

Zárójelentés az F61699 OTKA projektről

Bár az antimon az arzénhez hasonlóan toxikus elem, mégis kevesebb információ áll róla rendelkezésünkre. Toxicitása erősen függ kémiai formájától, oxidációs állapotától: az Sb(III) formát tartalmazó vegyületek mintegy tízszer mérgezőbbek, mint az Sb(V) oxidációs állapotú vegyületek, míg a szerves antimonvegyületek a legkevésbé toxikusak. Ennek ellenére nagy mennyiségben használja fel az ipar. Természetes körülmények között az antimon a termodinamikailag stabilabb oxidált formában, Sb(V)-ként fordul elő, az ipar ezzel szemben fémantimon –ötvezeteket, Sb₂S₃-ot és Sb₂O₃-ot használ ill. termel. Így az oxidációs állapot az antimon eredetére is utalhat: a természetes eredetű antimon többnyire Sb(V) formájú, ipari szennyezésként általában a hármas forma kerül a környezetbe.

Az F61699 sz. OTKA projektben olyan atomspektrometriás módszereket dolgoztunk ki, melyekkel a különböző antimonformák elválaszthatók és meghatározhatók.

Eljárást dolgoztunk ki a szervetlen antimonformák (Sb(III) és Sb(V)) elválasztására és meghatározására vízoldható gyógyszeralapanyagokban és ásványvizekben. A mintákat iminodiecetsav-etil-cellulózzal (IDAEC) töltött minioszlopon keresztülvezetve csak a hármas oxidációs forma kötődik meg, mely később 2 M HCl-oldattal leoldható. A minták össz-antimontartalmát diamino-dietilamin-cellulózon (DEN-cellulóz) lehet dúsítani, valószínűsítjük, hogy ebben anioncsere is szerepet játszik. A leoldások elemtartalmát grafitkemencés atomabszorpciós (GFAAS) módszerrel határoztuk meg. A kimutatási határ 0,18 µg/dm³ Sb(III)-ra és 0,2 µg/dm³ a teljes antimontartalomra, ami egyes esetekben akár 4ng/g -ot is jelenthet a szilárd minták esetén. Mérhető mennyiségű antimont csak foszfáttartalmú anyagokból találtunk, a kevésbé toxikus +5 oxidációs állapotban. *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 445-449, 2008

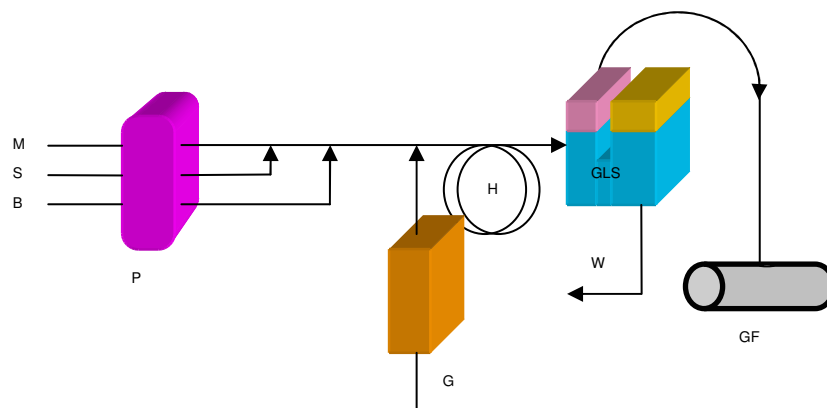
Szervetlen antimonformák szilárd fázisú extrakciós elválasztásának jellemzése

	Kimutatási határ, µg/L	Dúsítási faktor	Megkötés, (±SD,n=5)	%	Zavaró ionok
IDAEC Sb(III)	0,18	25	Sb(III) 80±5 Sb(V) ~5	Cl ⁻	
DEN-cell Sb(III)/(V)	0,25	25	Sb(III) 75±5 Sb(V) 72±5	SO ₄ ²⁻	
Redukció után IDAEC Sb(III)/(V)	0,20	25	Sb(V) 85 ±3	Cl ⁻	

Különböző anionok hatását tanulmányozva megállapítottuk, hogy a szulfátionok már 1 mmol/dm³, a klorid- és nitrát-ionok csak 0,01 mol/dm³ koncentrációban csökkentik a

megkötést. Az össz-Sb-tartalom meghatározásához redukciós eljárást is kidolgoztunk. Az Sb(V) ionok $0,25 \text{ mol/dm}^3$ kénsavas közegben 40 g/dm^3 koncentrációjú jodidion hatására több mint 80%-ban redukálhatók. *7th European Furnace Symposium, St. Petersburg, Russia, Book of Abstracts, p. 45, 2006*

Mivel az antimon egyike azon elemeknek, melyek hidridképzésre hajlamosak, ezt a tulajdonságát fel lehet használni a mátrixelemek többségétől való elkülönítésére. A GFAAS technika igen alkalmas hidridképzés (HG) után a hidridek nagy érzékenységu mennyiségi meghatározására, ugyanis jól definiált körülmények között a grafitcsövön megkötethetők, dúsíthatók. Az antimon hidridfejlesztést követő grafitkemencés meghatározását (HG-GFAAS) optimáltuk a laboratóriumunk műszerállományához, különös tekintettel a reagensek (nátrium-borohidrid, HCl, KI) koncentrációjára. A jel alakja és nagysága szempontjából is a grafitkemence Pt-val való bevonása bizonyult a legkedvezőbbnek, a hidridet $600 \text{ }^\circ\text{C}$ -on kötöttük meg a felületén. A kimutatási határ 30s-es hidridbevezetéssel $0,2 \mu\text{g/dm}^3$ -nek adódott. *Mészáros, Á. Tudományos Diákköri Dolgozat, 2006*



A hidridfejlesztés és a grafitkemencés atomabszorpció kapcsolása (HG-GFAAS)

M: minta, **S:** savág, **B:** borohidridág, **P:** perisztaltikus pumpa, **G:** hajtógáz (N_2), **H:** keverő hurok, **W:** elfolyó oldat, **GLS:** gáz-folyadék szeparátor, **GF:** grafitküvetta (GFAAS)

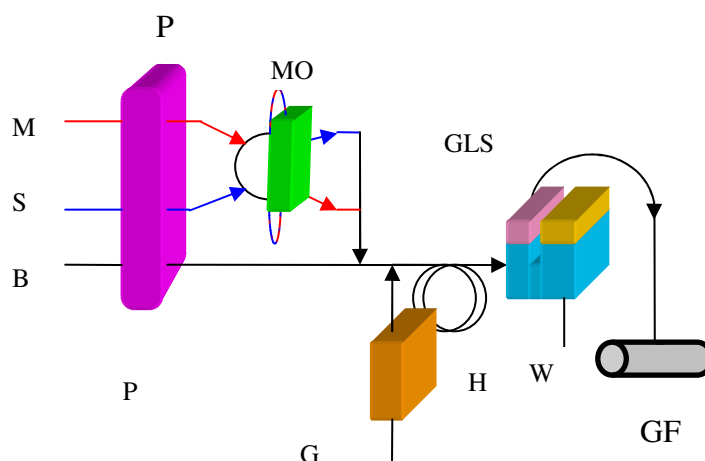
Ismert, hogy az antimon-hidrid megkötése eredményesebb, ha a detektor (GFAAS) atomizáló részét (grafitkemence) permanens nemesfém bevonattal látjuk el. Új lehetőséget találtunk a grafitcső bevonására. A felületre redukált cirkónium és platina kombinációja az antimon atomizálása során nem távozik el a grafitcső teljes élettartama alatt. Így a mérési idő kb. harmadára csökkenthető, mert nem szükséges minden mérés előtt a nemesfém-oldat beszárítása és redukálása. Kidolgoztuk a megfelelő paramétereket a két szerves antimonforma elválasztására a hidridfejlesztés alkalmazásával. Ha nem alkalmazunk

redukálószerrel (KI) és kevésbé savas közegből fejlesztjük a hidridet (5 M HCl helyett csak 1 M), szelektíven csak az Sb(III) alakul át hidriddé. *Mészáros, Á, Szakdolgozat, 2007*

Cellulóz vázra kémiaiailag rögzítettünk tiron funkciós csoportot, melynek Sb(III)-komplexe meglehetősen stabil. A Mannich-reakció körülményeinek változtatásával próbáltuk a reakció határfokát növelni, mely 0,3 mmol/g kapacitású kelátképzőben érte el a maximumát. Igazoltuk a cellulóz vázon kémiaiailag rögzített tiron jelenlétét Fe(III)-komplexeinek színe és reflexiós Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR)-spektruma alapján. Vizsgálata során bebizonyosodott, hogy a hármas oxidációs állapotú antimont tág pH-tartományban csaknem kvantitatíven köti, míg az Sb(V)-ionokat elhanyagolható mértékben. A megkötött ionok 1M HCl-oldattal leoldhatók, 7 cm³ minta felhasználásával a kimutatási határ 0,1 µg/dm³-re szorítható le. *Chemically modified celluloses as antimony-selective microcolumn fillings, ESAS, Weimar, Germany, 2008*

Hasonló módon egy másik kelátképzőt -a szintén stabil komplexet képző pirogallolt- is a cellulóz vázhoz rögzítettünk: a legeredményesebb reakcióban 0,3 mmol/g kapacitású cellulóz képződött, mely szerkezetileg nem azonosított, azonban erős affinitást mutat az antimon mindkét formája iránt. *Dávid B, International Conference of Young Scientists, Psczyna, Poland, 2009*

A szervesetlen Sb-formák elválasztása többnyire az Sb(III) szelektív megkötésén, majd redukció után a teljes Sb-tartalom meghatározásán alapul. Teljesen új, a szakirodalomban nem található megközelítésben kombináltuk a szilárd fázisú extrakciót és a hidridfejlesztést (SPE2).



A szilárdfázisú extrakció és az azt követő hidridfejlesztés (SPE-HG-GFAAS) folyamatábrája
M: minta, MO: cellulóz-oszlop, S: savág, B: borohidridág, P(1,2): perisztaltikus pumpa, G: hajtógáz (N₂), H: keverő hurok, W: elfolyó oldat, GLS: gáz-folyadék szeparátor, GF: grafitküvetta

Az extrakciós folyamat lényege az Sb(III) tiron-cellulóz oszlopon való megkötése, mialatt a minta szűrletben marad, a szorbensen meg nem kötött Sb(V)-ionjait

hidridfejlesztéses módszerrel határozzuk meg. Így párhuzamosan, egyidejűleg mindkét komponenst dúsítjuk: az Sb(III)-ionokat a kelátcsereelő szorbensen, az Sb(V)-ből képződött hidridet pedig a grafitkemencében. Ezt követi a megkötött Sb(III)-nak az oszlopról történő leoldása és hidrides detektálása. Ezzel a módszerrel tehát megvalósítható egy adott szilárd fázisú extrakciós cikluson belül mindkét oxidációs forma külön-külön történő közvetlen meghatározása. Ez azért is újdonság, mert a szakirodalomban az Sb(III) meghatározása után az összantimon-tartalom ismeretében számítják az Sb(V) mennyiségét. *Mészáros Á. Szakdolgozat, 2007, Centenárium Vegyészkonferencia és 50. Spektrokémiai vándorgyűlés, 2007, Sopron, 2007*

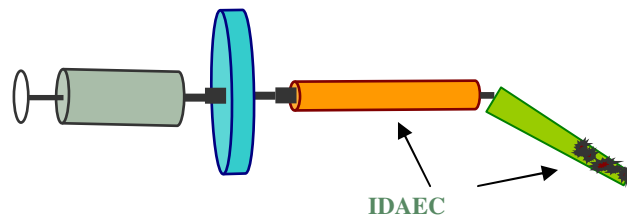
A kifejlesztett HG-GFAAS módszerek összehasonlítása

Sb(III)	HG	SPE1	SPE2
DL/ mg/dm ³	0,15	0,1	0,06
RSD / %	6,2	4,5	4,2
Sb(V)	Számolható	Számolható	SPE2
DL/ mg/dm ³	-	-	0,22
RSD / %	-	-	6,1
Össz Sb	HG	HG	Számolható
DL/mg/dm ³	0,18	0,18	-
RSD / %	5,6	5,6	-

Az új módszer megbízhatóságát ásványvíz- és foszforsav-minták elemzésével, ismert koncentrációjú addíciók visszanyerésével igazoltuk. A foszforsavban jelentős mennyiségű (2 mg/dm³) Sb(III)-t találtunk, azonban a foszforsav-tartalmú üdítőkben csak az Sb(V) formát tudtuk igazolni, egészségügyi határérték alatti koncentrációban. *Combination of solid phase extraction and hydride generation-GFAAS for the direct determination of inorganic antimony species in a single process, ESAS, Weimar, Germany, 2008, J Anal. Atom. Spectr. (közlésre előkészítve), 2009*

Alzheimer-kóros betegek és kontroll személyek agyrészeinek antimontartalmát vizsgáltuk neutronaktivációs analízissel (NAA), illetve feltárást követően ICP-MS-val. A minták oldatbavitelére mikrohullámú és Parr-bombás roncsolást alkalmaztunk. A két technika eredményei jó egyezést mutattak nagyobb (>20 ng/g száraz tömeg) Sb-tartalom esetén. A személyek közötti variabilitás meglehetősen nagy, ennek ellenére egyes agyrészek között különbség mutatható ki. Magasabb Sb-koncentrációt találtunk néhány Alzheimer-kóros agyrészben a kontroll mintákhoz képest. *X. Jubileumi Alzheimer-kór konferencia, Szeged, p.274, 2006)*

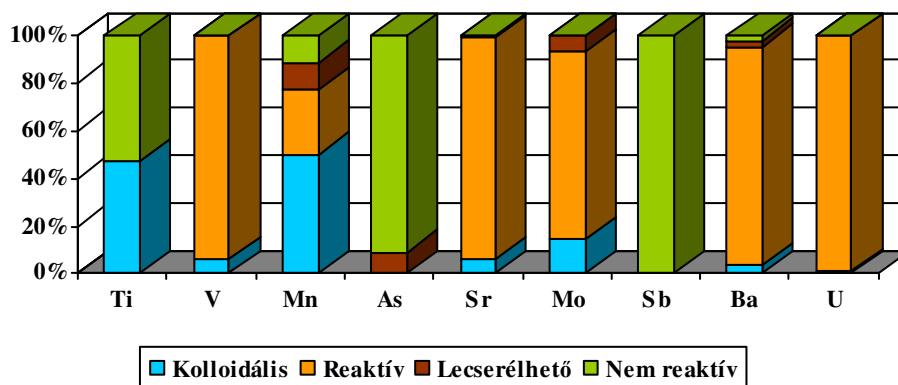
Közismert, hogy tárolás során a mintában az egyensúlyok felborulhatnak, így a speciációs analitika alapproblémája a mintában eredetileg jelenlevő formák megőrzése az elválasztás időpontjáig. Antimonformák esetén ez oxidációs szám-változásban nyilvánulhat meg. Ennek kiküszöbölésére kidolgoztunk egy terepi frakcionálási módszert, amellyel az



egyes fémformákat méretük és reaktivitásuk alapján választjuk el a mintavétel helyszínén. Membránszűrőt alkalmaztunk a kolloid részecskék és azon adszorbeálódó ionok elválasztására. A fémek ionos formáit és labilis komplexeit IDAEC oszlopon kötöttük meg, az inert komplexek esetében a megkötéshez batch technikát alkalmaztunk. A fém-IDAEC stabilitásánál stabilabb komplex formák ill. a kelátot nem képező formák az oldatban maradtak. Az egyes ionok mennyiségét ICP-MS technikával határoztuk meg.

Többek között azt állapítottuk meg, hogy a vizsgált karsztvízben (Sist. Valea Rea, Bihar Mts, Románia) az arzén nagy része és az antimon teljes mennyisége a komplexet nem képező ötös oxidációs formában, egészségügyi határérték alatti koncentrációban van.

Karsztvíz nyomelemeinek terepi megosztása ($\mu\text{g/L}$) és ICP-MS meghatározása



A módszer hatékonyságának ellenőrzésére néhány kísérletnél a dinamikus és/vagy batch megkötési lépést kihagytuk. A különböző elválasztási eljárásokkal a fémformák össz-mennyiségének egyezése bizonyítja a módszer alkalmasságát. Ezt eddig csak mi alkalmaztuk frakcionálási eljárásban.

A módszer megbízhatóságát (szintén elsőként) a frakcionálással egy időben, terepen végzett addíció visszanyerésével igazoltuk. A helyszínen a vízmintába adagolt ismert mennyiségű fémion visszanyerése a vizsgált elemek esetén megfelelő volt. *On-site classification of trace elements in karstic groundwater, ESAS, Weimar, Germany, 2008, Anal Bioanal Chem (közlésre benyújtva), 2009*

A nyomelemek kelátképző szorbensen történő szilárdfázisú extrakciójának optimalizálására új megközelítést javasoltunk. A fém és kelátképző közötti stabilitási állandó meghatározása, ennek alapján a megfelelő körülmények között a specieszeloslási görbék megalkotása lerövidíti a kísérleti munkát, és segít optimalizálni nemcsak a pH-t, de egyéb körülményeket is, mint pl. a megfelelő funkciós csoport ill. leoldószer kiválasztását, a hígítás mértékét, az álcázószerek és pufferek minőségét és mennyiségét, a mátrixelemek határértékét vagy a kalibráló oldatok összetételét. *New process for optimisation of solid phase extraction on chelating exchanger, ESAS, Weimar, Germany, 2008; Analytica Chimica Acta (közlésre benyújtva), 2009*

Ezt a módszert alkalmaztuk ólom-ionok szilárd fázisú extrakciójának optimalizálására kelátképző cellulózon. A komplexképző tulajdonságú gyógyszeralapanyagok hatása megfelelő pontossággal megjósolható volt a fenti séma, illetve a specieszeloslási görbék alkalmazásával. *Microchemical Journal, 85: 149-156, 2007*

Az autók fékbetétjeiben az azbesztet antimon(III)-szulfiddal helyettesítik, amely fékezéskor porlódik, oxidálódhat és az aeroszol összetevőjeként a levegőbe kerülhet. Ezért a forgalmas városi csomópontok közelében megnőtt a nem természetes eredetű antimonkoncentráció. Megállapítottuk, hogy az Sb_2S_3 oxidációja során a toxikusabb antimon(III)-oxid mellett antimon(III, V)-oxid is keletkezhet, és e formák különböző oldhatósága (pl. a tüdőben) különböző mértékű veszélyt jelent. Elválasztásukhoz szisztematikusan vizsgáltuk a tiszta antimonvegyületek (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 és Sb_2S_3) oldódását különböző minőségi összetételű és koncentrációjú kioldóközegekben, az oldott antimon(III) mennyiségét időről időre bromatometriás titrálással határozva meg. Az oldhatósági vizsgálatokból azt a következtetést vontuk le, hogy csak az Sb_2O_3 oldható borkősav- vagy citromsav-oldatban, továbbá mind az Sb_2O_3 , mind az Sb_2S_3 oldódik 6 mol/dm^3 töménységű sósavban, ellentétben az Sb_2O_4 -dal. *Neuróhr K Tudományos Diákköri Dolgozat, 2008*

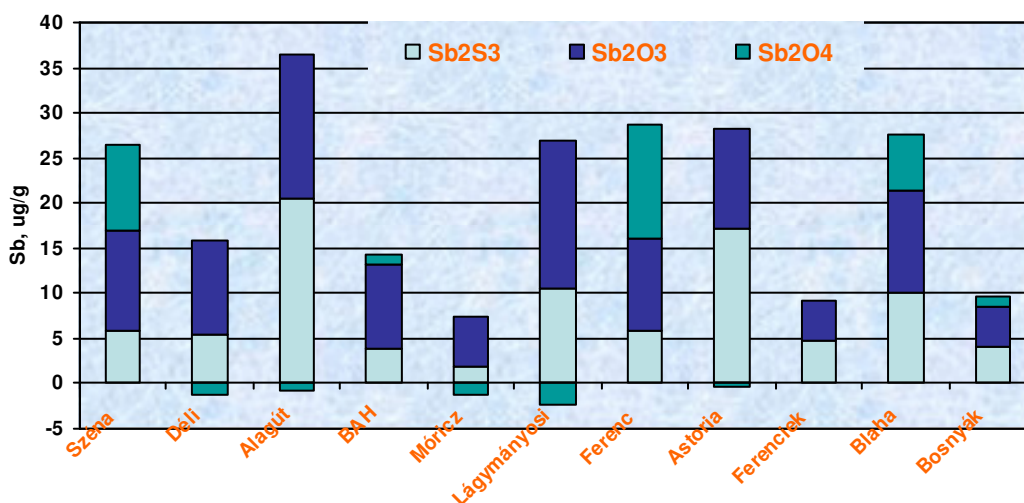
A következő lépésben azt vizsgáltuk, hogy az oldhatósági vizsgálatoknál nyert tapasztalatok érvényesek-e természetes mátrix nyomnyi mennyiségű antimonszennyezésének kioldására. Mivel nincs a kereskedelmi forgalomban olyan hitelesített szilárd minta, amely az egyes antimonvegyületekre is hitelesítve lenne, ezért a szelektivitási vizsgálatokhoz adott antimonspecieszeket ismert mennyiségben tartalmazó talajmintákat állítottunk elő, de

bebizonyosodott, hogy idővel ez a mátrix oxidálja a szulfid komponenst. *Selective leaching of different antimony forms from flying dust, ESAS, Weimar, Germany, 2008*

Ezért létrehoztunk aktív szén mátrixú házi etalonokat is. Kioldási kísérletekkel megállapítottuk, hogy $0,5 \text{ mol/dm}^3$ citromsavoldattal négy óra alatt az Sb_2O_3 szelektíven kioldható, elválasztható a másik két vegyülettől akár nyomnyi mennyiségben is. Másrészt 6 mol/dm^3 sósavoldattal mind az Sb_2O_3 , mind az Sb_2S_3 kvantitatíve kioldható. A kioldások antimontartalmát GFAAS módszerrel határoztuk meg, ahol a magas szervesanyag-tartalom miatt egy további bontási lépést kellett létrehozni. *CSI XXXVI, Budapest, OL-82, 2009, Spectrochimica Acta Part B (közlésre előkészítve), 2009*

Budapest tíz forgalmasabb csomópontján, valamint Magyarország különböző nagyságú városaiból (Szombathely, Győr, Veszprém és Szentgotthárd) gyűjtöttünk ülepedő por mintát. A minták nagy részében az antimon Sb_2O_3 - és Sb_2S_3 -ként van jelen (azonos nagyságrendben), az Sb_2O_4 -tartalom az esetek többségében elhanyagolható mennyiségű. *Neuróhr K, Szakdolgozat, 2009, Traffic related antimony compounds in settled dust of Budapest, CSI XXXVI, Budapest, PM-20, 2009*

A közlekedési eredetű antimonvegyületek mennyisége a vizsgált ülepedő por mintákban



A munkákban összesen hat tudományos diákkörös hallgató, (akik közül kettő a szakdolgozat megírásáig is eljutott már) és egy középiskolás ifjú kutató vett részt.

Az eredményeket nagy impakt faktorú folyóiratokban kívánjuk megjelentetni. Ezeknél az angol nyelv magas fokú ismerete szükséges. A tartalmi minőséggel nem volt probléma, érdemi tartalmi kifogást sosem emeltek, így reméljük, hogy a nyelvi javítások után a közlemények elfogadásra kerülnek. Ezért kérjük, hogy a jelentésben foglaltak alapján

született minősítést az OTKA kiegészítő eljárásban később módosítsa, figyelembe véve a később megjelent közleményeket.