywany jest jako katalizator do produkcji folii z politereftalanu etylenu (PET). Niektóre produkty żywnościowe

mogą zostać zanieczyszczone antymonem poprzez kontakt z pojemnikami wykonanymi z tego tworzywa sztucznego (4). Stężenie Sb w wodach naturalnych waha się w zakresie od kilku ng/dm³ do kilku µg/dm³ i jest zależne od lokalizacji oraz stopnia uprzemysłowienia terenu. W środowisku pierwiastek ten występuje głównie w postaci nieorganicznej na +3 oraz +5 stopniu utlenienia, tj. Sb(III) oraz Sb(V). Sb(III) ma ok. 10 krotnie silniejsze właściwości toksyczne od Sb(V) (5).

Powszechne występowanie obu pierwiastków w środowisku oraz szczególna toksyczność ich form nieorganicznych przyczyniły się do rozwoju metod analitycznych umożliwiających badanie ich specjacji w próbkach środowiskowych, żywnościowych, biologicznych oraz przemysłowych (6).

Metody oznaczania As i Sb

Aby dana metoda analityczna mogła być użyta do badania specjacji, formy specjacyjne pierwiastka nie mogą ulegać wzajemnej konwersji na żadnym z jej etapów, tzn. podczas przechowywania próbek, w czasie ich przygotowania oraz rozdzielania określoną metodą (7). Do oznaczania całkowitych zawartości As i Sb, a także ich form specjacyjnych często wykorzystuje się metody spektroskopowe i elektrochemiczne. Powszechne zastosowanie znajduje spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS), czy spektrometria mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-MS) połączone z technikami separacyjnymi, takimi jak wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) lub chromatografię gazową (GC) (8, 9). Spośród technik elektroanalitycznych najważniejszą rolę odgrywa voltamperometria strippingowa (SV). Metoda ta odznacza się wysoką czułością oraz niskimi granicami oznaczalności, porównywalnymi do tych, uzyskiwanych za pomocą technik spektroskopowych. Przygotowanie próbek do pomiaru jest jednak znacznie prostsze, ponieważ nie wymaga dodatkowego rozdzielania nieorganicznych form specjacyjnych As i Sb. Wynika to z wysokiej selektywności metody SV wobec form As(III) oraz Sb(III) (10).

W pracy przedstawiono przegląd literaturowy dotyczący technik strippingowych w analizie specjacyjnej As oraz Sb w próbkach wód, żywności i leków pod kątem zastosowanego trybu zateżenia, rodzaju użytej elektrody, warunków pracy aparatu, środowiska reakcji, użytych odczynników, substancji przeszkadzających w oznaczeniu oraz uzyskanych granic wykrywalności.

Stripping voltamperometryczny (SV) i chronopotencjometryczny (SCP)

Pomiar stężenia analitów w technikach strippingowych jest dwuetapowy. W pierwszym etapie następuje ich zateżenie. Na powierzchni elektrody pracującej osadza się oznaczany pierwiastek (depolaryzator) na drodze elektrolizy (anodowa voltamperometria strippingowa, ASV), adsorpcji (adsorpcyjna voltamperometria strippingowa, AdSV) lub reakcji elektrodowej prowadzącej do utworzenia trudno rozpuszczalnego związku tego pierwiastka (katodowa voltamperometria strippingowa, CSV). W drugim etapie, w wyniku przyłożenia odpowiedniego potencjału ujemnego do elektrody pracującej, nagromadzony depolaryzator ulega utlenieniu lub redukcji, tzw. strippingowi. Na przykładzie As, w tab. I. przedstawione zostały reakcje będące podstawą jego oznaczenia w zależności od zastosowanej techniki strippingowej.

Tabela I. Reakcje zachodzące w układzie pomiarowym podczas analizy strippingowej formy As(III)

Table I. The reactions taking place in the measuring system during the stripping analysis of As(III) forms

Technika strippingowa		Reakcje	Reakcje w etapie zatężania (1) i strippingu (2)
ASV			1) $As^{+3} + 3e^- \rightarrow As^0$ 2) $As^0 \rightarrow As^{+3} + 3e^-$
CSV	dodatek Cu(II) (15, 17, 19, 20)		1) $2As^{+3} + 3Cu(Hg) + 6e^- \rightarrow Cu_3As_2 + 3Hg$ 2) $Cu_3As_2 + 12H^+ + 3Hg + 12e^- \rightarrow 2AsH_3 + 3H_2 + 3Cu(Hg)$
			1) $As^{+3} + 3Cu(Hg) + 3e^- \rightarrow Cu_3As + 3Hg$ 2) $Cu_3As + 5H^+ + 3Hg + 5e^- \rightarrow AsH_3 + H_2 + 3Cu(Hg)$
	dodatek Se(IV) (17)		1) $2As^{+3} + 3HgSe + 6e^- \rightarrow As_2Se_3 + 3Hg$ 2) $As_2Se_3 + 12e^- + 12H^+ \rightarrow 2AsH_3 + 3H_2Se$

W metodach SV rejestrowany sygnał analityczny jest zapisem zmieniającego się potencjału elektrody pracującej w funkcji natężenia prądu. W metodach SCP mierzony jest potencjał elektrody w czasie. W metodzie stałoprądowej (CC) SCP zmiana potencjału elektrody pracującej wywoływana jest przepływem przez układ pomiarowy prądu o stałym natężeniu o wartości od kilkudziesięciu do kilkuset μA . W oparciu o otrzymaną krzywą chronopotencjometryczną dokonuje się interpretacji jakościowej i ilościowej analizowanych próbek. Rodzaj substancji ulegającej reakcji elektrodowej związany jest z położeniem pików na osi potencjałów. Wielkość potencjału pików jest wartością charakterystyczną dla poszczególnych substancji. Natomiast czas utrzymywania się stałego potencjału jest proporcjonalny do stężenia analitu. W analizie strippingowej stosowane są również inne techniki detekcji, takie jak: katodowy/anodowy stripping woltamperometryczny zmiennoprądowy (DP) lub z falą prostokątną (SW) (11, 12).

W metodach strippingowych osiągane są bardzo niskie granice wykrywalności, co wynika z faktu, że zatężenie analitu (elektroaktywnej formy) następuje na powierzchni lub w objętości elektrody, która jest niewielka w stosunku do objętości roztworu. Do innych zalet analizy strippingowej należy również:

- wysoka wydajność zatężania (dzięki zastosowaniu systemu przepływowego oraz odpowiedniej komórki pomiarowej),
- wysoki poziom automatyzacji (możliwa jest kontrola całej procedury analitycznej, złożonej z wielu kroków, takich jak: przygotowanie elektrody pracującej, zatężanie analitu, rejestracja sygnału, czyszczenie elektrody),
- skrócenie czasu analizy,
- łatwość optymalizacji parametrów pomiarowych,
- wysoka precyzja i dokładność pomiarów,
- niskie zużycie próbki i odczynników (11, 13).

Analiza specyjacyjna As

Metody specyjacyjne znajdują zastosowanie głównie w analizie różnego rodzaju wód, tj. wodociągowej, mineralnej i źródlanej (14–19). Znacznie mniej prac dotyczy stałych próbek żywnościowych o bogatej matrycy organicznej (20, 21) (tab. II).

Tabela II. Strippingowe metody elektroanalityczne w analizie specyficjnej As
 Tabela II. Electroanalytical stripping methods for speciation analysis of As

Matryca	Technika	Elektroda / elektrolit	Warunki	Pre-redukcja	Interferencje	Gw, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Uwagi	Pub.
Próbki wody								
Wodociągowa, mineralna	CSA tryb przepływowy	E53 / NaCl + HCl	$E_{\text{dep}} = -3,0 \text{ mA}$ $E_i = -400 \text{ mV}$ $E_r = 800 \text{ mV}$ $I_{1/2} = 200 \text{ mA}$	$\text{N}_2\text{H}_4 \times 2\text{HCl}$	Bi, Cu, Pb, Sb	0,15	Metoda odniesienia: HG-AAS	(14)
Źródłana, mineralna	SW-CSV	HMDE / HCl + Cu(II)	$E_i = -400 \text{ mV}$ $E_r = -1000 \text{ mV}$ $E_{1/2} = -660 \text{ mV}$ $t_{\text{dep}} = 270 \text{ s}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Bi(III), Cd, Fe(III), NO_2^- , NO_3^- , S^{2-} , Se(IV), Sb(III), Sn(IV), Zn	0,06 As(III) 0,7 As(III+V)	Metoda odniesienia: HG-ICP-OES	(15)
Pitna	ASV	Wirująca Au lub Pt / HCl	$E_{\text{dep}} = -200 \text{ mV}$ $E_{\text{dep}} = -1600 \text{ mV}$ $E_i = -100 \text{ mV}$ $E_r = 550 \text{ mV}$ $E_{1/2} \approx 100 \text{ mV}$ $t_{\text{dep}} = 80 \text{ s}$	utleniacz: KMnO_4	Bi(II), Hg(II), Pb, Zn	0,2	Oznaczana forma: As(V); As(III) utleniany do As(V)	(16)
Gruntowa, wodociągowa	DP-CSV	HMDE / HCl + Cu(II) + Se(IV)	$E_{\text{dep}} = -440 \text{ mV}$ $E_i = -400 \text{ mV}$ $E_r = -900 \text{ mV}$ $E_{1/2} = -680 \text{ mV}$ $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$	L-cysteina As organiczny: mineralizacja UV z dodatkiem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Ca(II), Cd(II), Cr(III), Fe(II), Mg(II), Mn(II), Zn(II)	0,3	Metody odniesienia: ICP-MS i GF-AAS	(17)
Mineralna, wodociągowa	ASV	Au/ HCl	$E_{\text{dep}} = -1000 \text{ mV}$ $E_i = -600 \text{ mV}$ $E_r = -600 \text{ mV}$ $t_{\text{dep}} = 30 \text{ s}$	As(III+V) pH = 1	Cd, Cu, Ni, Sb(III), Sb(V), MMA, DMA	0,015 As(III) 0,023 As(III+V)	-	(18)
Wodociągowa	LS-ASV	HMDE, MFGCE / HCl + AACD	$E_{\text{dep}} = -350 \text{ mV}$ $E_i = -200 \text{ mV}$ $E_r = 0 \text{ V}$ $E_{1/2} = -50 \text{ mV}$ $t_{\text{dep}} = 30 \text{ s}$	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{HCl}$	Cu(II), Bi(III), Sn(II)	0,3	-	(19)

Żywność i próbki biologiczne								
Liście tytoniu	DP-CSV	HMDE / HCl + H ₂ SO ₄ + Cu(II)	E _{dep} = -450 mV E _i = -450 mV E _f = -900 mV E _{1/2} = -680 mV t _{dep} = 120 s	Mineralizacja mikrofalowa w HNO ₃ + HClO ₄ ; KI + kwas askorbinowy + HCl	Se, Sb	12 ng/g	As całkowity jako As(III)	(20)
Cukier buraczany	DP-CSV	HMDE / HCl + Cu(II)	E _{dep} = -400 mV E _i = -400 mV E _f = -900 mV E _{1/2} = -780 mV t _{dep} = 60 s	N ₂ H ₄ × H ₂ SO ₄	Sacharoza	2 ng/g	As całkowity jako As(III)	(21)

Objaśnienia: **CSA** – kulometria strippingowa, **SW-CSV** – katodowa voltamperometria strippingowa z fają prostokątną, **ASV** – anodowa voltamperometria strippingowa, **LS-ASV** – anodowa voltamperometria strippingowa z liniowo zmieniającym się potencjałem, **DP-CSV** – katodowa voltamperometria strippingowa zmiennoprądowa, **E53** – połączona porowata elektroda węgla, **HMDE** – wisząca kroplowa elektroda rtęciowa, **MFGCE** – rtęciowa elektroda błonkowa na podłożu z węgla szklanego, **AACD** – 2-amino-1-cyklo-penteno-1-ditioksylan amonu, **E_{dep}** – potencjał osadzania, **E_i** – potencjał początkowy skanowania, **E_f** – potencjał końcowy skanowania, **E_{1/2}** – potencjał połowkowy piklu, **t_{dep}** – czas osadzania, **Gw** – granica wykrywalności, **HG-AAS** – atomowa spektrometria absorpcyjna z generatorem lotnych wodorzków, **GF-AAS** – spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym, **HG-ICP-OES** – optyczna spektrometria emisyjna z plazmą sprężoną indukcyjnie i generatorem lotnych wodorzków, **ICP-MS** – spektrometria mas z plazmą sprężoną indukcyjnie

Jedyną elektroaktywną formą arsenu są jony arsenianowe(III), tj. As(III). Jony arsenianowe(V) są oznaczane po wstępnej redukcji do As(III) za pomocą odpowiednich odczynników, tj. $N_2H_4 \times 2HCl$ (14), $Na_2S_2O_3$ (15), L-cysteina (17), Na_2SO_3 (19), KI (20) lub $N_2H_4 \times H_2SO_4$ (21). Dobór reduktora zależy jest m. in. od warunków, w jakich zachodzi proces przemiany formy As(V) do formy As(III). W układach otwartych istnieje ryzyko wystąpienia strat As, związanych z utworzeniem lotnych związków w wysokiej temperaturze. Stosowanie układów zamkniętych wspomaganych energią mikrofalową pozwala skrócić czas redukcji oraz eliminuje ewentualne straty As. Ilość użytego reduktora jest również ważna, ponieważ jego nadmiar może wywołać w niektórych przypadkach zakłócenia w oznaczeniu, np. zwiększając sygnał tła (14, 16). W metodach CSV konieczne jest zastosowanie dodatkowej substancji umożliwiającej wiązanie analitu na powierzchni elektrody, np. jonów Cu(II) lub Se(IV) (15, 17, 20, 21). Reakcje zachodzące w tego typu układzie pomiarowym przedstawione zostały w tab. I.

He i współpr. (17) zaproponowali metodę oznaczania, obok form nieorganicznych, mniej toksyczne połączenia organiczne As, tj. MMA oraz DMA. Analizowane próbki wody poddawano rozkładowi energią promieniowania UV w obecności $Na_2S_2O_8$, a następnie powstałą formę As(V) redukowano do formy As(III) za pomocą L-cysteiny. Odmienne podejście przedstawił *Salaun* i współpr. (18), oznaczając formę As(V) techniką SW-ASV bezpośrednio, bez konieczności stosowania roztworów redukujących; możliwe jest to w środowisku kwaśnym ($pH < 3$) przy zastosowaniu ujemnego potencjału na etapie osadzania. Arsen całkowity w postaci As(V) został oznaczony również przez *Huang* i *Dasgupta* (16) w układzie z elektrodą Au, po utlenieniu jonów As(III) za pomocą $KMnO_4$. *Ensaifi* i współpr. (19) zaproponowali metodę poprawiającą czułość elektrody względem jonów As(III). W tym przypadku dodatek AACD (2-amino-1-cyklopenteno-1-ditioksyłanu amonu) do analizowanego roztworu powodował modyfikację powierzchni elektrody Hg i stabilizację reakcji redoks As(III).

Procedury analizy stałych próbek żywności metodami strippingowymi opracowano w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych. Nie znalazły one jednak szerszego zastosowania. W tab. II. przedstawiono dwa przykłady analizy próbek pochodzenia roślinnego, których bogatą matrycę organiczną przed oznaczeniem zmineralizowano, a całkowitą zawartość As oznaczono w postaci As(III) (20, 21).

Analiza specjacyjna Sb

Analiza specjacyjna Sb jest stosowana głównie dla ciekłych próbek środowiskowych, tj. woda pitna (22, 23), wody naturalne lub ścieki (24, 25) oraz próbek żywności (26). Od kilku lat najbardziej toksyczne formy Sb oznaczane są również w preparatach farmaceutycznych (27, 28) (tab. III).

Najczęściej stosowaną techniką elektrochemiczną w analizie specjacyjnej Sb jest SV. Procedura analityczna polega na oznaczeniu elektroaktywnej formy Sb(III). Forma Sb(V), jest redukowana do formy Sb(III), za pomocą Na_2SO_3 (24), L-cysteiny (27), KI (29) czy $N_2H_4 \times H_2SO_4$ (30). Zawartość Sb(V) jest obliczana

z różnicy wartości oznaczeń Sb(III) przed i po redukcji (5). W przypadku oznaczeń Sb metodą AdSV jony Sb(III) akumulują się na powierzchni elektrody bezpośrednio (elektrody Hg) lub jako chelaty z ligandami organicznymi, np. czerwonią alizarynową S (ARS) (23), 4-(2-tiazolylazo)-resorcyna (TAR) (24), kwasem chloroanilowym (CA) (25), pirogalolem (28). W kolejnym kroku, w zależności od kierunku polaryzacji elektrody, reakcji ulega analit (redukcja, Ad-CSV) lub ligand (utlenienie/ redukcja, Ad-ASV). Aby zapewnić wysoką czułość, precyzję i selektywność oznaczenia należy bardzo dokładnie zoptymalizować warunki pomiarowe. Proces tworzenia kompleksu oraz jego adsorpcji zależą odpowiednio od właściwości i stężenia liganda oraz roztworu elektrolitu podstawowego, potencjału i czasu zateżania.

Ciekawe rozwiązanie zaproponował Santos i współpr. (22). Skonstruowali oni układ pomiarowy z elektrodą cylindryczną (pokrytą warstwą Au), przez którą przepływa próbka. Zmiana wartości potencjału osadzania oraz odpowiedni dobór stężenia HCl w układzie pozwoliły oznaczyć formę Sb(III) i Sb(V) obok siebie. Modyfikacja parametrów doświadczalnych umożliwiła również rozróżnienie związków kompleksowych Sb(III) i Sb(V) w metodzie Ad-CSV (25). Stosowanie pirogalolu (py) jako środka kompleksującego umożliwia jednocześnie oznaczenie form Sb(III) i Sb(IV) w tych samych warunkach pomiarowych (28). Spowodowane jest to różnicami w szybkościach tworzenia się kompleksów obu form specyjalnych Sb w środowisku silnie kwaśnym. Kompleks $[Sb-py]^{3+}$ tworzy się natychmiast po dodaniu liganda do próbki i adsorbuje na powierzchni elektrody Hg (powstaje zredukowana forma Sb-Hg). Natomiast kompleks $[Sb-py]^{5+}$ powstaje po czasie ok. 30 min. Po zmianie potencjału elektrody pracującej do wartości -200 mV, forma Sb(V) redukuje się do Sb(III).

Santos i współpr. (27) wykorzystali w analizie próbek leków metodę strippingu potencjometrycznego (PSA). W metodzie tej zateżony na elektrodzie analit ulega chemicznemu roztworzeniu, tj. utlenieniu pod wpływem jonów Hg(II) obecnych w roztworze. Próbki stałe oraz pochodzenia naturalnego o złożonej matrycy wymagają jednak mineralizacji. Najczęściej stosuje się mineralizację na mokro w kwasach utleniających lub ich mieszaninach, wspomaganą energią mikrofalową (26, 27) lub promieniowania UV (24).

Podsumowanie

Metody elektroanalityczne, w tym przede wszystkim techniki strippingowe, wykorzystywane są głównie w analizie śladowej i specyjalnej próbek środowiskowych, przemysłowych i żywności. Stanowią one alternatywę dla metod spektroskopowych ze względu na niższe koszty analizy i większą selektywność w oznaczeniach. Mogą one posłużyć także jako metody odniesienia w procesach walidacyjnych. Najważniejszymi zaletami metod strippingowych są niskie granice wykrywalności, rzędu kilku $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, wysoka precyzja oznaczeń, łatwość wykonania analizy związana z automatyzacją procesu pomiarowego oraz szybkość oznaczenia. Jedynie próbki o złożonej matrycy wymagają przygotowania – przeprowadzenia mineralizacji.

Tabela III. Elektroanalityczne metody strippingowe w analizie specyficjnej Sb
 Table III. Electroanalytical stripping methods for speciation analysis of Sb

Matryca	Technika	Elektroda / elektrolit	Warunki	Pre-redukcja	Interferencje	Gw, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Uwagi	Pub.
Próbki wody								
Wodociągowa	DP-ASV (tryb przepływowy ciągły)	Cylindryczna Au/ HCl	$E_{\text{dep}} = 50 \text{ mV Sb(III)}$ $E_{\text{dep}} = -100 \text{ mV Sb(V)}$ $E_{1/2} = 100 \text{ mV Sb(III)}$ $E_{1/2} = 120 \text{ mV Sb(V)}$ $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s}$	-	As(III), Cd(II), Cr(III), Hg(II), Pb(II),	0,19 Sb(III) 0,32 Sb(V)	Metoda odniesienia ICP-MS	(22)
Wodociągowa, butelkowana	Ad-CSV, ASV	HMDE / buforamonomowy pH $\approx 7,5$	$E_1 = -700 \text{ mV}$ $E_{1/2} = -520 \text{ mV}$	Ligand: czerwień alizarynowa S	Al(III), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II)	1,45	Oznaczenie Sb(III), brak etapu zatężania	(23)
Naturalne	Ad-CSV	HMDE / bufor B-R + NaOH pH $\approx 5,0$	$E_{\text{dep}} = -500 \text{ mV}$ $E_1 = -250 \text{ mV}$ $E_{1/2} = -390 \text{ mV}$ $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$	Sączenie, mineralizacja UV w HCl Ligand: (4-(2-tiazolylazo)-re-zorcyna (TAR) reduktor: Na_2SO_3	Al(III), Bi(III), Cu(II), Cr(III), Fe(III), Pb(II), Sn(II), VO_3^- , Zn(II) Maskowanie: EDTA, trietyloamina, NaF	0,049 Sb(III)	-	(24)
Wody naturalne	Ad-CSV	HMDE / HCl	$E_{\text{dep}} = 100 \text{ mV Sb(III)}$ $E_{\text{dep}} = -500 \text{ mV Sb(V)}$ $E_{1/2} = -400 \text{ mV Sb(III)}$ $E_{1/2} = -140 \text{ mV Sb(V)}$ $t_{\text{dep}} = 240 \text{ s Sb(III)}$ $t_{\text{dep}} = 600 \text{ s Sb(V)}$	Ligand: kwaschloroanilowy (CA)	Związki organiczne	0,21 Sb(III) 0,56 Sb(V)	Metoda odniesienia: ICP-MS	(25)
Żywność i próbki farmaceutyczne								
Produkty zbożowe	SW-ASV	HMDE / bufor cytrynianowy pH $\approx 8,7$	$E_{\text{dep}} = -1200 \text{ mV}$ $E_1 = -1200 \text{ mV}$ $E_f = -300 \text{ mV}$ $E_{1/2} = -780 \text{ mV}$ $t_{\text{dep}} = 210 \text{ s}$	Mineralizacja: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$	-	0,018	Metoda odniesienia: HG-AAS	(26)

Preparaty farmaceutyczne	PSA	Wielowarstwowa elektroda węglowa / bufor octanowy pH ≈ 3,6 + Hg(II)	$E_{dep} = -700$ mV $E_i = -700$ mV $E_f = -150$ mV $t_{dep} = 180$ s	Mineralizacja: HCl Reduktor: L-cysteina	Al(III), Cd(II), Fe(III), Mg(II), Zn(II)	6,2	Metoda odniesienia: GF-AAS	(27)
Preparaty farmaceutyczne	Ad-LSV	HMDE / KCl + HCl pH ≈ 1,2	$E_{dep} = -400$ mV $E_i = 0,0$ V $E_f = -500$ mV $E_{1/2} = -200$ mV $t_{dep} = 60$ s	Ligand: pirogalol (py)	As(III), Pb(II), Sn(IV)	1,2 Sb(III) 2,8 Sb(V)	Różnice w szybkościach tworzenia kompleksów	(28)

Objaśnienia: **Ad-CSV** – adsorpcyjna katodowa woltamperometria strippingowa, **SW-ASV** – anodowa woltamperometria strippingowa z falą prostokątną, **SA** – potencjometryczna analiza strippingowa, **Ad-LSV** – adsorpcyjna woltamperometria strippingowa z liniowo zmieniającym się potencjałem, **E_{dep}** – potencjał osadzania, **E_i** – potencjał początkowy skanowania, **E_f** – potencjał końcowy skanowania, **$E_{1/2}$** – potencjał połowikowy piklu, **t_{dep}** – czas osadzania, **Gw** – granica wykrywalności, **ICP-MS** – spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie, **HG-AAS** – atomowa spektrometria absorpcyjna z generatorem lotnych wodorków, **GF-AAS** – spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym

D. Jędryczko, P. Pohl, M. Wełna

ELECTROANALYTICAL STRIPPING METHODS FOR SPECIATION ANALYSIS OF ARSENIC AND ANTIMONY IN SAMPLES OF WATER, FOOD AND PHARMACEUTICALS

PIŚMIENICTWO

1. *Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., Van Leeuwen H.P., Lobinski R.*: Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl. Chem.*, 2000; 72: 1453-1470. – 2. *La Pera L., Di Bella G., Rando R., Dugo G.*: Speciation of inorganic arsenic in coastal seawater from Ionian and Tyrrhenian Seas (Sicily, Italy) using derivative anodic stripping chronopotentiometry. *Environ. Monit. Assess.*, 2008; 145: 119-126. – 3. *Munoz E., Palmero S.*: Speciation of arsenic by potentiometric stripping analysis using gold(III) solution as chemical reoxidant and a wall-jet flow cell. *Electroanal.*, 2004; 16: 1956-1963. – 4. *Toghill K.E., Lu M., Compton R.G.*: Electroanalytical determination of antimony. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011; 6: 3057-3076. – 5. *Zong P., Nagaosa Y.*: Determination of antimony(III) and (V) in natural water by cathodic stripping voltammetry with in-situ plated bismuth film electrode. *Microchim. Acta*, 2009; 166: 139-144. – 6. *Cavicchioni A., La-Scalea M.A., Gutz I.G.R.*: Analysis and speciation of traces of arsenic in environmental, food and industrial samples by Voltammetry: a review. *Electroanal.*, 2004; 16: 697-711. – 7. *Gibbon-Walsh K., Salaün P., van den Berg C.M.G.*: Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 2010; 662: 1-8. – 8. *Miravet R., Hernandez-Nataren E., Sahuquillo A., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F.*: Speciation of antimony in environmental matrices by coupled techniques. *Trends Anal. Chem.*, 2010; 29: 28-39. – 9. *Nakazato T., Tao H., Taniguchi T., Isshiki K.*: Determination of arsenite, arsenate, and monomethylarsonic acid in seawater by ion-exclusion chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using reaction cell and hydride generation techniques. *Talanta*, 2002; 58: 121-132. – 10. *Mays D.E., Hussam A.*: Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment. A review. *Anal. Chim. Acta*, 2009; 646: 6-16.

11. *Economou A.*: Recent developments in on-line electrochemical stripping analysis- An overview of the last 12 years. *Anal. Chim. Acta*, 2010; 683: 38-51. – 12. *Achterberg E.P., Braungardt C.*: Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Anal. Chim. Acta*, 1999; 400: 381-397. – 13. *Tercier M.L., Buffle J., Graziottin F.*: A novel voltammetric in-situ profiling system for continuous real-time monitoring of trace elements in natural waters. *Electroanal.*, 1998; 10: 355-363. – 14. *Jurica L., Manova A., Dzurov J., Beinrohr E., Broekaert J.A.C.*: Calibrationless flow-through stripping coulometric determination of arsenic(III) and total arsenic in contaminated water samples after microwave assisted reduction of arsenic(V). *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000; 366: 260-266. – 15. *Ferreira M.A., Barros A.A.*: Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Anal. Chim. Acta*, 2002; 459: 151-159. – 16. *Huang H., Dasgupta P.K.*: A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water. *Anal. Chim. Acta*, 1999; 380: 27-37. – 17. *He Y., Zheng Y., Locke D.C.*: Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples. *Microchem. J.*, 2007; 85: 265-269. – 18. *Salaun P., Planer-Friedrich B., van den Berg C.M.G.*: Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode. *Anal. Chim. Acta*, 2007; 585: 312-322. – 19. *Ensaifi A.A., Ring A.C., Fritsch I.*: Highly sensitive voltammetric speciation and determination of inorganic arsenic in water and alloy samples using ammonium 2-amino-1-cyclopentene-1-dithiocarboxylate. *Electroanal.*, 2010; 22: 1175-1185. – 20. *Kowalska J., Stryjewska E., Szymański P., Golimowski J.*: Voltammetric determination of arsenic in plant material. *Electroanal.*, 1999; 11: 1301-1304.

21. *Sancho D., Vega M., Debán L., Pardo R., González G.*: Determination of copper and arsenic in refined beet sugar by stripping voltammetry without sample pretreatment. *Analyst*, 1998; 123: 743-747. – 22. *Santos J.R., Lima J.L.F.C., Quinaz M.B., Rodriguez J.A., Barrado E.*: Construction and evaluation of a gold tubular electrode for flow analysis: application to speciation of antimony in water samples. *Electroanal.*, 2007; 19: 723-730. – 23. *Nakiboglu N., Sahin I., Ertaş F.N.*: Adsorptive stripping voltammetric determination of antimony by using alizarin red S. *Anal. Lett.*, 2008; 41: 2621-2633. – 24. *El-Shahawi M.S.*,

Bashammakh A.S., Al-Sibaai A.A., Bahaffi S.O., Al-Gohani E.H.: Chemical speciation of antimony(III and V) in water by adsorptive cathodic stripping voltammetry using the 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol. *Electroanal.*, 2011; 23: 747-754. – 25. *Wagner W., Sander S., Henze G.*: Trace analysis of antimony (III) and antimony (V) by adsorptive stripping voltammetry. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1996; 354: 11-15. – 26. *Melucci D., Locatelli C.*: Sequential voltammetric determination of trace metals in meals. *Microchem. J.*, 2007; 85: 321-328. – 27. *Santos V.S., Santos W.J.R., Kubota L.T., Tarley C.R.*: Speciation of Sb(III) and Sb(V) in meglumineantimoniate pharmaceutical formulations by PSA using carbon nanotube electrode. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2009; 50: 151-157. – 28. *Zarei K., Atabati M., Karami M.*: Mean centering of ratio kinetic profiles for the simultaneous kinetic determination of binary mixtures in electroanalytical methods. *Anal. Chim. Acta*, 2009; 649: 62-67. – 29. *Dugo G., La Pera L., Lo Turco V., Di Bella G.*: Speciation of inorganic arsenic in alimentary and environmental aqueous samples by using derivative anodic stripping chronopotentiometry (dASCP) *Chemosphere*, 2005; 61: 1093-1101. – 30. *Tanguy V., Waeles M., Vandennecke J., Riso R.D.*: Determination of ultra-trace Sb(III) in seawater by stripping chronopotentiometry (SCP) with a mercury film electrode in the presence of copper. *Talanta*, 2010; 81: 614-620.

Adres: 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27