

**Praxisrelevante Sorptions- und Leachinguntersuchungen  
von Arsen- und Antimonspezies zur Optimierung  
einer Wasseraufbereitungstechnologie  
basierend auf Eisenmineralphasen**

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades  
DOCTOR RERUM NATURALIUM  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt der Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie, Physik und Mathematik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
von Herrn Diplom-Chemiker

**Falko Kolbe**  
geboren am 29.04.1983 in Blankenburg

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Lorenz (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Gutachter: Prof. Dr. M. Otto (TU Freiberg)

Tag der öffentlichen Verteidigung: 29.05.2013

## **Danksagung**

Allen voran möchte ich mich bei Frau Dr. Daus für die Bereitstellung des interessanten Themas, die zahlreichen, anregenden Diskussionen sowie die wertvollen Ratschläge, insbesondere für Publikationen, bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Lorenz bedanke ich mich für die universitäre Betreuung, die fachlichen Diskussionen und die Bereitstellung aller thematischen Freiheiten.

Bei Herrn Prof. Dr. M. Otto bedanke ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Dr. Wennrich und dem gesamten Team der analytischen Chemie des Helmholtz Zentrums für Umweltforschung, UFZ, Leipzig für die fachlichen Hinweise und die Unterstützung.

Herrn Dr. Sorkau danke ich für die vielen statistischen und analytischen Tipps, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Allen Projektpartnern danke ich für die gute Zusammenarbeit, inklusive dem Austausch von Material und Daten.

Allen Mitarbeitern der beiden Arbeitsgruppen Grundwassersanierung (Helmholtz Zentrum für Umweltforschung, UFZ) und Umweltchemie (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die stetige Hilfsbereitschaft und die vielen schönen Stunden im Labor und Büro.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung des Projekts „MICROACTIV“ (Förderkennzeichen: 03G0710E) bedanken, ohne die die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Danken möchte ich meinen Freunden, die mich auch durch schwierige Phasen der Promotionszeit begleitet haben und mir dadurch neuen Tatendrang verschafft haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin Katrin für die moralische Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen.

**Inhaltsverzeichnis**

Vorwort.....	II
Abkürzungsverzeichnis.....	III
1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Stoffspezifische Grundlagen.....	5
3. Sorption von Arsen- und Antimonspezies an Eisenhydroxiden.....	7
4. Leaching beladener Adsorber.....	20
5. Analytische Bestimmung von Antimonspezies mittels HPLC-ICP/MS und ESI-MS.....	30
6. Originalarbeiten.....	42
6.1. Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite.....	42
6.2. Remobilization of pentavalent antimony and vanadium from a granular iron hydroxide material – A comparative study of different leaching systems.....	49
6.3. Analytical investigations of antimony-EDTA complexes and their use in speciation analysis.....	55
7. Zusammenfassung der Dissertation.....	63
8. Summary.....	66
9. Literaturverzeichnis.....	V
10. Abbildungsverzeichnis.....	XII
11. Tabellenverzeichnis.....	XIV
12. Anhang.....	XV
13. Publikationen und Tagungsbeiträge.....	XVI
14. Lebenslauf.....	XVII
15. Eidesstattliche Erklärung.....	XVIII

**Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2008 bis Juni 2012 am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Leipzig in Zusammenarbeit mit dem Fachbereich Lebensmittel- und Umweltchemie des Instituts Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Die vorliegende Dissertation wurde in kumulativer Form angefertigt und basiert auf den folgenden Publikationen:

- I: Kolbe, F., Weiss, H., Morgenstern, P., Wennrich, R., Lorenz, W., Schurk, K., Stanjek, H., Daus, B., 2011. Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science* 357, 460-465.
- II: Kolbe, F., Weiss, H., Wennrich, R., Lorenz, W.G., Daus, B., 2011. Remobilization of pentavalent antimony and vanadium from a granular iron hydroxide material – A comparative study of different leaching systems. *Talanta* 85, 2089-2093.
- III: Kolbe, F., Weiss, H., Wennrich, R., Mattusch, J., Sorkau, E., Lorenz, W.G., Daus, B., 2012. Analytical investigations of antimony-EDTA complexes and their use in speciation analysis. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21, 3453-3458.

Diese Publikationen sind bereits in internationalen Fachzeitschriften erschienen und sind der vorgelegten Arbeit mit Genehmigung der jeweiligen Herausgeber beigelegt. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Zusammenfassung der einzelnen wissenschaftlichen Veröffentlichungen.

**Abkürzungsverzeichnis**

Neben den gemäß der deutschen Rechtschreibung im Duden gebräuchlichen Abkürzungen und den internationalen Einheiten wurden folgende Abkürzungen verwendet:

ANC <sub>24</sub>	Säurenneutralisationskapazität nach 24 h
As(III)	As(OH) <sub>3</sub>
As(V)	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
AES	Atomemissionsspektrometrie
BCR	<i>Community Bureau of Reference</i>
BioFe	mikrobiologisch gebildetes Eisenmineral
BNC <sub>24</sub>	Basenneutralisationskapazität nach 24 h
C	ätzend
c <sub>eq</sub>	Gleichgewichtskonzentration
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMA(V)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsOOH/(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsOO <sup>-</sup>
EC	Extraktionszelle
ESI	Elektrospray Ionisation
EXAFS	<i>extended X-Ray absorption fine structure</i>
GEH	granuliertes Eisenhydroxid (GEH 101 <sup>®</sup> , Fa. GEH Wasserchemie)
GOE	Goethit (Sicotrans Gelb L 1916, Fa. BASF)
HG-AFS	<i>Hydride generation atomic fluorescence spectrometry</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HPLC-ICP/MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit einem induktiv gekoppelten Plasma und massenspektrometrischer Detektion
ICP-AES	Induktiv gekoppeltes Plasma mit Atom-Emissions-Spektrometrie
ICP-MS	Induktiv gekoppeltes Plasma mit massenspektrometrischer Detektion
K <sub>L</sub>	Langmuir Konstante [l mg <sup>-1</sup> ]
KMU	kleine und mittlere Unternehmen
m/z	Masse-Ladungs-Verhältnis
MS	Massenspektrometrie
N	umweltgefährlich
N <sub>2</sub> -BET-Messung	Analyseverfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Stickstoffadsorption; benannt nach Brunauer, Emmett und Teller

NWG	Nachweisgrenze
$\text{pH}_{\text{pzc}}$	Ladungsneutralpunkt bzw. isoelektrischer Punkt
q	Sorptionskapazität [ $\text{mg g}^{-1}$ ], Größe der Langmuir-Isotherme
$q_{\text{max}}$	Maximalbeladung [ $\text{mg g}^{-1}$ ], Größe der Langmuir-Isotherme
RCC	<i>rotating coiled columns</i> , Planetenzentrifuge
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
Sb(III)	$\text{Sb}(\text{OH})_3$
Sb(V)	$[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$
SCM	Oberflächenkomplexierungsmodell
SynA	Synthetisiertes Akaganait ( $\beta\text{-FeOOH}$ )
T	giftig
TCLP	<i>toxicity characteristic leaching procedure</i>
TMA <sub>3</sub> (V)	$(\text{CH}_3)_3\text{As}(\text{OH})_2$
TMSb(V)	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{OH})_2$
Xn	gesundheitsschädlich
XRD	Röntgendiffraktometrie

## 1. Einleitung und Zielsetzung

„Wasser ist keine übliche Handelsware, sondern ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss“, heißt es in der europäischen Wasserrahmenrichtlinie und spiegelt damit die essentielle Bedeutung dieses Moleküls für Mensch und Natur wider (Bliefert, 2002).

Die Gesamtwasservorräte der Erde betragen  $1409 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ , wobei 97 % durch die Weltmeere repräsentiert werden. Aufgrund eines mittleren Salzgehaltes von  $35 \text{ g l}^{-1}$  sind diese aber ohne eine kostenintensive Aufbereitung nicht für den Menschen verfügbar. Bei den nutzbaren Ressourcen handelt es sich neben den bisher unangetasteten Eis der Polarkappen um Grund- und Oberflächenwasser. Der tägliche Bedarf eines erwachsenen Menschen an Trinkwasser beträgt  $35 \text{ g kg}^{-1} \text{ Körpergewicht}$  und führt bei fehlender Versorgung nach 5-6 Tagen zum Tod (Bliefert, 2002).

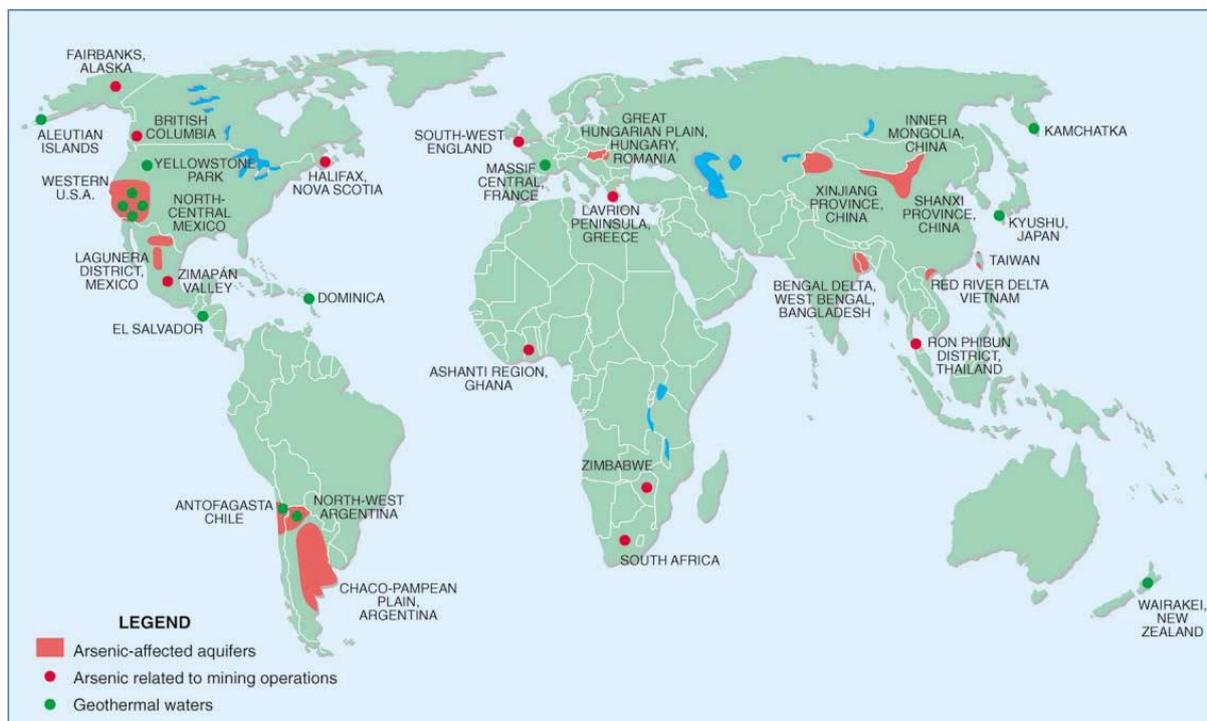
Die Qualität des für den Gebrauch genutzten Wassers wird jedoch nicht ausschließlich durch den vorherrschenden Salzgehalt bestimmt, sondern auch durch mögliche Kontaminationen. In Deutschland wird die Qualität entsprechend der Trinkwasserverordnung von 2011 (TrinkwV, 2011) überprüft und mittels Grenz- und Indikationswerten für chemische und biologische Parameter bewertet. In dieser Verordnung sind ebenfalls die von der Europäischen Union (EU) und der Weltgesundheitsorganisation (WHO) als Kontaminanten höchster Priorität angesehenen Elemente Arsen und Antimon enthalten.

In wässriger Lösung liegen diese Elemente je nach Milieu des Gewässers als Spezies der Oxidationszahl +III als Arsenit bzw. Antimonit oder +V als Arsenat bzw. Antimonat vor. In strikt anaeroben Gewässern, wie sie z.B. auf Deponien oder in anaeroben Grundwasserleitern vorzufinden sind, ist eine Methylierung der jeweiligen Spezies möglich. Die vorhandenen Hydroxylgruppen können durch Methylgruppen zu den jeweiligen mono-, di- und trimethylierten Spezies substituiert werden. Die einzelnen Spezies unterscheiden sich dabei in ihren physiko-chemischen Eigenschaften und ihrer toxikologischen Wirkung.

Die Trinkwasserverordnung betrachtet im Rahmen der Grenzwertfestlegung jedoch nicht die einzelnen Spezies, sondern die Gesamtkonzentrationen der jeweiligen Elemente. Entsprechend des nationalen und europäischen Rechts ist ein Grenzwert für Arsen von  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  und für Antimon von  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  festgesetzt. Diese Angaben gehen mit den Empfehlungen der WHO konform.

Die tatsächlichen Rohwasserkonzentrationen können diese Gehalte regional übersteigen. Es können Metalloidkonzentrationen von bis zu mehreren  $\text{mg l}^{-1}$  vorliegen (As: Smedley et al.,

2002; Sb: Filella et al., 2002). Während es sich bei Antimon meist um eine lokale Ausdehnung der Wasserbelastung handelt (keine Abbildung), ist, wie in Abbildung 1 dargestellt, die Grundwasserbelastung mit Arsen ein globales Problem mit meist geogenen Ursachen. Das belastete Wasser dieser Grundwasserleiter muss, insofern es als Trinkwasserressource verwendet werden soll, aufgereinigt werden. Die Folgen einer Verwendung von arsenbelasteten Grundwasser als Trinkwasser ohne vorherige Aufreinigung sind besonders drastisch in Bangladesh zu beobachten. Es wird geschätzt, dass etwa 35 der 130 Millionen Einwohner Bangladeshs einem erhöhten Gesundheitsrisiko durch arsenbelastetes Trinkwasser ausgesetzt sind (Mudhoo et al, 2011).



**Abb. 1: Arsenbelastete Grundwasserleiter weltweit (Smedley et al., 2002).**

Ein längerfristiger menschlicher Konsum von arsenbelasteten Wasser kann bei günstigem Verlauf zu Hautirritationen, in den schlimmsten Fällen zu einem Versagen von Leber und Niere bis hin zum Tod führen. Ähnliche Langzeiteffekte werden auch bei einer dauerhaften, erhöhten Belastung des Trinkwassers mit Antimon beobachtet.

Eine Wasseraufbereitung von arsen- und antimonbelasteten Wasserressourcen ist daher für die Verwendung als Trinkwasser unabdingbar. Etablierte Techniken für die Metalloidentfernung aus dem Wasser sind: Präzipitation und Koagulation, Ionenaustausch und die Sorption an geeigneten Oxiden bzw. Hydroxiden (DeMarco et al., 2003). Alle drei Verfahren zeichnen sich durch eine hohe Effektivität aus, die jedoch in Abhängigkeit der zu sorbierenden Spezies

variiert. Ein prinzipieller Unterschied liegt ihrer ökonomischen Bewertung und somit in ihren Einsatzbereichen. Als besonders effektiv und kostengünstig, ist die Sorption der Metalloide mittels Eisenmineralen in der Literatur beschrieben (As: Zhang et al., 2008, Sb: (Martinez-Llado et al., 2008)).

Das BMBF/DFG-Verbundprojekt "MICROACTIV" im Rahmen der Ausschreibung „Geotechnologien“ hatte das Ziel die bestehende Wasseraufbereitungstechnologie des Praxispartners GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG für die Arsen- und Antimonfixierung zu optimieren. In das Projekt waren neben dem Praxispartner vier Arbeitsgruppen beteiligt: Prof. Dr. M. Kersten des Geowissenschaftlichen Instituts der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (Verbundprojektleitung), Prof. Dr. A. Kappler vom Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG) der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Prof. Dr. H. Stanjek der Ton- und Grenzflächenmineralogie der RWTH Aachen und Dr. B. Daus des Departments Grundwassersanierung des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung (UFZ). Der Praxispartner stellte das granuliertes Eisenhydroxid, im Folgenden als GEH bezeichnet (kommerzielle Name GEH<sup>®</sup>101), zur Verfügung. Das Teilprojekt des UFZ, das den Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit darstellte, ist in die folgenden drei Teilgebiete unterteilt.

Das verwendete GEH hat eine hohe Sorptionseffizienz bezüglich Arsen. In der Praxis traten vorzeitige Durchbrüche bei den Reinigungsfiltern auf, die schwer zu erklären waren. Es sollte untersucht werden, ob die Spezies einen signifikanten Einfluss auf die Sorption haben. Neben den im Wasser zu erwartenden As(III), As(V) und Sb(V) sollten die methylierten Spezies DMA(V) und TMSb(V) mit in die Untersuchungen einbezogen werden, da Methylierungsprozesse in den Filtern nicht ausgeschlossen werden konnten. Die Hypothese war, dass Unterschiede in der Sorptionseffizienz in Abhängigkeit der vorliegenden Spezies auftreten und Umwandlungsprozesse zwischen den Spezies, insbesondere einer Methylierung, eine Reduzierung dieser Effizienz zur Folge hätte. Außerdem wurde im Labor hergestelltes reines Akaganait (im Folgenden SynA bezeichnet; von Prof. Stanjek (RWTH Aachen) zur Verfügung gestellt) im Vergleich getestet, um für den Praxispartner mögliche Verbesserungen für seinen Eisenadsorber zu diskutieren. Ein dritter Faktor war die Sorption von anderen Oxoanionen, die um gleiche Bindungsplätze des Sorptionsmaterials konkurrieren. Auch diese Einflüsse sollten unter dem Aspekt der Effizienzminderung diskutiert werden.

Vor dem Durchbruch eines Reinigungsfilters bzw. vor der Überschreitung der Metalloidkonzentration des aufbereiteten Wasser über den Grenzwert wird das verwendete GEH aus dem Festbettreaktor mit Wasser heraus gespült und durch neues unbeladenes GEH ersetzt. Je nach Größe des verwendeten Reaktors resultiert daraus eine Entsorgungsmenge an beladenem

GEH von einigen Hundert Kilogramm bis zu mehreren Tonnen. Daher bestand der zweite Schwerpunkt der Arbeit darin, die Beständigkeit von beladenen Eisenhydroxiden unter variierenden umweltrelevanten chemischen Bedingungen durch Leachingexperimente zu untersuchen. Durch diese Experimente sollte eine Abschätzung auf die Remobilisierungsgefahr von As(V) und Sb(V) während einer Deponierung ermöglicht werden. Aus praxisrelevanten Aspekten wurde das Leachingverhalten von Vanadium(V)-beladenen Eisenadsorbentien zusätzlich in die Untersuchungen mit einbezogen. Aufgrund der in der Literatur beschriebenen hohen Affinität von Arsen (Ladeira et al., 2004) und Antimon (Wilson et al., 2010) zu Eisenhydroxiden, war zu vermuten, dass die Metalloide nicht mittels konventionellen Leachings mit Wasser oder Säuren remobilisiert werden können und damit eine geringe Gefahr von beladenen Adsorbentien ausgeht. Es wurde davon ausgegangen, dass ein sequentielles Verfahren, bestehend aus mehreren Einzelschritten erforderlich ist, um die sorbierten Metalloide erneut zu remobilisieren. Zusätzlich sollte neben dem Batch-Leaching, zwei dynamische Systemen: die Extraktionszelle (EC) und die rotating coiled columns (RCC, Planetenzentrifuge) getestet werden, um die Kinetik des Leachings verfolgen zu können. Desweiteren sollte die Hypothese überprüft werden, dass eine höhere Leachingeffektivität im Vergleich zum Batch-Leaching mit diesen dynamischen Systemen erzielt werden kann, wie es beim Leaching mit der EC und RCC von Arsen aus Böden beschrieben wurde.

Für die Realisierung der ersten beiden Schwerpunkte ist eine Bestimmung der As- und Sb-Konzentration im wässrigen Medium erforderlich. Als analytischen Methoden eignen sich für die Bestimmung der Gesamtkonzentration eines Elementes je nach Konzentration die ICP-AES ( $c > 100 \mu\text{g l}^{-1}$ ) und die ICP-MS ( $c < 100 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Für eine Speziation ist jedoch eine (chromatographische) Separation vor der Detektion erforderlich. Bei den HPLC/ICP-MS-Analysen der jeweiligen Experimente wurden Unterschiede bei der Quantifizierung der Arsen- und Antimonspezies festgestellt. Während die Bestimmung der angegebenen Arsenspezies in den vergangenen Dekaden entwickelt und auch deren Trennmechanismus aufgeklärt worden ist (Daus et al., 2005; Pergantis et al., 2004), ist zwar die qualitative Separation der Antimonspezies geklärt, jedoch traten bei der Quantifizierung unterschiedliche Intensitäten von Sb(III) und Sb(V) bei identischen Konzentrationen auf. Dies steht im Gegensatz zur Arsenspeziation, obwohl mit der Anionenaustauschchromatographie das identische Trennverfahren verwendet wurde. Daher lag der dritte Schwerpunkt auf der Aufklärung des Trennmechanismus, der als Ursache für dieses Phänomen vermutet wurde. Durch Strukturaufklärung mittels (HPLC)-ESI/MS sollte diese These überprüft und mögliche Unterschiede im Vergleich zur Arsenspeziation aufgedeckt werden.

## 2. Stoffspezifische Grundlagen

### Arsen- und Antimonspezies

Arsen und Antimon sind ubiquitär verbreitete Spurenelemente, die in der Lithosphäre in einer Konzentration von ca. 5-6 mg kg<sup>-1</sup> (As) bzw. 1 mg kg<sup>-1</sup> (Sb) enthalten (Wedepol, 1995) und dabei meist in sulfidischer oder oxidischer Form gebunden sind. Über Verwitterungsprozesse oder Vulkanausbrüchen können beide Metalloide aus den Mineralien mobilisiert werden und in den Wasserkreislauf gelangen. Neben geogenen Eintragsquellen betragen die anthropogen im Jahr 2010 in die Umwelt eingetragenen Mengen 135.000 t<sub>Sb</sub> a<sup>-1</sup> und 55.000 t<sub>As</sub> a<sup>-1</sup> (U.S. Geological Survey, 2010). Antimon wird dabei meist in der Automobilindustrie und als Flammschutzmittel verwendet, während anthropogen freigesetztes Arsen hauptsächlich aus der Aufarbeitung und Verhüttung von Nichteisenmetallen resultiert bzw. in der Halbleiterindustrie und als Herbizid und Glasadditiv verwendet wird. Über unsachgemäße Deponierung und Auswaschung können die anthropogenen Produkte in den Wasserkreislauf gelangen.

Im Wasserkreislauf liegen beide Elemente in den Oxidationsstufen +III und +V als vorwiegend anorganische Oxoverbindungen in Form von antimonger Säure Sb(OH)<sub>3</sub> (Sb(III)), Antimonsäure H[Sb(OH)<sub>6</sub>] (Sb(V)), arseniger Säure As(OH)<sub>3</sub> (As(III)) und Arsensäure H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (As(V)) vor. Die vorliegende Spezies wird sowohl vom pH-Millieu als auch vom Redoxpotential (Eh-Wert) beeinflusst. Eine Übersicht der Speziesgleichgewichte im wässrigen Medium ist in Abbildung 2 dargestellt.

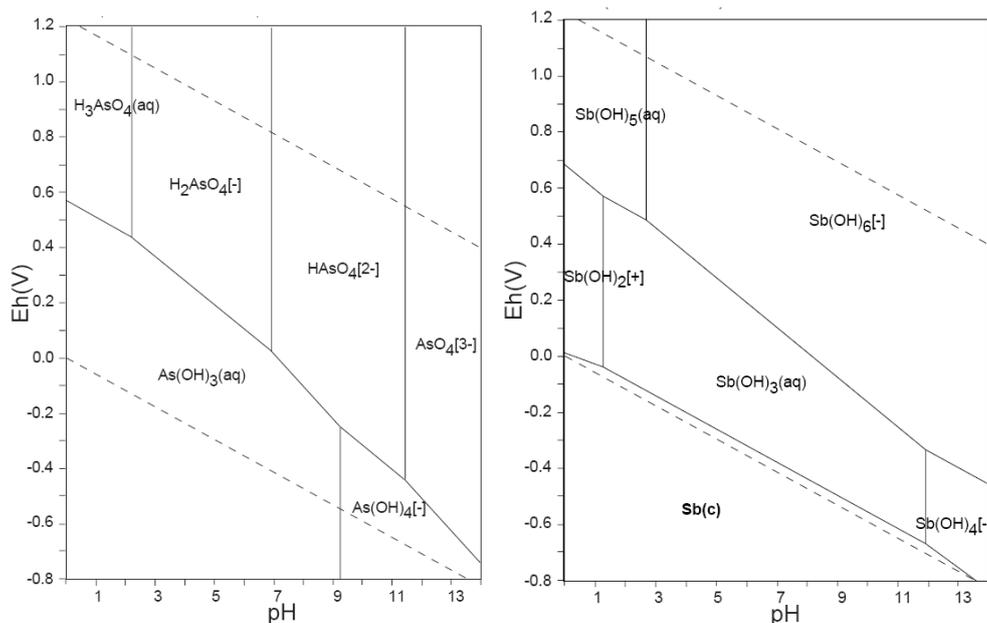
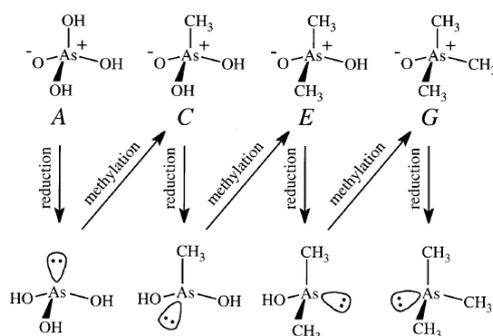


Abb. 2: Eh-pH-Gleichgewicht der anorganischen Arsen- und Antimonspezies (Takeno, 2005).

Unter anaeroben Bedingungen, wie sie z.B. in Deponien oder in einigen Grundwasserleitern vorzufinden sind, kann durch mikrobiologische Prozesse eine Methylierung der anorganischen Oxoverbindungen stattfinden. Durch Substitution der vorhandenen Hydroxyl- durch Methylgruppen kann dieser Vorgang für beide Spezies bis zu den trimethylierten Produkten erfolgen (Bentley et al., 2002; Michalke et al., 2000). Der mikrobiologische Vorgang der Methylierung wird mit dem „Challenger-Mechanismus“ beschrieben, der auf einer alternierenden Reduktion und Methylierung beruht – siehe Abbildung 3.



**Abb. 3: Mechanismus der Umwandlung von As(V) zu TMA(V) (Bentley et al., 2002).**

Eine Übersicht, der in der Studie berücksichtigten Spezies mit deren charakteristischen Eigenschaften, ist in Tabelle 1 dargestellt.

**Tab. 1: Eigenschaften der verwendeten Arsen- und Antimonspezies**

Eigen-schaft	As(V)	As(III)	DMA(V)	Sb(V)	Sb(III)	TMSb(V)
Summen-formel	H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> As	H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> As	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> As	H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> SbK	SbCl <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> Sb
CAS-Nummer	7778-39-4	36465-76-6	75-60-5	12208-13-8	10025-91-9 1309-64-4	5835-64-3
Molmasse [g mol <sup>-1</sup> ]	141,94	125,94	138,00	262,90	228,11 291,50	326,67
Gefahr-stoffsymbol	T, N	T, N	T, N	Xn, N	C, N Xn	Xn, N
pK <sub>s</sub> -Werte	2,2 6,9 11,5	9,2 12,1 12,7	6,2*	2,6	11,8	keine Angaben

\* Lafferty et al., 2005

### 3. Sorption von Arsen- und Antimonspezies an Eisenhydroxiden

#### 3.1. Einführung

Zur Anreicherung von Chemikalien kennt man verschiedene Möglichkeiten. Neben Extraktionstechniken haben sich vor allem verschiedene Varianten der Sorption in der Praxis bewährt. Unter Sorption versteht man die Anreicherung einer chemischen Verbindung an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen, die in dieser Studie Flüssig- und Festphase darstellen. Dabei wird die feste Eisenphase als Adsorbens (Adsorber) und die zu adsorbierenden Arsen- und Antimonspezies, die sich vor der Sorption in der wässrigen Flüssigphase befinden, als Adsorptiv bezeichnet. Die Beladung bzw. die Sorptionskapazität eines Adsorbens wird mit dem Quotient aus adsorbierter Masse des Adsorptiv und eingesetzter Masse des Adsorbens beschrieben. Für die mathematische Beschreibung dieses Gleichgewichtszustandes bei konstanter Temperatur wurde die Langmuir-Adsorptionsisotherme verwendet, welche auf folgenden Annahmen beruht:

1. Der Adsorber enthält eine bestimmte Anzahl von gleichwertigen Bindungsstellen.
2. Es findet nur monomolekulare Adsorption statt.
3. Es existieren keine Wechselwirkungen zwischen adsorbierenden Teilchen.

Dieses Modell beschreibt den Gleichgewichtszustand zwischen gleich schnell ablaufender Adsorption und Desorption gemäß Gleichung 1:

$$q = \frac{K_L \cdot q_{Max} \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \quad (1)$$

q Beladung im Gleichgewichtszustand [ $\text{mg g}^{-1}$ ]

$q_{max}$  Maximalbeladung [ $\text{mg g}^{-1}$ ]

$K_L$  Langmuir-Konstante [ $\text{l mg}^{-1}$ ]

$c_{eq}$  Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs [ $\text{mg l}^{-1}$ ]

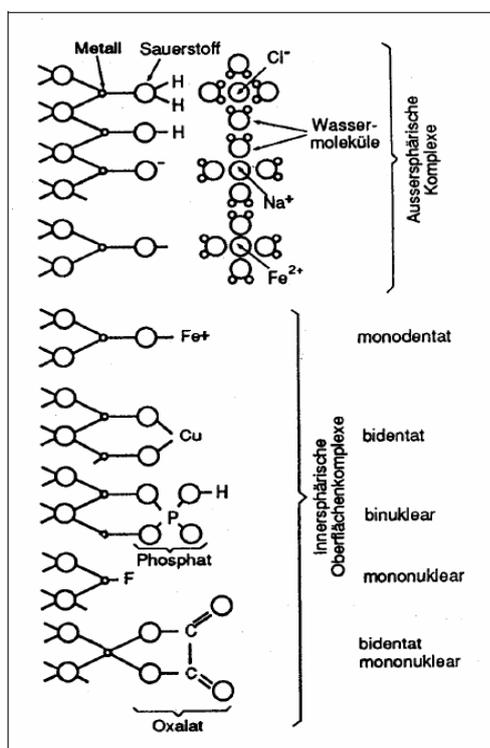
Die Langmuir-Adsorptionsisotherme wurde verwendet, da die theoretischen Annahmen nahezu erfüllt sind und eine gute Anpassung bzw. Korrelation der ermittelten Sorptionsdaten mit der Langmuir-Isothermen erzielt werden konnte.

Der Verlauf der Isotherme ist bei geringen Konzentrationen des Adsorptivs annähernd linear. Mit Zunahme der Konzentration findet dann eine Sättigung des Adsorbens aufgrund der geringer werdenden Anzahl von Bindungsstellen statt. Das erreichte Sättigungsplateau wird als

Maximalbeladung ( $q_{\max}$ ) bezeichnet. Die Langmuir-Konstante ist ein Maß für die Bindungsstärke zwischen Adsorbens und Adsorptiv.

Die Sorption zwischen Eisenmineralen und den Metal(loid)en beruht auf den Wechselwirkungen der jeweiligen terminalen Hydroxylgruppen. Mechanistisch kann das mit dem Oberflächenkomplexierungsmodell (SCM, *surface complexation model*) beschrieben werden. Nach diesem Model wird die Ionenadsorption als Komplexierungsreaktion analog zur Komplexchemie in Lösung betrachtet. Es wird zwischen zwei verschiedenen Komplexen unterschieden: außersphärischen und innersphärischen.

Außersphärische Komplexe werden aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Adsorberoberfläche und Metal(loid)ionen gebildet. Entscheidende Parameter sind dabei die Säurekonstanten der Spezies (pKs) und der Ladungsneutralpunkt ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) des Adsorbens, welcher die Oberflächenladung beschreibt. Bei Betrachtung der elektrostatischen Wechselwirkungen können Kationen nur oberhalb und Anionen nur unterhalb des  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  sorbieren. Der Abstand zwischen Adsorberoberfläche und hydratisierten Ion ist groß genug, dass sich Wassermoleküle dazwischen anlagern können. Aufgrund des größeren „Abstandes“ spricht man von außersphärischen Komplexen. Diese Komplexe sind weniger stabil als die innersphärischen und stellen eine Form der Physisorption dar (Stumm, 1992).



Bei innersphärischen Komplexen werden zwischen den terminalen Hydroxylgruppen und Metal(loid)ionen stabile  $\sigma$ -Bindungen gebildet – man spricht von einer spezifischen Sorption, die wesentlich stabiler ist und eine Chemisorption darstellt. Innersphärische Komplexe können je nach Bindungsform in monodentat, bidentat, mononuklear, binuklear und bidentat mononuklear (Sigg, 1996) eingeteilt werden - siehe Abbildung 4. Die Bestimmung der Art der Oberflächenkomplexe kann entweder direkt über spektroskopische Verfahren, wie EXAFS, oder indirekt durch Methoden wie der potentiometrischen Titration erfolgen.

Abb. 4: Darstellung von inner- und außersphärischen Oberflächenkomplexen (Sigg et al., 1996).

Durch Aufklärung des Bindungsmechanismus ist es möglich sowohl eine Abschätzung über das Sorptions- als auch über das Desorptionsverhalten einer jeweiligen Spezies mit dem Eisensorber treffen zu können.

### 3.2. Charakterisierung der verwendeten Eisenmineralphasen

Für die Studien im Rahmen der Sorptionsexperimente wurden zwei Eisenhydroxide verwendet: das kommerzielle Produkt GEH und synthetisches Akaganeit (SynA), welches vom Projektpartner Prof. Stanjek (Grenz- und Tonflächenmineralogie der RWTH Universität Aachen) präpariert und zur Verfügung gestellt wurde. Für die im Kapitel 4 folgenden Leachingexperimente wurden außerdem das kommerzielle Produkt Sicotrans Gelb L 1916 der Fa. BASF (GOE, Goethit,  $\alpha$ -FeOOH) und ein mikrobiologisch gebildetes Eisenmineral (BioFe) verwendet, die beide zwecks Übersichtlichkeit ebenfalls mit in diesem Kapitel aufgeführt werden.

GEH und SynA wurden auf ihre wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften in Bezug auf ihr Sorptionsvermögen bei genannten Spezies untersucht. Hierbei wurden die chemische Zusammensetzung, die Mineralogie, die spezifische Oberfläche und der Ladungsneutralpunkt ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) betrachtet. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle 2 dargestellt. Die Angaben für GOE sind dem Herstellerzertifikat entnommen.

**Tab. 2: Chemische und physikalische Parameter der verwendeten Eisenhydroxide**

Parameter	GEH	SynA	GOE
<b>Elementare Zusammensetzung</b>	79 % $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>*1</sup>	77 % $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>*1</sup>	Nicht Verfügbar
<b>Mineralogie</b>	41 % Akaganeit <sup>*1</sup> 59 % Ferrihydrit	~ 100 % Akaganeit <sup>*1</sup>	~ 100 % Goethit
<b>Spezifische Oberfläche</b>	~ 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ <sup>*1</sup>	160 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ <sup>*1</sup>	80 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
<b><math>\text{pH}_{\text{pzc}}</math></b>	7,4 <sup>*1</sup>	5,8 <sup>*2</sup> -7,2 <sup>*3</sup>	7,5-9,4 <sup>*2</sup>

<sup>\*1</sup> Kolbe et al., 2011a      <sup>\*2</sup> Mohapatra et al., 2010      <sup>\*3</sup> Cornell et al., 2003

Die elementare Zusammensetzung wurde mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, X-LAB 2000) bestimmt. Als Hauptbestandteile der Adsorber GEH und SynA konnten Eisen und Chlor bestimmt werden. Während die Eisengehalte mit ca. 78 % nahezu

identisch waren, war ein signifikanter Unterschied im Chlorgehalt zu erkennen. Dieser Umstand kann mit der Struktur der beiden Eisenhydroxide erklärt werden. Akaganeit besitzt eine Tunnelstruktur, die durch kleine Anionen, wie Chlorid, stabilisiert wird (Deliyanni et al., 2001). Der höhere Akaganeitanteil des SynA gegenüber des GEH ist mit einem höheren Chloranteil verbunden. Weitere Spurenanteile sind der Publikation (Kolbe et al., 2011a) zu entnehmen.

Die mineralogische Zusammensetzung der Materialien wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, Huber Diffraktometer MC423) bestimmt. Die Quantifizierung der mineralogischen Zusammensetzung des GEH erfolgte über eine Kalibrierung mit ZnO als internen Standard. Es wurde ein Verhältnis Akaganeit/Ferrihydrit von etwa 50 %/50 % ermittelt. Dieses Ergebnis konnte in weiteren Studien des gleichen Materials von 41 %/59 % mittels  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer Spektroskopie annähernd bestätigt werden (Kleinert et al., 2011).

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Ladungsneutralpunktes als wichtige Sorptionsparameter erfolgte mittels  $\text{N}_2$ -BET-Messungen (BELSORP-miniII; BEL Japan Inc.) bzw. potentiometrischer Titration (Inolab Level 2P pH-Meter (WTW) ausgestattet mit einer kombinierten Elektrode (SenTix81)). Die spezifische Oberfläche spiegelt die freien Bindungsstellen eines Adsorbens in Bezug auf das Gewicht wider: Je größer dieser Wert, desto größer die Anzahl der terminalen Hydroxylgruppen, die die Sorption ermöglichen. Der Unterschied in Bezug auf die ermittelten spezifischen Oberflächen zwischen beiden Eisenmineralen ist in der mineralogischen Zusammensetzung zu finden. Während es sich bei Ferrihydrit um ein amorphes Mineral handelt, ist reines Akaganeit vollständig kristallin. Die höhere Ordnung der Kristallstruktur bedingt eine Verminderung der spezifischen Oberfläche. Dementsprechend wurde für GEH mit einem amorphen Ferrihydritanteil von etwa 50 % mit  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  eine höhere spezifische Oberfläche als für kristallines SynA ( $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) ermittelt. Als Ladungsneutralpunkt konnte für GEH ein Wert von 7,4 bestimmt werden, der mit Literaturdaten übereinstimmt (Cornell et al., 2003). Für reines Akaganeit ist aus der Literatur ein Spanne von 5,8 (Mohapatra et al., 2010) bis 7,2 (Cornell et al., 2003) angegeben.

Das biogene Material wurde durch Nitrat-reduzierende, Fe(II)-oxidierende Bakterien (*Acidovorax* sp. BoFeN1) von dem Projektpartner Prof. Kappler (ZAG, Eberhard-Karls-Universität Tübingen) präpariert und zur Verfügung gestellt. Eine umfassende Charakterisierung des Materials konnte aufgrund der geringen Probemenge nicht vorgenommen werden. Aus Studien ist jedoch bekannt, dass es sich diesem Eisenhydroxid größtenteils um Ferrihydrit handelt (Hohmann et al., 2010; Kleinert et al., 2011).

### 3.3. Ergebnisse

#### Bestimmung der Pufferkapazität des GEH

Der pH-Wert ist bekanntlich eine entscheidende Einflussgröße für die Sorption von Metalloiden an Eisenmineralien. Daher wurde für GEH die Pufferkapazität als zusätzliche stoffspezifische Größe ermittelt. Zur Bestimmung der Säurenneutralisationskapazität nach 24 h ( $ANC_{24}$ ) wurde eine Suspension von 200 mL destilliertem Wasser und 20 g GEH mit 0,1 N Schwefelsäure auf pH-Wert 4 titriert. Analog wurde das Verfahren zur Bestimmung der Basenneutralisationskapazität ( $BNC_{24}$ ) bei pH 11 mit 1 M Natronlauge durchgeführt. Das Feststoff-Lösungsmittel-Verhältnis wurde an die Bedingungen der DIN 38414-S4 (Methode zur Bestimmung des säurelöslichen Anteils eines Bodens) mit 1:10 angepasst.

Der Verlauf einer Titration mit Natronlauge ist in Abbildung 5 zu sehen. Es wird ein kontinuierlicher Verbrauch an Natronlauge verzeichnet (blaue Kurve), um den pH-Wert der wässrigen GEH-Suspension auf elf einzustellen (schwarze Kurve). Als Ergebnisse (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung) konnten  $ACN_{24} = 67,4 \pm 1,3 \text{ mmol [H}^+] \text{ kg}^{-1}$  und  $BCN_{24} = 558,3 \pm 17,3 \text{ mmol [OH}^-] \text{ kg}^{-1}$  ermittelt werden. Die geringeren Standardabweichungen im Vergleich zu Bodenproben von  $sd_{rel,ACN} = 1,9 \%$  bzw.  $sd_{rel,BCN} = 3,1 \%$  sind in der hohen Homogenität des Adsorbentmaterials begründet. Im Vergleich zu Goethit (Paschke et al., 1999) besitzt GEH einen kleineren  $ACN_{24}$ -Wert ( $120 \text{ mmol [H}^+] \text{ kg}^{-1}$ ) und einen größeren  $BCN_{24}$ -Wert ( $330 \text{ mmol [OH}^-] \text{ kg}^{-1}$ ).

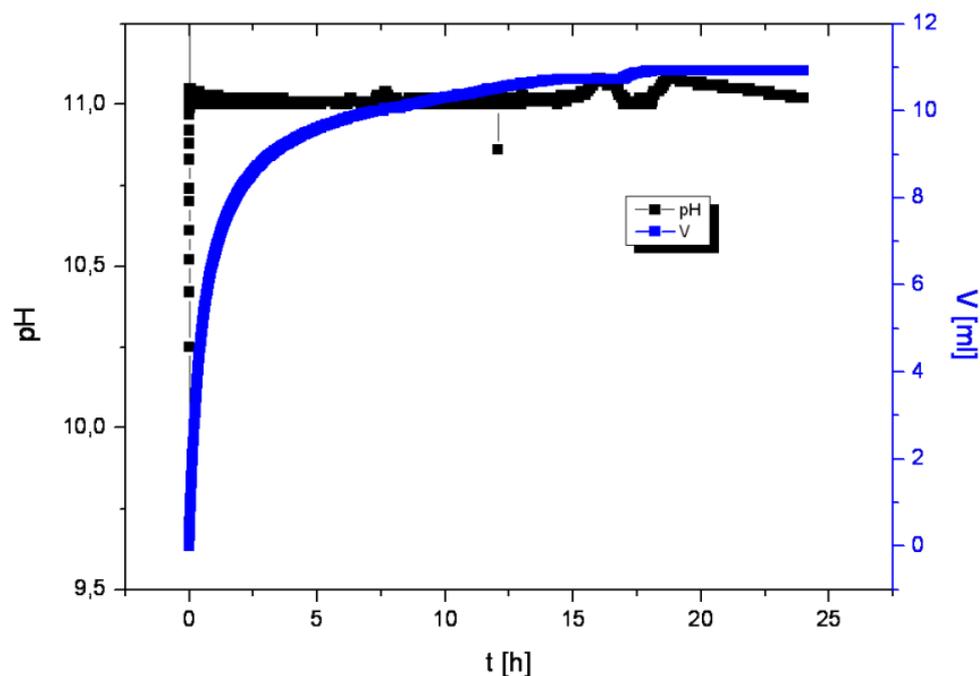


Abb. 5: Messung des pH-Verlaufs einer Titration einer wässrigen GEH-Suspension mit NaOH (1 M) mittels pH<sub>Stat</sub>-Apparatur (Fa. WiCo).

Die Pufferung des Materials hat einen Einfluss auf den Gleichgewichts-pH-Wert ( $\text{pH}_{\text{eq}}$ ) und damit vor allem auf die Sorption von Arsen- und Antimonspezies (siehe nächstes Kapitel). Deshalb wurde der Einfluss der Pufferkapazität auf den pH-Wert für GEH getestet. Dafür wurden die initialen pH-Werte von 1 g GEH in 50 ml Lösung mit  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$  eingestellt und die Probe anschließend 24 h im Horizontalschüttler (150 rpm) equilibriert. Abschließend wurde der  $\text{pH}_{\text{eq}}$  gemessen. Die Ergebnisse der Doppelbestimmung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Wie bereits anhand des hohen  $\text{ACN}_{24}$ -Wertes zu erwarten war, puffert das GEH stark im sauren pH-Bereich. Dies hat vor allem einen positiven Effekt auf die Arsenatentfernung mit GEH-Filtern, wie im folgenden Kapitel zu sehen ist.

**Tab. 3: Einfluss der Pufferkapazität von 1 g GEH auf einen eingestellten pH-Wert (Mittelwert  $\pm$  Standardabweichungen; 2 Parallelbestimmungen)**

$\text{pH}_0$	$\text{pH}_{\text{eq}}$
2	$2,15 \pm 0,04$
2,5	$2,69 \pm 0,02$
3	$3,22 \pm 0,01$
9,5	$4,30 \pm 0,28$
10	$4,85 \pm 0,54$
10,5	$6,55 \pm 0,73$

### **Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von As- und Sb-Spezies an GEH**

In Vorversuchen wurden zunächst wichtige Rahmenbedingungen für die Sorptionsuntersuchungen bestimmt: Als Adsorber-Lösungsmittelverhältnis wurde  $2 \text{ g l}^{-1}$  (100 mg Eisenmineral, 50 ml wässrige Lösung) festgelegt, um wasserwerksrelevante Sorptionskapazitäten von einigen mg Metalloid pro g eingesetzten Adsorber ermitteln zu können. Der Adsorber wurde vor den Versuchen zunächst Luft- und anschließend bei  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  für 1 h getrocknet und homogenisiert, um Korngrößeneffekte (GEH: 0,3-2,0 mm) bei der Sorption auszuschließen. Nach der Zugabe der Metalloide und des wässrigen Mediums in 60 ml Polyethylengefäße wurde die Probe für 24 h bei Raumtemperatur im Horizontalschüttler (150 rpm) equilibriert. Die Sorptionszeit von 24 h wurde aufgrund der Vergleichbarkeit mit anderen Studien (z.B. Daus et al., 2004) gewählt, obwohl bereits nach vier Stunden eine Sorptionseffizienz von ca. 90 % erreicht wurde. Nach der Anreicherung wurde die Probe zentrifugiert (3000 rpm, 10 min) und

die flüssige Phase je nach zu erwartetem Metalloidgehalt mittels ICP-AES oder ICP-MS untersucht.

Die Sorption von Oxyanionen an Eisenmineralen beruht auf den attraktiven Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Hydroxylgruppen der beiden Komponenten (siehe Einführung). Der pH-Wert beeinflusst sowohl den Protonierungsgrad der Spezies, gemäß seines  $pK_s$ -Wertes, als auch die Oberflächenladung des Adsorbers ( $pH_{pzc}$ ). Somit können sowohl attraktive Wechselwirkungen zwischen Spezies und Adsorber auftreten, was zur Sorption führt, als auch repulsierende Wechselwirkungen, die zur Abstoßung führen und eine schlechte bzw. keine Sorption zur Folge haben.

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption wurde für die sechs Metalloidspezies, mit Ausnahme von Sb(III) aufgrund der geringeren Löslichkeit von ca.  $15 \text{ mg l}^{-1}$  im Vergleich zu mehreren  $\text{g l}^{-1}$  der fünf verwendeten Spezies, in Batchsorptionsserien bei drei verschiedenen pH-Werten (2,2, 4,4 und 7,0) durchgeführt. Die maximale Ausgangskonzentration der Spezies lag bei  $1 \text{ g l}^{-1}$  für die anorganischen und  $0,1 \text{ g l}^{-1}$  für die methylierten Spezies. Die jeweiligen Maximalbeladungen wurden mittels Langmuir-Gleichung ermittelt und sind in Tabelle 4 dargestellt.

**Tab. 4: Maximalbeladungen ( $q_{\max}$ ) der jeweiligen Metalloidspezies an GEH**

Spezies	$q_{\max} [\text{mg g}^{-1}]$		
	pH 2,2	pH 4,4	pH 7,0
As(V)	108,3	42,2	29,1
As(III)	45,5	74,2	94,1
DMA(V)	15,4	21,2	11,9
Sb(V)	450,4	94,7	80,9
TMSb(V)	2,0 (experimentell ermittelt, keine Langmuir-Anpassung)		

Für Arsenat wurde eine Zunahme der Sorption bei sinkendem pH-Wert festgestellt. Dieser Trend war bereits an anderen Eisenmineralen beobachtet worden: GFH (granular ferric hydroxide; dt. GEH, Guan et al., 2008), Goethit (Matis et al., 1999) und Ferrihydrit (Grafe et al., 2002). Grund dafür ist, dass bei niedrigen pH-Werten As(V) als negativ-geladene Spezies ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  bzw.  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) vorliegt und damit elektrostatisch eine starke attraktive Wechselwirkung mit der positiv-geladenen Oberfläche des Adsorbers ( $\text{pH} < \text{pH}_{pzc}$ ) besteht. Aufgrund der gleichbleibenden Anzahl freier Bindungsplätze des GEH und variierender Konzentrationen an sorbiertem As(V) in Abhängigkeit des pH-Wertes ist bei niedrigen pH-Werten die Bildung

von monodentaten Komplexen bevorzugt, während bei pH-Werten  $> 6$  zunehmend auch stabilere bidentate-binukleare Komplexe ermittelt wurden (Guan et al., 2008). Die quantitative Einordnung der ermittelten Maximalbeladungen erweist sich aufgrund unterschiedlicher Feststoff-Lösungsmittelverhältnisse, pH-Werte und initialer Konzentrationen bzw. fehlender Angaben als schwierig. Die Maximalbeladung von  $108,3 \text{ mg g}^{-1}$  deckt sich mit Ergebnissen von einer anderen Studie für reines Akaganeit:  $120 \text{ mg g}^{-1}$  (Deliyanni et al., 2003). GFH zeigte mit  $100 \text{ mg g}^{-1}$  im sauren pH-Bereich zwar ähnliche Werte, fiel aber im Vergleich zu dieser Studie im neutralen Bereich mit  $60 \text{ mg g}^{-1}$  weniger stark ab (Guan et al., 2008). Dies könnte z.B. die Folge eines unterschiedlichen Puffervermögens der beiden Adsorber sein. Im Vergleich zum Goethit wurden bei pH 5 dagegen höhere Sorptionskapazitäten (Faktor 2) ermittelt, was eine Folge der geringeren spezifischen Oberfläche des verwendeten Goethits sein sollte ( $132 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Matis et al., 1999). Für Ferrihydrit mit einer ähnlichen spezifischen Oberfläche von  $253 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  konnten dagegen auch ähnliche Sorptionskapazitäten ermittelt werden (Grafe et al., 2002).

Arsenit liegt mit einem  $\text{pK}_{\text{s}1}$ -Wert von 9,2 im kompletten pH-Bereich der Untersuchung als neutrales Molekül ( $\text{As}(\text{OH})_3$ ) vor. Dementsprechend wurde ein Maximum der Sorption bei neutralem pH-Wert erzielt, da dieser in etwa dem isoelektrischen Punkt des Adsorbers entspricht. Eine tendenzielle Zunahme der Sorption von As(III) mit steigendem pH-Wert an Eisenmineralen ist bereits bekannt (Sharma et al., 2009). Die Art der Bindung hängt ebenso wie bei As(V) von der Konzentration der Spezies ab. Bevorzugt werden aber bidentate-binukleare Oberflächenkomplexe gebildet (Kersten et al., 2009). Für reines Akaganeit wurde mit  $84 \text{ mg g}^{-1}$  (Deliyanni et al., 2006) eine ähnliche Beladung ermittelt wie für GEH. Für Goethit wurde eine geringere Sorptionskapazität (26 %, Grafe et al., 2001) und für Ferrihydrit eine höhere Kapazität bei geringeren Initialkonzentrationen (Grafe et al., 2002) erhalten. Der Grund ist erneut in der spezifischen Oberfläche zu finden. Während Goethit nur ein Drittel der Oberfläche besitzt, hat das verwendete Ferrihydrit eine annähernd identische Oberfläche wie GEH.

Die Affinität von DMA(V) zu GEH ist durch die Substitution zweier Methylgruppen anstelle zweier Hydroxylgruppen im Vergleich zu den anorganischen Arsenspezies herabgesetzt, was bereits für Eisenhydroxide (Ferrihydrit und Goethit) beschrieben wurde (Lafferty et al., 2005). Die Folge der verringerten Affinität äußert sich sowohl in geringeren Sorptionskapazitäten als auch in einem veränderten Bindungsmechanismus. So konnten bei der Analyse der Oberflächenkomplexierung von sorbiertem DMA(V) an Goethit neben außersphärischen nur stabile bidentate-binukleare Komplexe bestimmt werden (Adamescu et al., 2010) -

monodentate Komplexe wurden nicht ermittelt. Die effektivere Sorption im sauren Milieu wurde sowohl für Goethit (Zhang et al., 2007) als auch für Ferrihydrit (Lafferty et al., 2005) mit ähnlichen Sorptionskapazitäten des Ferrihydrits mit einer unbekanntenen spezifischen Oberfläche beobachtet. Mit dem verwendeten Goethit (spezifische Oberfläche:  $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) wurden dagegen deutlich kleinere Sorptionskapazitäten erzielt. Die bessere Sorption im sauren pH-Bereich ist mit attraktiven Wechselwirkungen zwischen negativ-geladener DMA-Spezies ( $(\text{CH}_3)_2\text{AsOO}^-$ ,  $\text{pKs} = 6,2$ ) und positiv-geladener Adsorberoberfläche zu erklären.

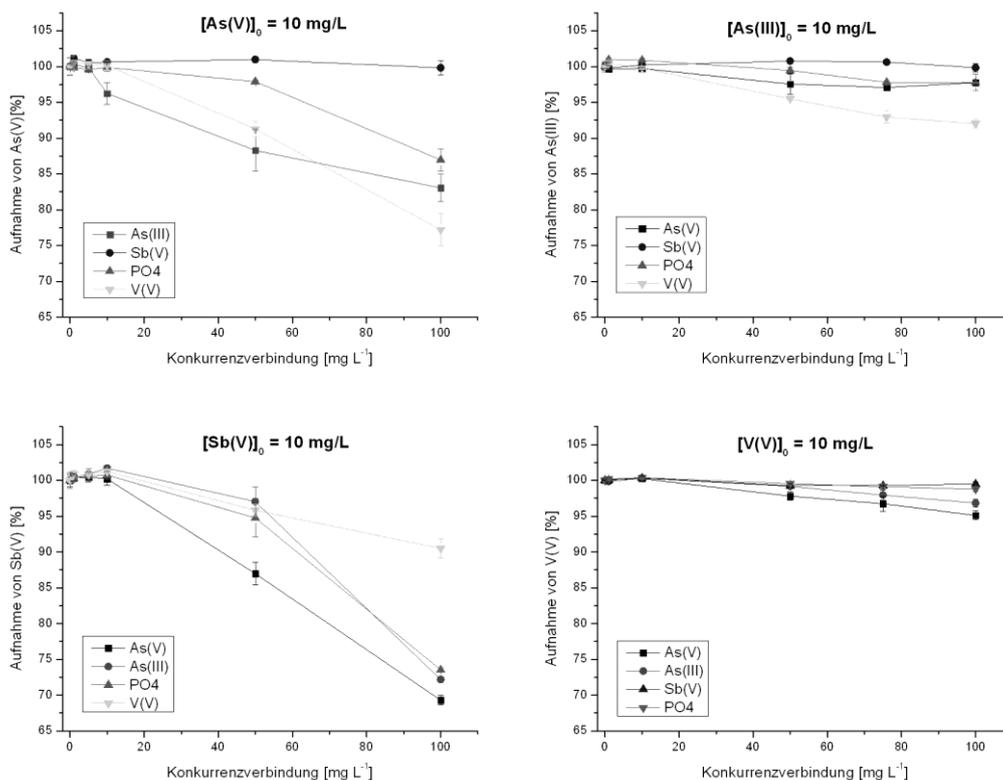
Sb(V) liegt im getesteten pH-Bereich größtenteils als negativ-geladenes Anion vor ( $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ ). Daher wurde eine bevorzugte Sorption bei niedrigeren pH-Werten ermittelt, bei denen der Adsorber eine positive Oberflächenladung besitzt. Der Trend der effektiveren Sb(V)-Sorption mit sinkenden pH-Werten wurde bereits für Ferrihydrit (Tighe et al., 2005) und Goethit (Martinez-Llado et al., 2008) beobachtet. Über den kompletten pH-Bereich wird dabei von einer Kombination von innersphärischen und außersphärischen Komplexen ausgegangen (Leuz et al., 2006). Quantitativ wurden für GEH ähnliche Sorptionskapazitäten wie für Goethit ermittelt. Während Leuz et al. (2006) bei einer Ausgangskonzentration von ca.  $20 \text{ mg l}^{-1}$  und saurem pH Wert (pH 3) eine etwas höhere Sorptionskapazität ( $17 \text{ mg g}^{-1}$ ) erzielte als wir für GEH ( $11 \text{ mg g}^{-1}$ ), waren die Sorptionskapazitäten, die von Martinez-Lladó et al. (2008) für eine Gleichgewichtskonzentration von etwa  $1 \text{ mg l}^{-1}$  bei pH 4 erhalten wurden, minimal geringer ( $27 \text{ mg g}^{-1}$  Goethit  $< 32 \text{ mg g}^{-1}$  GEH). Ein Vergleich mit Ferrihydrit konnte nicht getroffen werden, da die verwendeten Ausgangskonzentrationen an Sb(V) von Tighe et al. (2005) so gering waren, dass nahezu 100 % des Sb(V) an Ferrihydrit sorbiert worden ist.

Während für die bisher beschriebenen Spezies ein Sättigungsplateau erreicht wurde, wurde für die trimethylierte TMSb(V)-Spezies nur ein linearer Anstieg der Sorptionskapazität mit einem experimentellen Maximalwert von  $2,0 \text{ mg g}^{-1}$  (für alle drei untersuchten pH-Werte) ermittelt. Wie bereits bei DMA(V) zu sehen war, ist durch die Substitution der Hydroxylgruppen an Sb(V) durch Methylgruppen die Sorptionskapazität im Vergleich zu den anorganischen Spezies deutlich herabgesetzt. Dabei wurde für die methylierten Arsenspezies auch eine Abnahme der Sorption mit Zunahme des Methylierungsgrades beobachtet (Lafferty et al., 2005). Dementsprechend war mit der minimalen Sorption der trimethylierten Spezies TMSb(V) zu rechnen. Referenzwerte für TMSb(V) konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

### Einfluss von Konkurrenzpezies auf die Sorption von As- und Sb-Spezies an GEH

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, sorbieren auf der Adsorberoberfläche nicht nur die arsen- und antimonhaltigen „Zielspezies“ sondern auch Konkurrenzverbindungen wie z.B. Phosphat, die in den Gewässern ebenfalls enthalten sein können. Da Vanadium in hoher Konzentration ( $1820 \text{ mg kg}^{-1}$ ) auf einem untersuchten Wasserwerksfilter des KMU-Partners, der zur Arsenentfernung ( $5060 \text{ mg kg}^{-1}$ ) verwendet wurde, bestimmt wurde, ist zusätzlich zu den As- und Sb-Spezies das Verhalten von Vanadium in den Konkurrenzsorptionsexperimenten untersucht worden. Der Anteil von Antimon lag bei diesem Filter dagegen unterhalb der RFA-Nachweisgrenze von  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Es wurden As(V), As(III), Sb(V) und V(V) mit einer Konzentration von jeweils  $10 \text{ mg l}^{-1}$  als Primärspezies vorgelegt. Die Konzentration entspricht für Arsenat einer Beladung von etwa  $5000 \text{ mg kg}^{-1}$  und damit einem realistischen Wert bei Wasserwerksfiltern. Da die Affinität der methylierten Spezies im Vergleich zu ihren anorganischen Pendants deutlich herabgesetzt ist (siehe Maximalbeladungen) und die methylierten Spezies in geringeren Konzentrationen vorliegen, wurden sie nicht als Primärspezies vorgelegt. Die Konzentration der Konkurrenzspezies (As(V), As(III), Sb(V),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) wurde von  $1 - 100 \text{ mg l}^{-1}$  variiert. Die Resultate sind in Abbildung 6 dargestellt.



**Abb. 6:** Einfluss der Konkurrenzverbindungen auf die Sorption der Primärverbindungen As(V), As(III), Sb(V) und V(V).

Der Einfluss des Phosphates als Konkurrenzspezies zur Sorption des Arsenats ist hinlänglich bekannt. Es verdrängt bereits sorbiertes Arsenat von Eisenhydroxiden (Zhang et al., 2007) bzw. eisenhaltigen Böden (Smith et al., 2002), was auf die analoge Struktur und ähnliche pKs-Werte zum Arsenat zurückzuführen ist. Einen größeren Einfluss als Phosphat besitzt jedoch Vanadat, das die Arsenatsorption bei einem 10-fachen Überschuss um 23 % verringert. Vanadat besitzt eine große Affinität zu Eisenhydroxiden, welche in der Literatur sogar höher als die des Phosphats eingestuft wird (Blackmore et al., 1996). Die hohe Maximalbeladung von  $111 \text{ mg g}^{-1}$  an Ferrihydrit resultiert aus der Bildung von bidentaten-binuklearen Oberflächenkomplexen (Naeem et al., 2007). Aufgrund des geringeren Vorkommens von Vanadium im Grundwasser, gibt es keine Studien über die Konkurrenz von Vanadium bei der Arsen- bzw. Antimonsorption an Eisenhydroxiden.

Die Sorption von Antimonat wird am stärksten von den Konkurrenzverbindungen beeinflusst. Die Beladung sinkt um 9,5 % bei der Zugabe von Vanadat und um bis zu 30,7 % (bei der Zugabe von Arsenat) bei einem 10-fachen Überschuss der jeweiligen Konkurrenzverbindung. Anhand von Berechnungen mittels der Langmuir-Isothermen würde man bei einer Rohwasserkonzentration von  $1,4 \mu\text{g l}^{-1}$  Antimon eine Gleichgewichtsbeladung von  $72 \text{ mg kg}^{-1}$  für den genannten Wasserwerksfilter erwarten. Das Rohwasser des Wasserwerkfilters enthielt aber auch  $130 \mu\text{g l}^{-1}$  Phosphat und  $16,8 \mu\text{g l}^{-1}$  Arsenat, was einem Verhältnis von 93:1 bzw. 12:1 zu Antimon entspricht. Dieser Überschuss ist höher als die gewählten Bedingungen der Konkurrenzexperimente und könnte eine Erklärung sein warum auf dem Filter kein Antimon nachweisbar war ( $\text{NWG} < 2 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Theoretisch wäre, wie in Tabelle 4 dargestellt, für Antimon bei neutralem pH-Wert ein Maximalwert von  $80,9 \text{ mg g}^{-1}$  möglich.

Die Sorption von Arsenit und Vanadat als Primärspezies ist im Vergleich zu Arsenat und Antimonat bei der Zugabe von Konkurrenzspezies weniger stark herabgesetzt. Die Gründe dafür sind in den physiko-chemischen Eigenschaften der jeweiligen Spezies zu finden. Arsenit ist die einzige Verbindung der untersuchten Spezies, die bei neutralem pH-Wert als ungeladenes Molekül vorliegt ( $\text{As(OH)}_3$ ) und somit elektrostatisch nicht von den Konkurrenzspezies beeinflusst wird. Bei Vanadium ist zwar eine pseudo-Vanadat-Struktur bekannt, die der des Phosphats und Arsenats ähnelt, jedoch ist die Chemie des Vanadiums wesentlich komplexer. So ist die Bildung von Decavanadaten ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ) bei neutralem pH-Wert möglich (Holleman et al., 1985), die keinerlei strukturelle Ähnlichkeiten mit Phosphat und Arsenat besitzen. Dies könnte eine mögliche Ursache für gleichbleibende Sorptionsrate für Vanadat und Arsenit als Primärspezies sein.

Mit diesen Ergebnissen konnte für die Praxis gezeigt werden, dass eine Analyse des Rohwassers auf mögliche Konkurrenzverbindungen essentiell ist, um eine Filtereffizienz für eine jeweilige Spezies trotz bekannter theoretischer Sorptionskapazität als alleinige Primärspezies vorhersagen zu können. Bereits bei einem Verhältnis Konkurrent/Spezies von 10:1 wurde eine Sorptionsabnahme von bis zu 30 % beobachtet. Der Überschuss von Konkurrenzverbindungen kann in der Realität noch höher sein, wie es für Antimon an diesem Wasseraufbereitungsstandort gezeigt wurde, wodurch die Sorptionskapazität der Primärspezies deutlich herabgesetzt wurde. Daher ist speziell für die Entfernung von Antimon mit GEH auf eine genaue Analyse von Konkurrenzspezies innerhalb des Rohwassers zu achten, da es trotz guter Sorptionskapazitäten bei Einzelbeladungen die geringste Affinität der untersuchten Spezies bei Anwesenheit von Konkurrenzverbindungen aufwies. Die Ergebnisse zeigten weiter, dass eine Analyse von Vanadium im Rohwasser einen wichtigen Parameter darstellt.

### Vergleich der Sorption zweier Eisenadsorber: GEH und SynA

Desweiteren sollte die Frage geklärt werden, ob mit steigendem Akaganeitanteil höhere Sorptionskapazitäten erzielt werden können, da dieser Anteil je nach Präparation vom KMU-Partner beeinflusst werden kann. Daher wurden Sorptionsisothermen der genannten As- und Sb-Spezies für zwei Eisenminerale getestet: GEH mit 41 % und synthetisch reines Akaganeit (SynA, 100 %) für einen Metalloidkonzentrationsbereich von 1 – 100 mg l<sup>-1</sup> bei neutralem pH-Wert aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt.

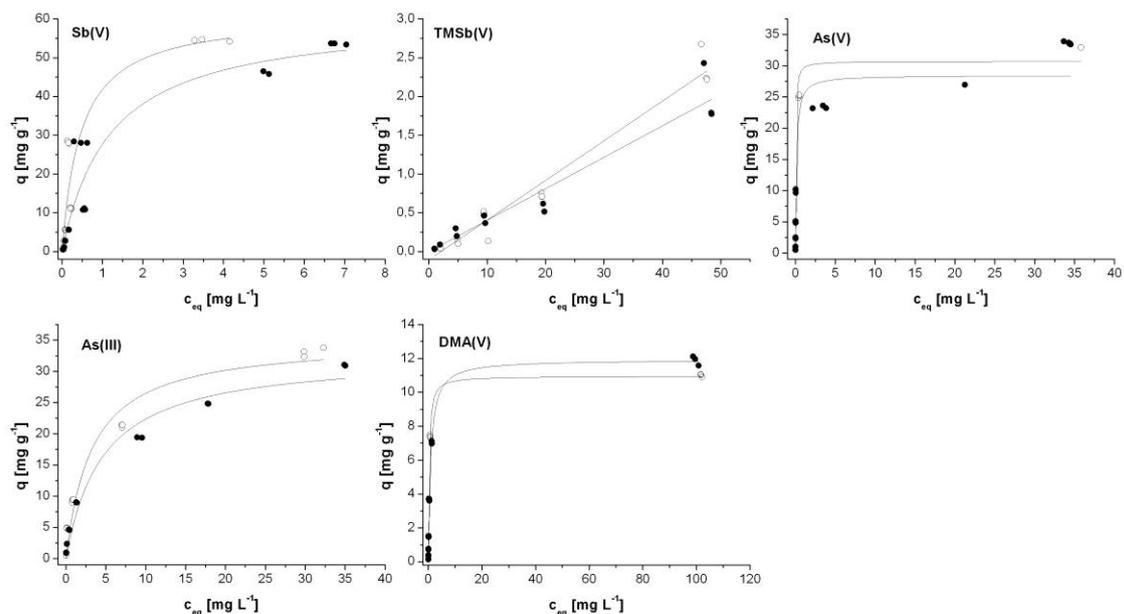


Abb. 7: Vergleich der Sorptionsisothermen an GEH (schwarz) und SynA (weiß) bei neutralem pH-Wert (Kolbe et al., 2011a).

Es konnten für die fünf untersuchten Spezies ähnliche Sorptionsisothermen an beiden Eisenmineralen ermittelt werden. Dies ist aufgrund der fast doppelt so hohen spezifischen Oberfläche des GEH ( $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) gegenüber SynA ( $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und geringerem  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  überraschend. Der mögliche Grund könnte in einer unterschiedlichen Pufferkapazität beider Eisenminerale zu finden sein. Mit einer höheren Pufferkapazität des SynA könnten die initialen pH-Werte stärker ins saure Milieu verschoben werden, wodurch die Sorption von As(V), DMA(V) und Sb(V) begünstigt wäre. Aufgrund der aufwendigen Synthese von SynA und der hohen Menge (1 g pro Messung) zur Bestimmung der Säurenneutralisationskapazität konnte diese nicht ermittelt werden.

Die Sorption der neutralen As(III)-Spezies ist am effektivsten am Ladungsneutralpunkt des Eisenminerals. Da dieser bei SynA herabgesetzt ist (5,8 (Mohapatra et al., 2010) bis 7,2 (Cornell et al., 2003)), könnte dies die geringere spezifische Oberfläche kompensieren und in einer ähnlichen Sorptionskapazität resultieren.

Bei der geringen Sorption von TMSb(V) sollten sowohl bei GEH als auch bei SynA ausreichend terminale Hydroxylgruppen zur Verfügung stehen. Daher spielt die spezifische Oberfläche nur eine untergeordnete Rolle. Es lässt sich jedoch vermuten, dass TMSb(V) im pH-Bereich der beiden isoelektrischen Punkte der beiden Eisenhydroxide den gleichen Protonierungsgrad besitzt, da durch zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen eine effektivere Sorption resultieren würde.

Eine Erhöhung der Sorptionseffektivität konnte mit Erhöhung des Akaganeitanteils somit nicht realisiert werden.

## 4. Leaching beladener Adsorber

### 4.1. Einführung

Unter Leaching versteht man das Extrahieren einer Substanz mit einem Lösemittel aus einem Feststoff(gemisch). Unter umweltspezifischen Gesichtspunkten bedeutet dies das Extrahieren von Kontaminanten aus Matrices wie Böden oder Schlamm aber auch von industriellen Reststoffen wie beladenen Feststoffadsorbentien. Über die Ermittlung der Mobilisierbarkeit der Kontaminanten unter definierten Bedingungen kann das Gefährdungspotential der Matrix durch mögliche Umwelteinflüsse beurteilt werden.

Zu den gängigen Methoden zur Bewertung von Böden bzw. adsorbierende Materialien zählen in Deutschland die Mobilisierung von Kontaminanten mit Wasser (DIN 38414-S4) und mit Säuren (DIN 38414-S7). Die Ergebnisse dieser Leachingmethoden besitzen jedoch nur eine beschränkte Aussagekraft, da sie nicht die Vielfalt möglicher Umwelteinflüsse widerspiegeln. Für eine realistischere, praxisnähere Einschätzung wurden sequentielle Leachingprozeduren entwickelt. Bei den aus mehreren aufeinanderfolgenden Einzelschritten bestehenden sequentiellen Prozeduren werden Reagenzien mit unterschiedlich chemischen Eigenschaften verwendet. Die in Europa häufig verwendete BCR-Prozedur (*Community Bureau of Reference of European Commission*) besteht aus drei Leachingschritten mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$  und einem abschließenden Mikrowellenaufschluss mit  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  (Quevauviller et al., 1994; Larner et al., 2006). Mit dieser Prozedur können die extrahierbaren Kontaminanten in vier Fraktionen eingeteilt werden: einer schwachen Säure extrahierbaren, einer reduzierbaren, einer oxidierbaren und einer Rückstandsfraktion.

Aufgrund der in dieser Studie vorliegenden Spezies und Matrix wurde sich jedoch gegen die BCR-Prozedur entschieden und stattdessen die Wenzel-Prozedur verwendet, die speziell für das Leaching von Arsen aus (eisenhaltigen) Böden entwickelt worden ist (Wenzel et al., 2001). Diese Prozedur hat den Vorteil, dass zwischen außersphärisch und innersphärisch gebundenem Arsen unterschieden werden kann. Die Prozedur besteht aus fünf Schritten: einem für Arsenat unspezifischen und spezifischen Ionenaustausch mit Sulfat (Schritt 1) und Phosphat (Schritt 2), der den leicht mobilisierbaren Arsenanteil widerspiegelt (außersphärische Komplexe). Im Folgenden wird die Elutionskraft mit Oxalsäure als dritten und einer Kombination aus Oxalsäure und Ascorbinsäure als vierten Schritt deutlich erhöht. Diese Reduktionsmittel greifen spezifisch die Eisenadsorbentienmatrix an und remobilisieren damit auch das stärker gebundene Arsen (innersphärische Komplexe). Als abschließender Schritt wird bisher

nicht remobilisiertes Arsen mittels Mikrowellenaufschluss in Salpetersäure gelöst. Die Prozedur wurde (wie auch die BCR-Prozedur) als stufenweises Verfahren im Batch-Modus (mit Abtrennung des jeweilig ungelösten Anteils der Probe nach jedem Schritt und anschließender Behandlung des Rückstandes mit dem nachfolgenden Reagenz) entwickelt. Die komplette Prozedur ist in Tabelle 5 dargestellt.

**Tab. 5: Sequentielle Leachingprozedur nach Wenzel et al. (2001)**

Schritt	Leachingreagent	Bedingungen
1	0,05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 h Schütteln
2	0,05 M (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	16 h Schütteln
3	0,2 M NH <sub>4</sub> -oxalatpuffer; pH 3,25	4 h Schütteln
4	0,2 M NH <sub>4</sub> -oxalatpuffer + 0,1 M Ascorbinsäure; pH 3,25	30 min Schütteln bei 96 °C
5	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (60 %/ 30 %, V/V)	Mikrowellenaufschluss

Ein prinzipieller Schwachpunkt von statischen Batch-Leachingverfahren ist, dass nach der einmaligen Einstellung des Metalloidgleichgewichts zwischen fester (Eisenadsorber) und flüssiger Phase (Leachingreagent) der Leachingverlauf nicht mehr verfolgt und somit der maximal mögliche Anteil einer jeweiligen chemischen Fraktion unterschritten werden kann, unabhängig von der gewählten Leachingprozedur.

Daher wurden neben dem klassischen Batchverfahren mit einer Extraktionszelle (EC) und mit der rotating coiled columns (RCC) zwei neue dynamische Verfahren eingesetzt, die einen natürlichen Leachingprozess realistischer nachvollziehbar machen. Durch die kontinuierliche Zufuhr von neuem Leachingreagent findet eine kontinuierliche Neueinstellung des Gleichgewichts zwischen fester und flüssiger Phase statt. Ein weiterer Vorteil liegt in der Bestimmung des kinetischen Verlaufs des Gesamtprozesses, womit eine (kinetische) Abschätzung des Gesamtprozesses bzw. eine Bilanzierung über diesen möglich ist.

Die Leachingexperimente wurden für drei verschiedene GEH-Adsorber durchgeführt: ein mit As(V) beladener Wasserwerksfilter und zwei im Labor mit Sb(V) bzw. V(V) beladene GEH-Adsorber. Vanadium wurde aufgrund seiner hohen Sorptionskapazität in die Untersuchungen mit einbezogen. Für die im Labor beladenen Adsorber wurden jeweils 15 g GEH vorgelegt und einzeln mit 40 ml K[Sb(OH)<sub>6</sub>] bzw. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> je 1 g l<sup>-1</sup> bei pH 7 für 24 h im Horizontalschüttler (150 rpm, Raumtemperatur) behandelt. Anschließend wurde die Lösung abdekantiert und der beladene Adsorber zunächst an der Luft vorgetrocknet und schließlich bei 105 °C für 1 h

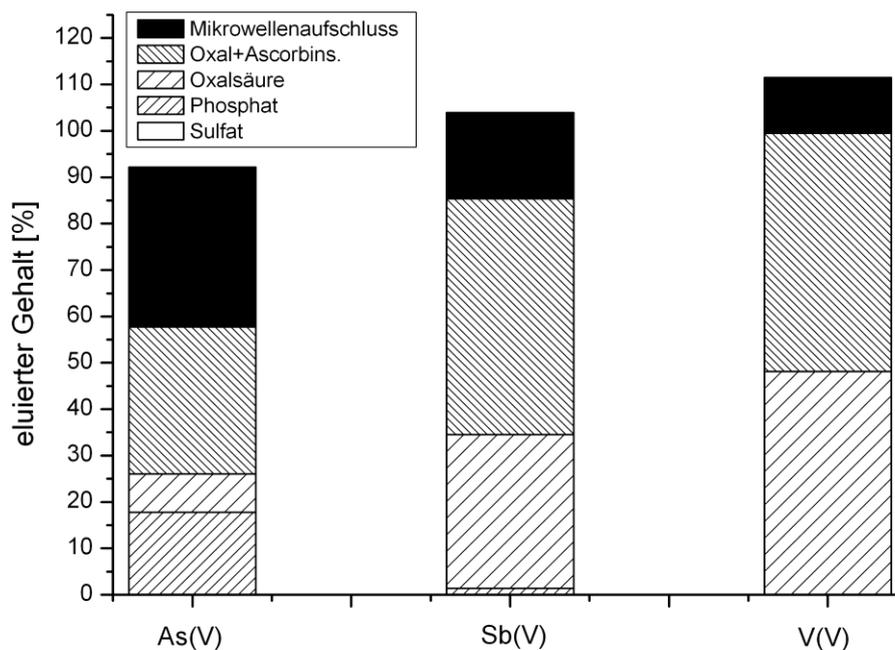
im Ofen getrocknet. Die Gesamtgehalte der jeweiligen Elemente wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Es ergaben sich folgende Beladungen: 5060 mg kg<sup>-1</sup> As, 2100 mg kg<sup>-1</sup> Sb und 3100 mg kg<sup>-1</sup> V.

## 4.2. Ergebnisse

### Batch-Leaching

Für das Leaching wurden je 300 mg des gemahlene und homogenisierten Adsorbermaterials verwendet. Diese Masse entspricht nicht der Vorschrift von Wenzel et al. (1 g), sondern ist auf die Größe der „Probereservoir“ der dynamischen Systeme EC (Buanam et al., 2010) und RCC (Fedotov et al., 2005) angepasst. Für die Batchexperimente wurde diese Masse daher adaptiert. Die Prozedur wurde nach Wenzel et al. (2001) durchgeführt – siehe Tab. 5.

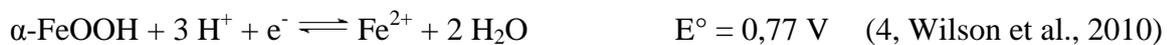
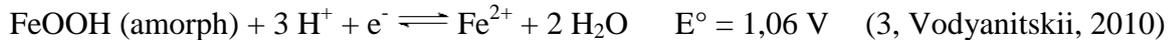
Die Ergebnisse des Batch-Leachings sind in Abbildung 8 dargestellt. Beim ersten Leachingsschritt handelt es sich um einen unspezifischen Ionenaustausch mit Sulfat. Wie aus der Graphik ersichtlich wird, konnte damit weder As(V) noch Sb(V) und V(V) remobilisiert werden. Dieser positive Aspekt wurde bereits von Ladeira et al. (2004) beobachtet, die ebenfalls kein Arsen mittels unspezifischen Ionenaustausches mit Sulfat, Nitrat und Chlorid von Goethit remobilisieren konnten.



**Abb. 8:** Ergebnisse des Batch-Leachings für die mit As(V), Sb(V) und V(V) beladenen GEH-Adsorber.

Im zweiten Schritt wurde das „spezifisch gebundene“ Arsen remobilisiert. Phosphat ist aufgrund seiner ähnlichen physiko-chemischen Eigenschaften zum Arsenat (tetraedrische Struktur, sowie ähnliche  $pK_s$ -Werte von 2,1, 7,2 und 12,4) in der Lage bis zu 20 % des sorbierten Arsenats zu remobilisieren. Dieser Wert kann in Abhängigkeit der Adsorbermatrix (eisenhaltige Böden) und den Leachingbedingungen, wie z.B. einer erhöhten Temperatur, bis auf 35 % ansteigen (Pantuzzo et al., 2010). Für Sb(V) mit 1,4 % und Vanadium, das nicht detektiert werden konnte, ist der Ionenaustausch mit Phosphat im Gegensatz zum As(V) unspezifisch und ineffektiv. Dies wurde von Wilson et al. (2010) ebenfalls für Antimon bestätigt. Leachingstudien von Vanadium beladenen Eisenadsorbentien existieren bisher nicht.

In den Schritten 3 und 4 findet eine Remobilisierung der Metal(loid)e mit Oxalsäure ( $E^\circ = 0,49 \text{ V}$ ) bzw. einer Kombination aus Oxalsäure und Ascorbinsäure ( $E^\circ = 0,06 \text{ V}$ ) statt. Diese ist auf eine Reduktion des Fe(III)-Minerals zu löslichem  $\text{Fe}^{2+}$  zurückzuführen. Während die Oxalsäure lediglich den amorphen Anteil des Minerals löst (Gleichungen 2 und 3), vermag eine Kombination aus Oxal- und Ascorbinsäure ebenfalls eine Reduktion des kristallinen Anteils des Minerals zu lösen (Gleichungen 4 und 5).



Der Gesamtanteil des remobilisierten Arsens dieser beiden Fraktionen lag bei ca. 40 % des Gesamtgehaltes. In der Literatur sind Werte von 30 % (Jessen et al., 2005) bis 80 % (Pantuzzo et al., 2010) zu finden, die je nach Zusammensetzung des behandelten Materials und verwendeten Leachingprotokolls variieren. Für Antimon konnte mit 84 % des Gesamtgehaltes sogar eine höhere Effizienz erzielt werden. Dieser Anteil übersteigt die Angaben der Literaturdaten von 30-50 % von Böden mit unterschiedlichen Anteilen von Eisenhydroxiden (Tighe et al., 2007). Dies resultiert aus den höheren Mobilisierungsraten beim (un)spezifischen Ionenaustausch und folglich geringeren Anteile der reduzierbaren Fraktion bei Böden im Vergleich zu (reinen) Eisenhydroxiden.

In der abschließenden 5. Fraktion wurde die Restfraktion durch eine Mischung aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid mittels Mikrowellenaufschluss in unserem Fall komplett gelöst und die mobilisierten Metal(loid)e analytisch bestimmt. Der As-Anteil lag mit ca. 35 % (Jes-

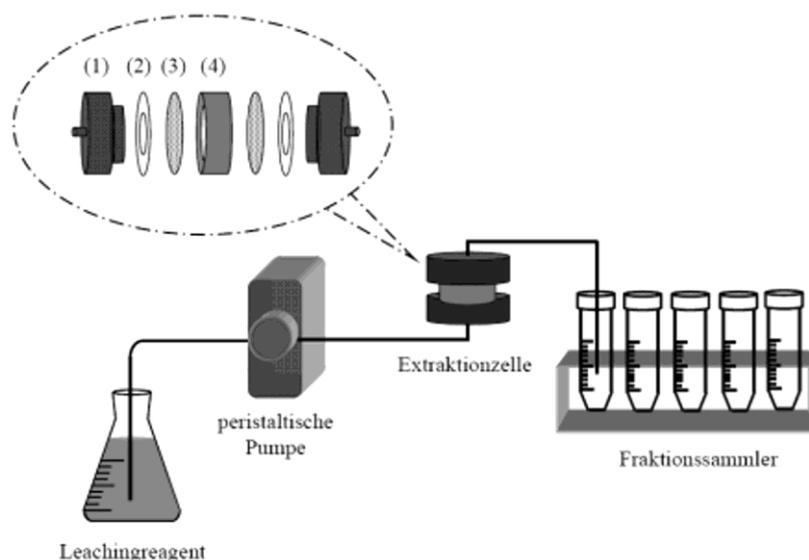
sen et al., 2005; Shan et al., 2010) ebenso im Rahmen der Literatur wie der des Antimons mit 19 % (Wilson et al., 2010).

Bei der Bilanzierung der ermittelten Metal(loid)-Beladung mittels RFA konnten Wiederfindungsraten in einer Spannweite von 93-112 % ermittelt werden, was für eine Mehrschrittextraktion einen guten Wert darstellt.

### Extraktionszelle (EC)

Die Extraktionszelle (Abbildung 9) wurde von Buanuam et al. (2006) für das Leaching von Schwermetallen aus Böden entwickelt. Die zu behandelnde Boden- bzw. Adsorberprobe wird in der EC durch zwei Membranfilter fixiert, sodass kontinuierlich Leachingreagenz über die Probe geleitet und anschließend fraktioniert werden kann.

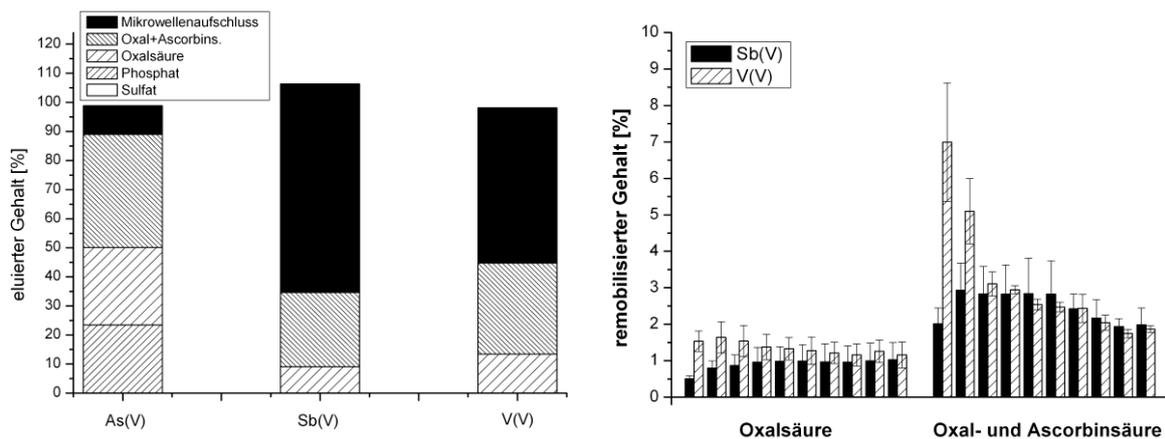
Für das Leaching wurden 300 mg in den Probenbehälter eingewogen und das jeweilige Leachingreagenz mit einem Fluss von  $3 \text{ ml min}^{-1}$  bei Raumtemperatur hindurch gepumpt. Aufgrund des zu vernachlässigbaren Anteils von Sulfat bei der Batchextraktion wurden vier Subfraktionen der Sulfatfraktion sowie jeweils zehn Subfraktionen der Phosphat-, Oxalat- und Oxalat/Ascorbinsäurefraktion gesammelt. Jede Subfraktion umfasste ein Volumen von 15 ml. Da die Apparatur nicht auf  $96 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt werden konnte, wurde der 4. Schritt ebenfalls bei Raumtemperatur durchgeführt. Abschließend wurden nicht mobilisierte Metal(loid)e analog zum Batch-Leaching durch eine Mischung aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid mittels Mikrowellenaufschluss gelöst.



**Abb. 9:** Schematischer Aufbau einer dynamischen, sequentiellen Extraktion mittels EC (Buanuam et al., 2006). Die Extraktionszelle besteht aus folgenden Einheiten: Extraktionskappe (1), Silikondichtring (2), Membranfilter (3) und Probenbehälter (4).

Die Ergebnisse des EC-Leachings sind in Abbildung 10A dargestellt. Wie bereits beim Batch-Leaching zu sehen war, konnten auch mit der EC keine Metal(loid)e mittels unspezifischem Sulfataustausch remobilisiert werden. Der spezifische Ionenaustausch mit Phosphat brachte mit 23 % eluierten Arsens einen ähnlichen Wert wie beim Batch-Leaching, während für Sb(V) und V(V) keine Remobilisierung realisiert werden konnten.

Lediglich der Anteil des mit Reduktionsmitteln eluierbaren Arsens (3. und 4. Schritt) lag mit ca. 60 % höher als der des Batch-Leachings. Die Anteile von Antimon und Vanadium lagen dagegen bei 35 % und 45 %. Die geringeren Gehalte der reduzierenden Fraktionen könnten eine Folge der geringeren Temperatur des 4. Schritts im Vergleich zum Batch-Leaching (96°C vs. Raumtemperatur) sein. Ein weiterer Grund könnte die geringere Kontaktzeit zwischen Adsorber und Leachingreagent (4,5 h vs. 1,7 h) sein. Zur Überprüfung der möglichen Ursachen wurde der Leachingprozess des 3. und 4. Schritts des Sb(V)- und V(V)-Leachings zeitlich aufgelöst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10B dargestellt.



**Abb. 10: Ergebnisse des EC-Leachings der mit As(V), Sb(V) und V(V) beladenen GEH-Adsorber (A) und die Leachingkinetik von Sb(V) und V(V) des 3. und 4. Schritts (B).**

Dabei sind deutliche Unterschiede im Vergleich zu einem üblichen Verlauf mit hohen remobilisierten Metal(loid)gehalten zu Beginn eines Leachings mit kontinuierlicher Abnahme zu beobachten. Die Leachingkinetik (B) zeigt einen konstanten Verlauf des remobilisierten Anteils, der bereits beim 3. Leachingschritt zu sehen ist und damit kein Resultat der verminderten Temperatur des 4. Leachingschritts ist. Die Ursache hierfür scheint eine Agglomeration des Eisenadsorbers während des Leachingprozesses zu sein. Diese verhindert eine optimale Verteilung zwischen Leachingreagenten und Adsorber. Bevorzugte Flusspfade (Kanalbildung) durch die Probe verhindern eine optimale Remobilisierung der Metal(loid)e in die flüssige Phase, wie es beim Leaching von Böden mit der Folge von höheren Leachingraten beobachtet wird.

bachtet wurde (Buanuam et al., 2010). Daher ist die Verwendung der EC für das Leaching von Eisenadsorbentien nicht empfehlenswert. Bei der Bilanzierung mit den ermittelten Gesamtbeladungen mittels RFA konnten erneut gute Wiederfindungsraten von 98-106 % bestimmt werden.

### Rotating coiled columns (RCC)

Die RCC ist ein Leachingverfahren, bei dem eine Planetenzentrifuge in Kombination mit einem Durchflusssystem benutzt wird. Sie hat sich für das Leaching von (Schwer)metallen (Schreiber et al., 2005) und Metal(loid)en wie Arsen (Fedotov et al., 2005; Rosende et al., 2009) aus Böden und Schlämmen bewährt hat. In der RCC (Abbildung 11) wird die Probe (300 mg) als stationäre Phase in einen PTFE-Schlauch (ID = 1,5 mm, IV = 20 ml) eingebracht, der sich im Inneren der Zentrifuge befindet. Die Leachingreagenzien werden während der Rotation der Zentrifuge (750 rpm, Raumtemperatur) über eine peristaltische Pumpe (Fluss: 2 ml min<sup>-1</sup>, optimiert für eine online Kopplung mit der ICP-AES) über die Probe geleitet und anschließend als Fraktion gesammelt.



Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden wiederum Subfraktionen von 15 ml gesammelt und die Anzahl der Subfraktionen wie bei der EC variiert: vier Fraktionen für Sulfat und jeweils zehn Fraktionen für Phosphat, Oxalsäure, Oxalsäure und Ascorbinsäure. Schritt vier konnte ebenso wie bei der EC nicht bei 96 °C sondern bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Ein Mikrowellenaufschluss mit Säure war mit dieser Technik nicht erforderlich, da das komplette Material nach dem 4. Schritt gelöst war.

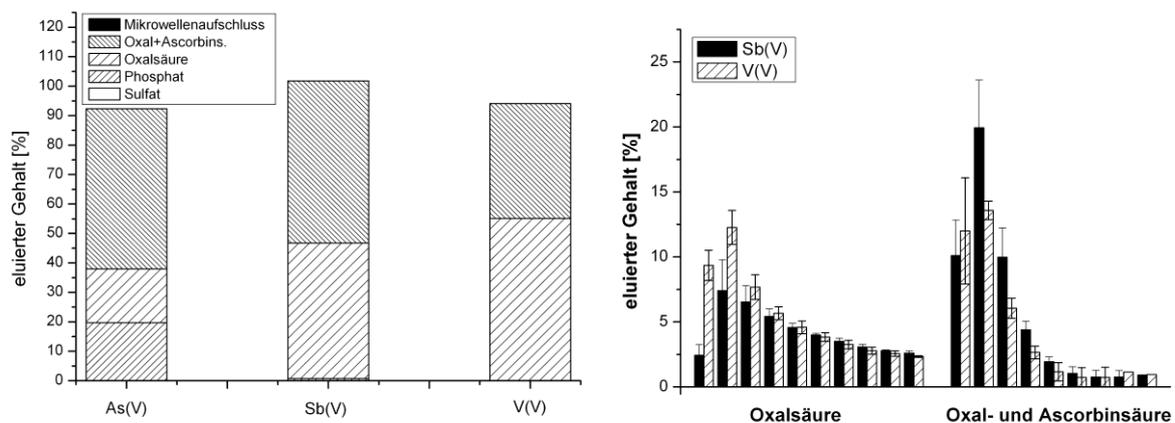
**Abb. 11: Foto einer RCC-Apparatur.**

Die Ergebnisse des RCC-Leachings (A) sowie dessen kinetischer Verlauf (B) von Sb(V) und V(V) sind in Abbildung 12 dargestellt. Ebenso wie beim Batch-Leaching und beim EC-Leaching konnte auch mit der RCC kein Arsen, Antimon und Vanadium mittels Sulfat remobilisiert werden. Der Anteil des spezifisch austauschbaren Arsens betrug ca. 20 %. Da diese beiden Gehalte mit allen drei Leachingsystemen, darunter auch den dynamischen, erzielt worden sind, ist davon auszugehen, dass es sich dabei um den maximalen Anteil des

ionenautauschbaren Arsens an GEH handelt. Für Antimon und Vanadium konnten erneut keine signifikanten Mengen remobilisiert werden.

Unter reduzierenden Bedingungen konnten nicht nur die restlichen Gehalte (As: 70 %, Sb: 103 %, V: 93 %) mit Wiederfindungsraten von über 90 % remobilisiert werden, sondern der komplette Adsorber reduziert und aufgelöst werden. Dies bestätigt der kinetische Verlauf der Remobilisierung, in dem der Anteil der Metal(loid)e kontinuierlich abnimmt (analog einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung). Der Anteil der letzten Subfraktion des 4. Leachingschritts konnte nicht mehr mittels ICP-AES detektiert werden.

Durch die Zentrifugalkräfte in der Planetenzentrifuge wird der Adsorber in Schwebelage gehalten, sodass Kontakte zum PTFE-Schlauch minimiert werden. Dies verursacht ein optimales Verhältnis Adsorberoberfläche/Adsorbervolumen und resultiert in einer optimalen Verteilung zwischen Adsorberoberfläche des GEH und der Leachingreagentien. Agglomeration und bevorzugte Leachingpfade, wie sie bei der EC vorzufinden sind, können ausgeschlossen werden. Durch die optimale Verteilung zwischen fester und flüssiger Phase ist die RCC das geeignete System für Matrices, die dazu neigen zu agglomerieren, wie z.B. Eisenhydroxide.



**Abb. 12: Ergebnisse des RCC-Leachings der mit As(V), Sb(V) und V(V) beladenen GEH-Adsorber (A) und die Leachingkinetik von Sb(V) und V(V) des 3. und 4. Schritts (B).**

Für alle drei Adsorber konnte ein ähnliches Leachingmuster mit nahezu 100 % Wiederfindungsrate ermittelt werden. Der einzige Unterschied der jeweiligen Spezies untereinander ist, wie schon beim Batch- und EC-Leaching erwähnt, der Phosphat-eluiertbare Anteil.

Abschließend lässt sich sagen, dass beladene GEH-Filter vor allem gegen ein reduktives Milieu zu schützen sind. Die Gefahr einer Remobilisierung von As, Sb oder V durch pH-Schwankungen oder durch einen unspezifischen Ionentausch ist als gering einzustufen. Le-

diglich Phosphat mit chemisch ähnlichen Eigenschaften zum Arsenat vermag dieses teilweise zu remobilisieren.

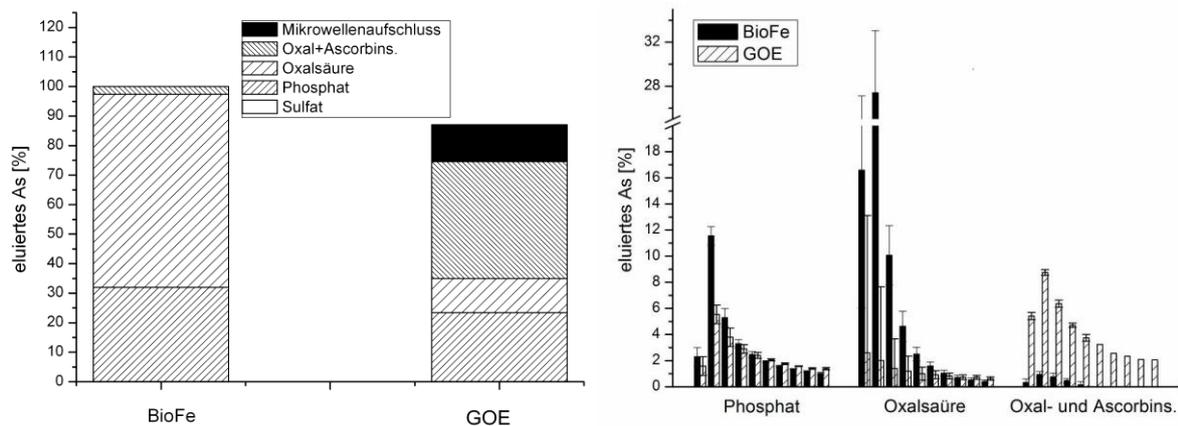
### **Stabilitätsvergleich GOE vs. BioFe mittels RCC-Leachings**

Für den Vergleich des Remobilisierungsverhaltens von As(V) an unterschiedlichen Materialien wurden zusätzlich zwei weitere Eisenminerale mit dem bereits beschriebenen Wenzel-Protokoll mit dem effektivsten Leachingsystem, der RCC, untersucht. Dabei handelt es sich um Goethit (GOE) und um ein biogen gebildetes Eisenmineral (BioFe). Goethit wurde ausgewählt, da es sich um das bisher am häufigsten untersuchte und verwendete Eisenhydroxid zur Arsensorption handelt. Das biogene Material wurde verwendet, da die mikrobiologische Bildung solcher Eisenphasen an bestehenden Eisenphasen durch eine Kombination von Reduktion und Oxidation beobachtet wurde (Hohmann et al., 2010), und daher sowohl auf Goethit und GEH entstehen könnte. Die Charakterisierung der beiden Minerale ist Kapitel 3.2. zu entnehmen.

Das biogene Material (1 g) wurde mit 2 ml eines Arsenat-Standards ( $1 \text{ g l}^{-1}$ ) bei einem Lösungsvolumen von 40 ml beladen. Beim Goethit (15 g) wurden 30 ml des Arsenat-Standards ( $1 \text{ g l}^{-1}$ ) bei identischem Lösungsvolumen (10 ml Wasser hinzugefügt) verwendet. Die Unterschiede kamen aufgrund der geringen Probemenge des biogenen Materials zustande. Die Arsengehalte konnten wegen der geringen Probemenge von BioFe nur für GOE mittels RFA ermittelt werden. Es wurde eine Sorptionskapazität von  $2460 \text{ mg kg}^{-1}$  ermittelt. Für das biogene Material wurde die Summe der einzelnen Leachingschritte als Arsengesamtgehalt definiert. Bei einer Gesamtmasse (Summe der Produkte aus gemessenen Konzentrationen und Fraktionsvolumen) von  $469 \text{ } \mu\text{g}$  entspricht dies, bei einer Probemenge von 300 mg, einer Beladung von  $1560 \text{ mg kg}^{-1}$ . Die geringere Arsenadsorption des biogenen Materials im Vergleich zu GEH ist ebenfalls als Ergebnis der Tübinger Projektpartner im Verbundprojekt MicroActiv ermittelt worden (Kleinert et al., 2011). Die Ergebnisse des Leachings (A) und deren kinetische Verläufe (B) sind in Abbildung 13 dargestellt.

Für beide Adsorber konnte, wie bereits beim GEH, kein Arsen mit Sulfat remobilisiert werden. Ein unspezifischer Ionenaustausch scheint von Eisenmineralen generell nicht möglich, wie es auch in der Literatur berichtet wird (Pantuzzo et al., 2010; Shan et al., 2010). Der spezifisch austauschbare Gehalt mit Phosphat liegt beim kristallinen Goethit im Bereich des GEH während der höhere Gehalt des biogenen Materials (32 %) für einen prozentual höheren Anteil einer amorphen Eisenphase spricht. Der höhere, remobilisierbare As(V)-Anteil mit Phosphat wurde bereits für Ferrihydrit gezeigt (Jessen et al., 2005). Eine Differenzierung in amor-

phe und kristalline Phase liefern die Leachingschritte 3 und 4. Das biogene Material kann über das Leaching als fast vollständig amorph beschrieben werden. Dies deckt sich mit Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen des biogenen Materials, das in der Literatur als Ferrihydrit beschrieben wurde (Kleinert et al., 2011). Beim Goethit ist dagegen, wie zu erwarten war, fast ausschließlich an kristallinen Phasen gebundenes Arsen gefunden worden. Die geringe Anwesenheit einer amorphen Phase kann auf eine Verunreinigung des Industrieprodukts, welches für diesen Versuch zwecks Vergleichbarkeit mit dem Industrieprodukt GEH ebenfalls nicht vorher aufgereinigt wurde, zurückgeführt werden.



**Abb. 13: Ergebnisse des RCC-Leachings der mit As(V) beladenen BioFe- und GOE-Adsorber (A) und deren Leachingkinetik (B).**

Unter den verwendeten Bedingungen konnte Goethit jedoch nicht vollständig aufgelöst werden, sodass ein Mikrowellenaufschluss mit einer Mischung aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid notwendig war. Dies scheint jedoch ein kinetischer Effekt zu sein – so nimmt der remobilisierte Arsengehalt der kristallinen Phase zwar kontinuierlich ab (analog zum GEH mit einer Reaktion zweiter Ordnung), jedoch enthält die letzte Subfraktion noch über 2 % Arsen des Gesamtanteils. Bei Verlängerung der Methode sollte der Goethit ebenso wie das darauf sorbierte Arsen in Lösung gehen.

Durch die Bilanzierung mit dem ermittelten RFA-Gehalt konnte für das Leaching des Goethits mit der RCC eine gute Wiederfindung von 87 % ermittelt werden.

Die verwendete Leachingprozedur kann somit nicht nur zur Einschätzung des Gefährdungspotentials eines Minerals verwendet werden, sondern liefert ebenso einen Anhaltspunkt über den amorphen und kristallinen Anteil des untersuchten Eisenadsorbers.

## 5. Analytische Bestimmung von Antimonspezies mittels HPLC-ICP/MS und ESI-MS

### 5.1. Einführung

Unter Speziationsanalytik versteht man die Identifizierung und Quantifizierung von einer oder mehreren chemischen Bindungsformen eines Elementes in einer Probe (Templeton et al., 2000). Klassische Beispiele für Speziation sind Oxidationsgleichgewichte (gleicher Elemente) und Dissoziationsstufen von Säuren und Basen. Die Speziationsanalytik stellt eine wichtige Maßnahme zur Beurteilung einer wässrigen Lösung eines Elementes dar, da je nach vorliegender Spezies das Element unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften, und somit unterschiedliche Wirkungen, wie variierende Toxizität, unterschiedliche Mobilität und somit auch differenzierendes Sorptionsverhalten (wie in Kapitel 3 beschrieben) aufweisen kann.

Für die Bestimmung der vorliegenden Bindungsformen eines jeweiligen Elements muss zunächst eine Separation aller Bindungsformen erfolgen. Dies kann aufgrund der untereinander unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften bei (anorganischen) Analyten mit Trennverfahren, wie der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (über Polarität oder Molekülladung) oder der Kapillarelektrophorese (über Molekülladung oder Molekülgröße), erfolgen (Cammann, 2001; Harris, 2002).

Nach der Separation erfolgt die Bestimmung der Spezies im Spurenbereich über leistungsstarke Detektoren, wie dem induktiv gekoppelten Plasma mit Atom-Emissions-Spektrometer (ICP-AES) und dem induktiv gekoppelten Plasma mit massenspektrometrischer Detektion (ICP-MS). Bei der ICP-AES wird ein Plasma durch die Ionisierung von Argon mittels Induktionsspule eines Hochfrequenzgenerators in der sog. *torch* erzeugt. Durch die resultierenden Temperaturen des Plasmas von 6000-8000 K werden die Analyte, die mit einem Trägergas ebenfalls in die *torch* transportiert werden, in einen angeregten Zustand versetzt. Bei der Relaxation werden charakteristische Wellenlängen (Emissionsspektrum; As: 189,042 nm und Sb: 206,833 nm) gemessen (Otto, 2000), womit As- und Sb-Nachweisgrenzen von ca. 100 µg l<sup>-1</sup> erreicht werden. Bei geringeren Konzentrationen kann die Bestimmung mittels ICP-MS erfolgen. Die Entstehung des Plasmas erfolgt analog zur ICP-AES. Die im Plasma erzeugten Analytionen werden anschließend über ein Interface elektrostatisch zu einem Massenspektrometer beschleunigt, das die eintretenden Ionen nach ihrem Masse-Ladungsverhältnis (m/z; <sup>75</sup>As (100 %), <sup>121</sup>Sb (57,4 %) und <sup>123</sup>Sb (42,6 %)) trennt (Hein et al., 1995).

Eine Aussage über die chemische Struktur der ermittelten Bindungsform kann mit diesen beiden Detektoren nicht getroffen werden. Eine Identifizierung bzw. eine Zuordnung der Spezies erfolgt nur über den Vergleich von Retentionszeiten mit entsprechenden Referenzstandards. Bei einer unbekanntem Spezies bzw. einer Spezies mit unbekannter Retentionszeit ist eine Strukturaufklärung erforderlich, um eine Aussage über die Bindungsform treffen zu können. Dies kann mittels Elektrospray Ionisation mit massenspektrometrischer Detektion (ESI-MS) erfolgen. Bei der ESI-MS werden die Analyte durch eine Metallkapillare geleitet, an die eine Spannung angelegt ist. Die Analyte bewegen sich durch die Entstehung eines elektrischen Feldes Richtung Gegenelektrode zu, wodurch an der Spitze der Metallkapillare ein feines Aerosol entsteht. Dieses wird beim Austreten aus der Kapillare durch ein Trägergas verdampft bis es zur Coulomb-Explosion (Abstoßung von gleichgeladenen Teilchen) kommt. Die geladenen Ionen gelangen in die Gasphase und werden ins Massenspektrometer geleitet. Die ESI-MS stellt eine sanfte Art der Ionisation dar, bei der Quasi-Molekül-Ionen und charakteristische Fragmente entstehen. Über das  $m/z$ -Verhältnis der Fragmente und den Fragmentierungsmustern sowie Isotopenmustern können Aussagen über die Molekülstruktur getroffen werden kann.

Antimon liegt in wässriger Lösung in den Oxidationsstufen +III und +V hauptsächlich als Oxoverbindungen (Sb(III) und Sb(V)) vor, die unter anaeroben Bedingungen (partiell) methyliert werden können (siehe Kapitel 2), wie z.B. zu TMSb(V).

Die ersten Versuche der Speziation von Antimon aus wässriger Lösung begannen in den 1990ern hauptsächlich mittels HPLC-Separation (Krachler et al., 2001). Aufgrund der geringen Gehalte von Antimon in der Umwelt wurde die Separation mit einem ICP-MS oder mit einer HG-AFS gekoppelt. Analog zum Arsen wurden ebenfalls Anionenaustauschsäulen zur Separation verwendet, jedoch war ein Komplexbildner, wie Tartrat, Phthalsäure oder EDTA, als mobile Phase notwendig, um Sb(III) eluieren zu können (Miravet et al., 2010). Bei der Abwesenheit eines Komplexbildners retadierte diese Spezies vollständig auf der Säule.

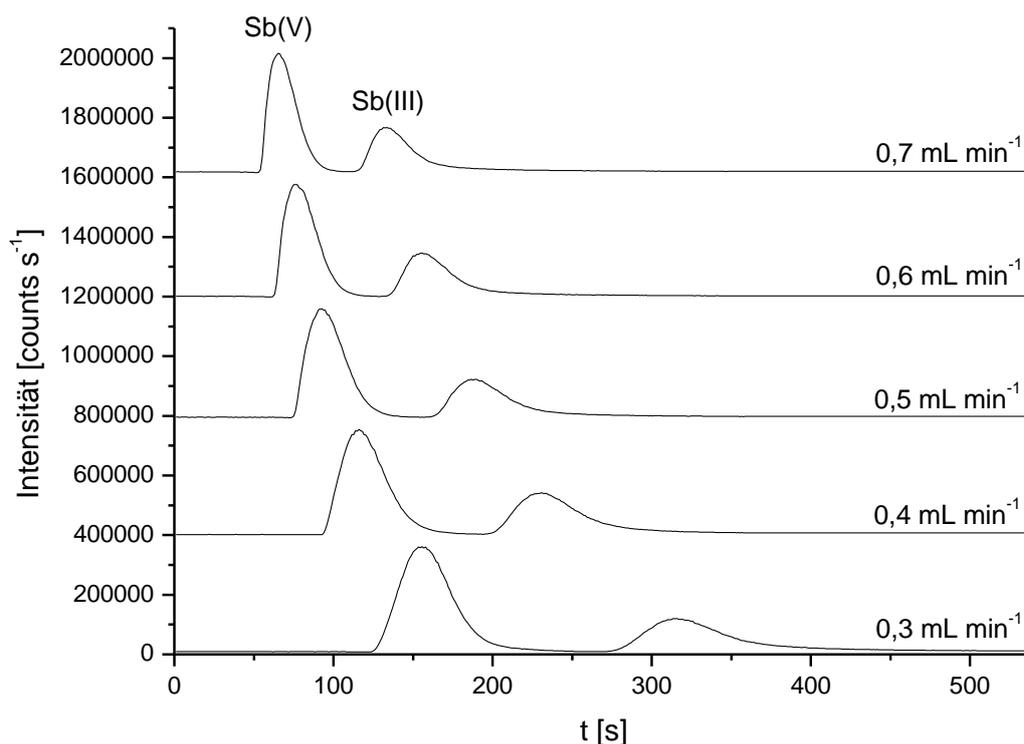
Ziel der Untersuchung in dieser Arbeit war die Erarbeitung einer Analysenmethode zur quantitativen Bestimmung von Sb(V) und Sb(III) ohne oder mit Hilfe von Komplexbildnern in geringen Konzentrationen, da durch den Zusatz von organischem Kohlenstoff die (Langzeit)stabilität der ICP-MS-Messung aufgrund von Rußablagerungen herabgesetzt wird. Eine Methode ohne Komplexbildner konnte jedoch nicht entwickelt werden, sodass zur Separation und Quantifizierung von Sb(III) und Sb(V) auf EDTA, basierend auf der Methode von Lintschinger et al. (1997), zurückgegriffen werden musste.

## 5.2. Ergebnisse

### Methodenoptimierung

Nach der Originalmethode von Lintschinger et al. (1997) und der optimierten Methode nach Foster et al. (2005) wurden die beiden anorganischen Antimonpezies sowie TMSb(V) unter Verwendung der Anionenaustauschsäule Hamilton PRP-X100 (150 mm × 4,2 mm, 10 µm) und einem 20 mM EDTA-Eluenten bei einem Fluss von 1,5 ml min<sup>-1</sup> separiert.

Der Optimierungsansatz für das Herabsetzen des Kohlenstoffeintrags in das ICP-MS lag in der Reduzierung des Flusses durch das Verwenden einer chromatographischen Trennsäule mit geringerem Durchmesser: Hamilton PRP-X100 (150 mm × 2,1 mm, 10 µm). Durch die Verringerung der Trennstrecke bzw. des Trennvolumens sollte eine gute Separation bei kleineren Flussraten möglich sein Neben der Flussrate (Abbildung 14) wurde ebenso die EDTA-Konzentration (Abbildung 15) variiert.

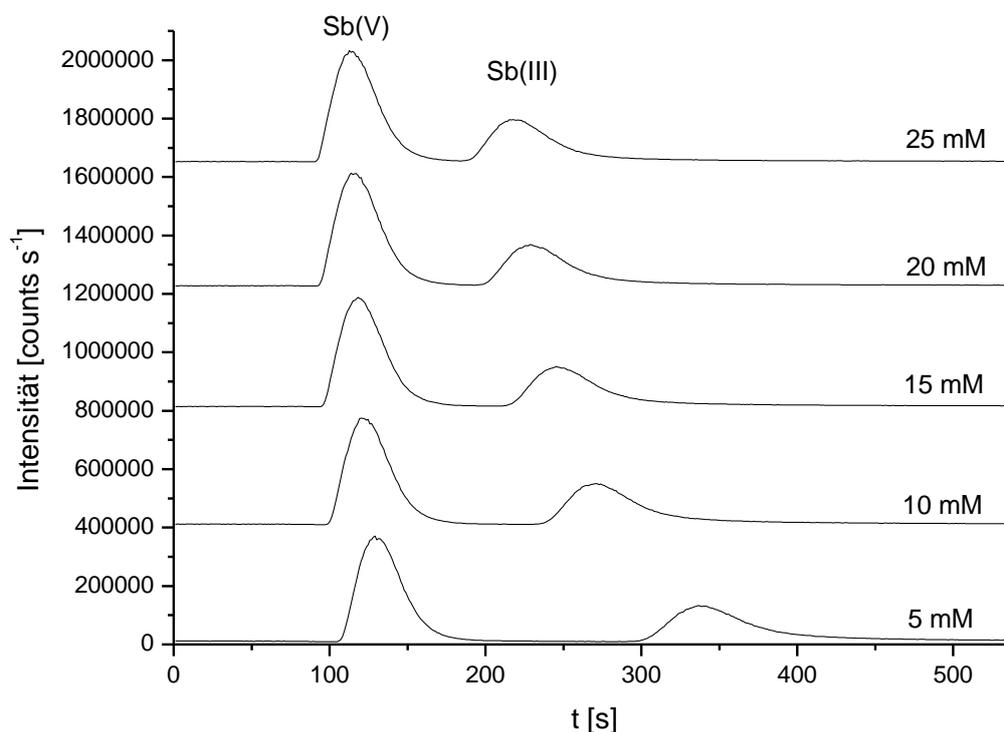


**Abb. 14:** Variation der Flussrate des 20 mM EDTA-Eluentens (Konzentration Sb(V) und Sb(III) je 20 µg l<sup>-1</sup>) bei der ICP-MS-Detektion (Geräteparameter: Tabelle 8, Anhang).

Während bei der Originalmethode nach Foster et al. (2005) ein Fluss von 1,5 ml min<sup>-1</sup> verwendet wurde, konnte durch die Verwendung der neuen Säule die Flussrate auf 0,4 ml min<sup>-1</sup>

bei guter Auflösung der beiden Spezies Sb(III) und Sb(V) ( $R = 1,6$ ) reduziert werden. Dieser Fluss wurde gewählt, da er sowohl den optimalen Arbeitsbereich des gewählten MicroMist Zerstäubers als auch der verwendeten Trennsäule darstellte. Durch das Herabsetzen des Flusses konnte der Kohlenstoffeintrag um einen Faktor von ca. zwei reduziert werden.

Die in der Originalmethode beschriebene EDTA-Konzentration von 20 mM als Optimum konnte für die neuen Säulendimensionen, wie erwartet, bestätigt werden. Mit Reduzierung der EDTA-Konzentration steigt nicht nur die Retentionszeit, es ist ebenso eine Verminderung der Peakfläche von Sb(III) zu beobachten. Für Sb(V) ist dagegen kein Einfluss der EDTA-Konzentration zu erkennen. Der Grund dafür ist in den verschiedenen Mechanismen der Komplexbildung der beiden Antimonspezies sowie in deren Retentionsverhalten mit der verwendeten Anionenaustauschsäule zu sehen. Um diesen Mechanismus aufzuklären, wurden ESI-MS Spektren sowie kombinierte HPLC-ICP-MS- und HPLC-ESI-MS-Chromatogramme von Sb(III) und Sb(V) in der Gegenwart von EDTA aufgenommen.

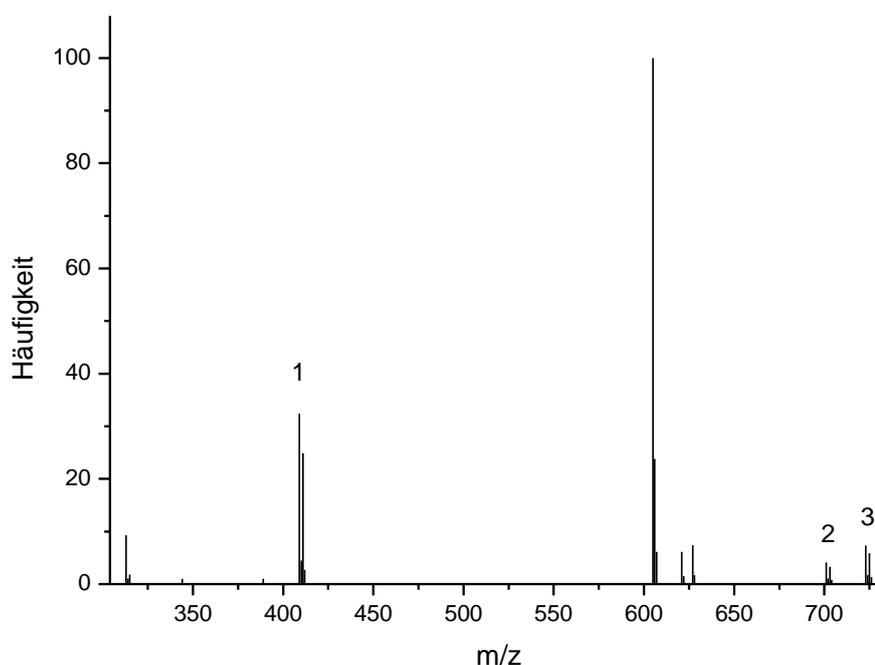


**Abb. 15: Variation der EDTA-Konzentration des Eluentens (Konzentration Sb(V) und Sb(III) je 20  $\mu\text{g l}^{-1}$ ; Kolbe et al., 2012).**

### Bildung von Sb(III)-EDTA-Komplexen

Wie aus der Literatur bekannt ist, ist es nicht möglich Sb(III) ohne Komplexbildner zu eluieren. Deshalb ist davon auszugehen, dass bei der Verwendung von EDTA als Eluent ein Sb(III)-EDTA-Komplex gebildet wird, welcher eluierbar ist. Sb(III) ist bekannt dafür sehr stabile Komplexe mit Zitrat (Zheng et al., 2001), Tartrat (Fillela et al., 2005) und EDTA (Anderegg et al., 1970) zu bilden. ESI-MS-Spektren des Sb(III)-EDTA-Komplexes existieren jedoch nicht. Es ist lediglich bekannt, dass Sb(III)-EDTA-Komplexe auch in der Gegenwart von Zitrat und Tartrat gebildet werden. Dies konnte mittels eines Chromatogramms mit ESI-Detektion bei m/z-Verhältnis von 409-411 gezeigt werden (Hill, 2007).

In dieser Arbeit wurden die Strukturen dieser Komplexe für die erhältlichen Sb(III)-Verbindungen:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (je  $5 \text{ mg l}^{-1}$ ) gelöst in EDTA (20 mM) im Scan-Modus (m/z: 300-800) aufgenommen (Geräteparameter: Tabelle 9, Anhang). Das ESI-MS-Spektrum von  $\text{SbCl}_3$  in 20 mM EDTA ist in Abbildung 16 dargestellt. Für alle drei Verbindungen konnte in Gegenwart von EDTA ein identisches ESI-Spektrum aufgenommen werden. Während die Antimonsalze  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{SbCl}_3$  komplexiert wurden, fand beim Sb(III)-Tartrat eine Umkomplexierung aufgrund der höheren Stabilität des EDTA-Komplexes statt ( $\log K([\text{Sb(III)-EDTA}]) = 24.80$  (Bhat et al., 1965)  $>$   $\log K([\text{Sb(III)-Tartrat}]) = 9.41$  (Fillela et al., 2005)).



**Abb. 16:** ESI-MS-Spektrum (6130 Quadrupole LC/MS, Agilent Technologies, negativer Modus) von  $\text{SbCl}_3$  ( $5 \text{ mg l}^{-1}$ ) gelöst in 20 mM EDTA (Kolbe et al., 2012).

Die Zuordnung der Signale erfolgte über das Isotopenverhältnis von Antimon ( $^{121}\text{Sb}/^{123}\text{Sb}$ ) und die Kalkulation der Struktur über die  $m/z$ -Fragmente. Es konnten drei Signale mit einem typischen Isotopenmuster von Antimon ermittelt werden. Dabei wurde eine maximale Abweichung von 8 % vom theoretischen Wert 1,347 des Isotopenverhältnisses  $^{121}\text{Sb}$  (57,4 %)/  $^{123}\text{Sb}$  (42,6 %) ermittelt. Neben den Sb(III)-EDTA-Komplexen wurden auch freie EDTA-Addukte im  $m/z$  Bereich 600-650 detektiert.

Die Anzahl der Kohlenstoffatome wurde über das  $[M]/[M+1]$ -Verhältnis kalkuliert, das das natürliche Isotopenverhältnis von  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  (98,9 %/1,1 %) widerspiegelt. Aufgrund der geringeren Häufigkeiten der  $[M+1]$ -Fragmente stellt die ermittelte Anzahl der Kohlenstoffatome jedoch nur einen groben Anhaltspunkt dar. In Tabelle 6 sind die registrierten Signale mit deren relativen Häufigkeiten, das Sb-Isotopenverhältnis, die Anzahl der kalkulierten Kohlenstoffatome sowie die postulierte Struktur zusammengefasst.

**Tab. 6: Charakteristika der ausgewählten Signale des ESI-MS-Spektrums der Sb(III)-EDTA-Komplexe (Abb. 16)**

Nr.	Signal		Relative Häufigkeit		Sb-Isotopen-Verhältnis	Anzahl der kalkulierten Kohlenstoffatome	Postulierte Struktur*
	$m/z$						
<b>1</b>	409	411	32.4	24.9	1.301	-	[SbY] <sup>-</sup>
	409	410	32.4	4.5	-	12.5	
	411	412	24.9	2.7	-	9.7	
<b>2</b>	701	703	4.1	3.3	1.242	-	[SbY <sub>2</sub> + 4 H <sup>+</sup> ] <sup>-</sup>
	701	702	4.1	1.1	-	24.1	
	703	704	3.3	0.8	-	21.8	
<b>3</b>	723	725	7.3	5.9	1.237	-	[SbY <sub>2</sub> + Na <sup>+</sup> + 3 H <sup>+</sup> ] <sup>-</sup>
	723	724	7.3	1.7	-	20.9	
	725	726	5.9	1.3	-	19.8	

\* Y steht für das deprotonierte, vierfach negativ geladene EDTA<sup>4-</sup>.

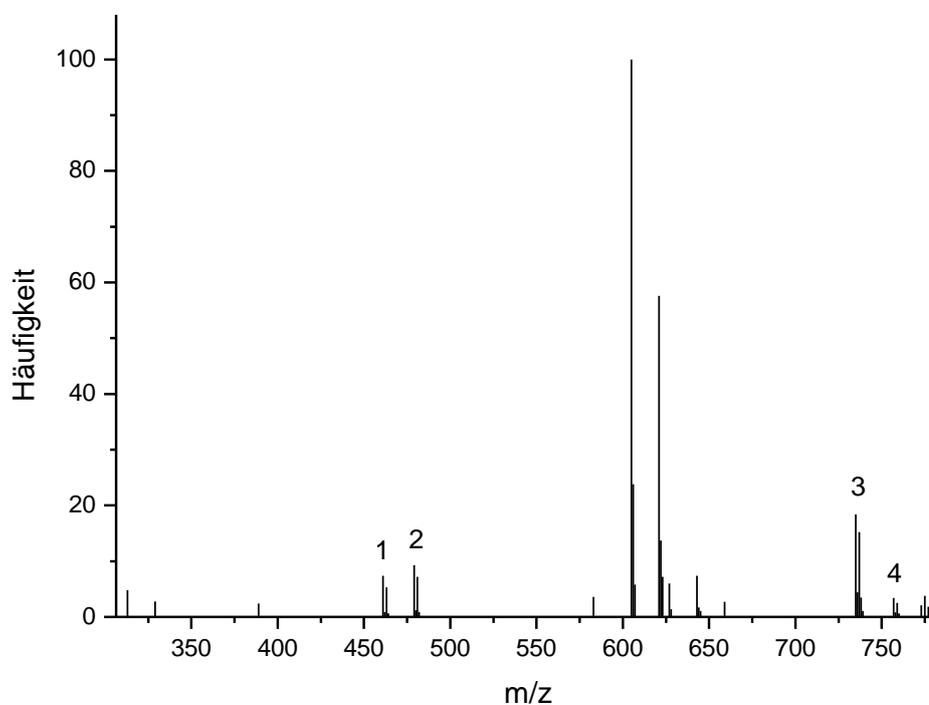
Sb ist im dreiwertigen Zustand.

Die Anzahl der kalkulierten Kohlenstoffatome ist im guten Einklang für die Komplexe mit einem (zehn C-Atome) bzw. zwei EDTA-Molekülen (20 C-Atome). Für alle drei Signale konnten eindeutige Strukturen ermittelt werden:  $\text{Sb}^{3+}$  wird koordiniert von einem (Signal 1) bzw. zwei EDTA-Molekülen (Signal 2 und 3). Bei Signal 3 wurde ein Proton der ermittelten Struktur von Signal 2 ( $[\text{SbY}_2 + 4 \text{H}^+]$ ) durch ein Natriumion, das laut Herstellerzertifikat mit einem Gehalt von  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  im EDTA enthalten ist, zu  $[\text{SbY}_2 + 3 \text{H}^+ + \text{Na}^+]^-$  substituiert. Obwohl alle drei Signale mittels ESI-MS detektiert wurden, ist lediglich die quantitative Bildung des  $[\text{SbY}]^-$ -Komplexes in wässriger Lösung auf der Anionenaustauschsäule wahrscheinlich: ohne die Zugabe von EDTA wird Sb(III) bei der Speziation mittels HPLC-ICP/MS vollständig retardiert. Dagegen wird ein Anstieg der Sensitivität von Sb(III) bei einem EDTA-Zusatz beobachtet. Die Bildung von Antimonkomplexen mit zwei EDTA-Molekülen hätte dagegen (zwei) zusätzliche Peaks bei der Antimonpeziation bei höheren Retentionszeiten zur Folge, wie es bei der Bildung eines Sb(V)-Zitrat-Komplexes beobachtet wurde (Hansen et al., 2006). Zusätzliche Peaks mit EDTA konnten jedoch nicht detektiert werden, so wie es auch in der Literatur beschrieben wurde (Hansen et al., 2011). Daher sind Antimon(III)-Komplexe mit zwei EDTA-Molekülen auf die Bildung während des Ionisationsprozesses im Massenspektrometer zurückzuführen.

### Bildung von Sb(V)-EDTA-Komplexen

Im Gegensatz zu Sb(III) hatte der EDTA Eluent keinen Einfluss auf die Chromatogramme bzw. die Speziation von Sb(V). Es konnte weder eine Veränderung der Retentionszeit noch der Empfindlichkeit von Sb(V) in der Gegenwart bzw. Abwesenheit von EDTA beobachtet werden. Daher war davon auszugehen, dass im Kontrast zu Sb(III) keine EDTA-Komplexe gebildet werden.

Sb(V)-Komplexe sind jedoch für  $\alpha$ -Hydroxysäuren, wie z.B. Zitronensäure, belegt (Guy, 1998). Informationen über Sb(V)-EDTA-Komplexe sind dagegen bisher nicht erwähnt worden. Ob eine Bildung stattfindet, wurde mittels ESI-MS-Spektrum der Sb(V)-Verbindung  $K[Sb(OH)_6]$  ( $5 \text{ mg l}^{-1}$ ) gelöst in 20 mM EDTA überprüft (Abbildung 17).



**Abb. 17: ESI-MS-Spektrum (6130 Quadrupole LC/MS, Agilent Technologies, negativer Modus) von  $K[Sb(OH)_6]$  ( $5 \text{ mg l}^{-1}$ ) gelöst in 20 mM EDTA.**

Es konnten vier Signale mit dem typischen Isotopenmuster von  $^{121}\text{Sb}/^{123}\text{Sb}$  ermittelt werden. In Tabelle 7 sind die registrierten Signale mit deren relativen Häufigkeiten, das Sb-Isotopenverhältnis, die Anzahl der kalkulierten Kohlenstoffatome sowie die postulierte Struktur zusammengefasst worden. Die Auswertung des Spektrums erfolgte analog zu den Sb(III)-EDTA-Komplexen.

**Tab. 7: Charakteristika der ausgewählten Signale des ESI-MS-Spektrums der Sb(V)-EDTA-Komplexe (Abb. 17)**

Nr.	Signal		Relative		Sb-Isotopen- Verhältnis	Anzahl der kalkulierten Kohlenstoffatome	Postulierte Struktur*
	m/z		Häufigkeit				
1	461	463	7.4	5.3	1.396	-	[SbO <sub>2</sub> Y + 2 H <sup>+</sup>
	461	462	7.4	0.9	-	10.9	H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
	463	464	5.3	0.6	-	10.2	
2	479	481	9.3	7.2	1.292	-	[SbO <sub>2</sub> Y + 2 H <sup>+</sup> + 2
	479	480	9.3	1.2	-	11.6	H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
	481	482	7.2	0.9	-	11.2	
3	735	737	18.4	15.2	1.211	-	[SbY <sub>2</sub> + 2 H <sup>+</sup> 2
	735	736	18.4	4.4	-	21.5	H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
	737	738	15.2	3.5	-	20.7	
4	757	759	3.4	2.5	1.360	-	[SbY <sub>2</sub> + Na <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>
	757	758	3.4	0.8	-	21.2	+ 2 H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
	759	760	2.5	0.6	-	21.6	

\* Y steht für das deprotonierte, vierfach negativ geladene EDTA<sup>4-</sup>.

Sb ist im fünfwertigen Zustand.

Die Diskussion über die Bildung von Sb(V)-EDTA-Komplexen muss generell unter dem Aspekt des Bildungsortes geführt werden. Wie bereits erwähnt, ist sowohl die Retentionszeit als auch die Peakfläche von Sb(V) bei der Speziation mittels HPLC-ICP/MS unbeeinflusst von der Konzentration des EDTA im Eluenten. Bei der Bildung - der im ESI-MS-Spektrum detektierten - Komplexe in wässriger Lösung, müssten zusätzliche Peaks bei höheren Retentionszeiten bei gleichzeitiger Abnahme der Peakfläche von nicht komplexierten Sb(V) beobachtet werden. Dies konnte nicht bestätigt werden. Zusätzlich gibt es in der Literatur keine Informationen über einen Sb(V)-EDTA-Komplex und nur ein Beispiel eines fünfwertigen Zentralions

(Vanadium), das mit EDTA koordiniert ist. Der angegebene  $\text{VO}_2^+$ -EDTA-Komplex (Chen et al., 2007) ist vergleichbar mit  $\text{SbO}_2^+$ -EDTA-Komplexen (Signal 1 und 2).

$\text{SbO}_2^+$  wird nur unter sehr aciden Bedingungen gebildet:  $\text{pK}_s = -0,05$  (kalkuliert aus  $\Delta G^\circ = -65,5 \text{ cal mol}^{-1}$ ; Pitman et al., 1957). Bei pH 4,5 ergäbe das eine Gleichgewichtskonzentration von nur  $2 \text{ ng l}^{-1}$ , was für eine Detektion mittels ESI-MS nicht ausreichend wäre. Durch eine Verschiebung des Gleichgewichts (großer Überschuss von EDTA) durch die Komplexbildung gemäß den Gleichungen 6 und 7 können diese Komplexe jedoch detektiert werden. Ebenso ist es theoretisch denkbar, dass ein  $\text{Sb}^{5+}$ -Ion von zwei EDTA-Molekülen koordiniert wird (Signal 3 und 4).

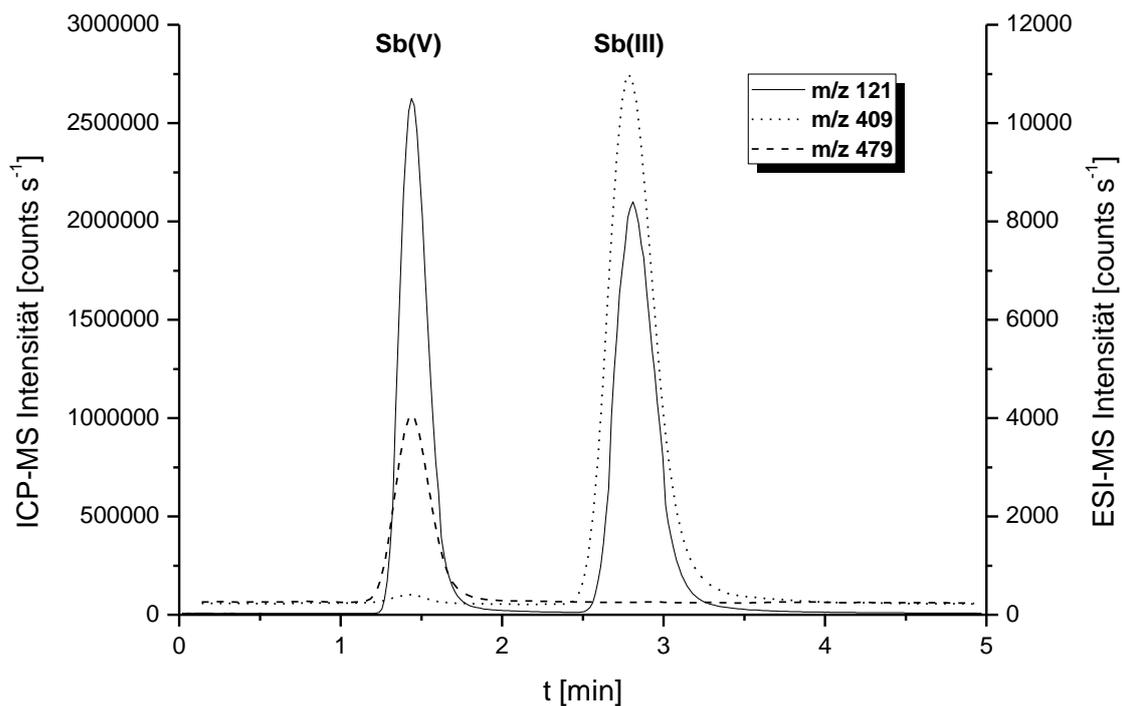


Eine Bildung von Sb(V)-EDTA-Komplexen in wässriger Lösung ist also theoretisch möglich. Dennoch weisen die Fakten eher auf eine Bildung dieser Komplexe während des Ionisierungsprozesses im Elektrospray hin, die für die chromatographische Trennung unerheblich ist.

### **Parallele HPLC-ICP-MS und HPLC-ESI-MS Detektion von Sb(III), Sb(V) und deren Komplexe**

Die Antimonisotopenmuster der in EDTA gelösten Sb(III)- und Sb(V)-Fragmente im ESI-MS-Spektrum war ein klarer Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Antimon in diesen Fragmenten. Eine Überprüfung dieser Hypothese ist über eine parallele elementspezifische (ICP-MS) und molekülspezifische Detektion (ESI-MS) nach einer chromatographischen Separation möglich. In Abbildung 18 ist ein Chromatogramm eines Sb(III)- und Sb(V)-Standards (je  $5 \text{ mg l}^{-1}$ ) gelöst in  $20 \text{ mM EDTA}$  zu sehen.

Durch die simultane Detektion durch einen Split des Eluenten nach der chromatographischen Trennung kann die Annahme, dass Antimon in den beiden am häufigsten vorkommenden Sb(III)- und Sb(V)-Fragmenten ( $m/z = 409$  ( $[\text{Sb}(\text{III})\text{Y}]^-$ ) und  $m/z = 479$  ( $[\text{Sb}(\text{V})\text{O}_2\text{Y} + 2\text{H}_2\text{O}]^-$ ) vorhanden ist, bestätigt werden. Die jeweiligen Fragmente haben identische Retentionszeiten mit ihren korrespondierenden Antimonspezies. Damit ist eindeutig bewiesen, dass in beiden Fragmenten Antimon enthalten ist, nicht jedoch dass beide Komplexe außerhalb des MS gebildet werden (wie bereits im vorherigen Kapitel diskutiert worden ist).



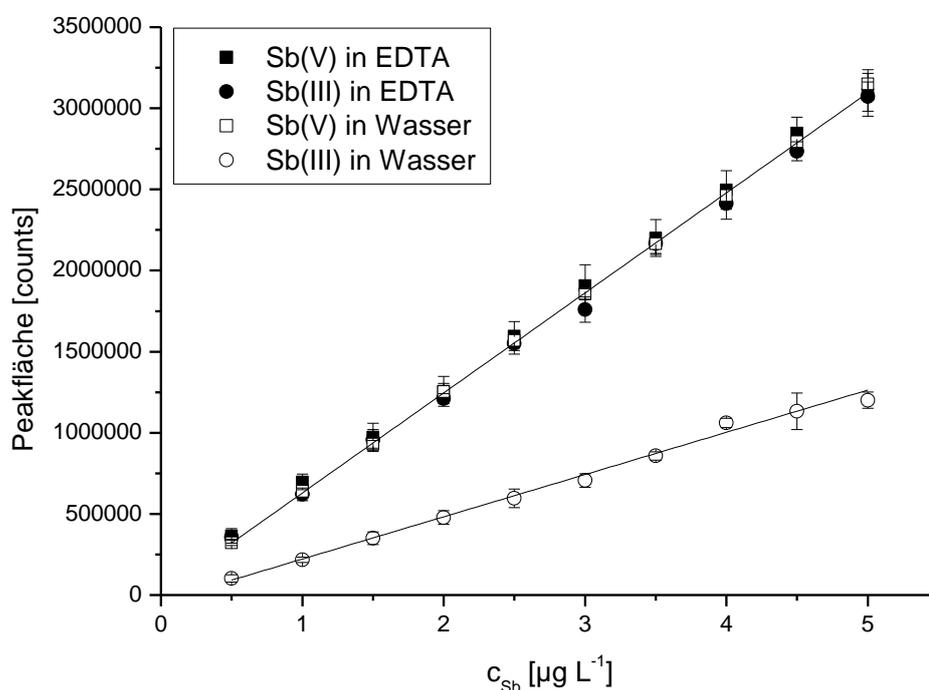
**Abb. 18:** Chromatogramm eines Sb(III)- und Sb(V)-Standards (je 5 mg l<sup>-1</sup>) gelöst in 20 mM EDTA; ICP-MS: m/z = 121, linke Skala; ESI-MS SIM-Modus: m/z = 409 und 479, rechte Skala; Split 1:1 (Kolbe et al., 2012).

### Einfluss der Probenmatrix und Probenvorbehandlung

Ein Problem der Antimonspeziation stellen die unterschiedlichen Peakflächen für Sb(III) und Sb(V) bei identischen Konzentrationen dar. Dies ist sowohl in den Abbildungen 14 und 15 zu sehen, als auch in anderen Studien dokumentiert (Potin-Gautier et al., 2005; Müller et al., 2009).

Dieses Phänomen könnte zwei Ursachen haben: Die Komplexbildung des Sb(III)-EDTA-Komplexes ist unvollständig (nicht komplexiertes Sb(III) wird retardiert mit der Folge einer geringeren Peakfläche) oder ein Unterschied in der Sensitivität der ICP-MS-Detektion der beiden Spezies. Um die erste Hypothese zu testen, wurde der Komplexbildner direkt zu der Probe (vor der Messung) als Additiv hinzugeben. Dies erhöht die Reaktionszeit zwischen Zentralion (hier Sb(III)) und dem Liganden EDTA, was eine Erhöhung der Peakfläche bei eventuell unvollständiger Komplexbildung zur Folge hätte. Der Einfluss der Probenvorbehandlung mit 20 mM EDTA im Vergleich zur wässrigen Lösung auf die Peakflächen der beiden Spezies bei der Anwendung der optimierten Methode ist in Abbildung 19 dargestellt.

Wie bereits in den vergangenen Kapiteln beschrieben, wird die Sensitivität von Sb(V) nicht durch die Gegenwart von EDTA beeinflusst. Es wurden identische Kalibriergeraden erhalten. Bei Sb(III) ist jedoch ein Anstieg der Sensitivität im Vergleich zur wässrigen Probe durch den Vorbehandlungsschritt mit 20 mM EDTA zu beobachten: Es liegen keine signifikanten Unterschiede in den Kalibrationsdaten zwischen den beiden Spezies mehr vor. Damit konnte die Hypothese der unvollständigen Komplexbildung bestätigt werden. Ein genereller Unterschied der Sensitivität beider Spezies kann bei vollständiger Komplexbildung ausgeschlossen werden.



**Abb. 19: Kalibriergeraden (zehn äquidistante Punkte, drei Parallelbestimmungen) von Sb(III) und Sb(V) gelöst in Wasser und 20 mM EDTA (Kolbe et al., 2012).**

Es stellte sich jedoch die Frage, welche Mindestreaktionszeit vor einer jeweiligen Messung erforderlich ist, um eine vollständige Komplexbildung von Sb(III) zu gewährleisten. Daher wurde die Kinetik der Komplexbildung überprüft. Es konnte eine vollständige Komplexbildung nach bereits zwei Minuten (Minimalzeit vom Transport des Vials vom Autosampler bis zur Injektion) ermittelt werden, wie es für Komplexbildungsreaktionen zu erwarten war.

Die Nachweisgrenzen der optimierten Methode inklusive Probenvorbehandlung wurden mittels 3- $\sigma$ -Kriterium bestimmt. Mit Nachweisgrenzen von 39 ng l<sup>-1</sup> für Sb(V) und 41 ng l<sup>-1</sup> für Sb(III) erweist sich die Methode als sensitiv genug, um Antimonspezies im Spurenbereich detektieren zu können.

## **6. Originalarbeiten**

### **6.1 Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite**

Kolbe, F., Weiss, H., Morgenstern, P., Wennrich, R., Lorenz, W., Schurk, K., Stanjek, H., Daus, B.

Journal of Colloid and Interface Science 357 (2011), 460-465.



## Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite

F. Kolbe<sup>a</sup>, H. Weiss<sup>a</sup>, P. Morgenstern<sup>b</sup>, R. Wennrich<sup>b</sup>, W. Lorenz<sup>c</sup>, K. Schurk<sup>d</sup>, H. Stanjek<sup>d</sup>, B. Daus<sup>a,\*</sup><sup>a</sup>UFZ – Helmholtz Centre for Environmental Research, Department of Groundwater Remediation, Permoserstrasse 14, 04318 Leipzig, Germany<sup>b</sup>UFZ – Helmholtz Centre for Environmental Research, Department of Analytical Chemistry, Permoserstrasse 14, 04318 Leipzig, Germany<sup>c</sup>Martin-Luther-University-Halle-Wittenberg, Foodchemistry and Environmental Chemistry, Institute of Chemistry, Kurt-Mothes-Strasse 2, 06120 Halle, Germany<sup>d</sup>RWTH Aachen University, Clay and Interface Mineralogy, Bunsenstrasse 8, 52072 Aachen, Germany

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 27 September 2010

Accepted 28 January 2011

Available online 3 February 2011

## Keywords:

Arsenic species

Antimony species

Sorption isotherms

Sorption competition

Water treatment

## ABSTRACT

Two akaganeite materials were tested for the removal of antimonate, trimethyl antimonate, arsenate, arsenite, and dimethyl arsenate from water: a commercial product (GEH) and a synthesized akaganeite. The two materials show similar  $q_{\max}$  values, but differ in their  $K_L$  values. This could be a result of their different crystal sizes indicated by sharper XRD reflections of the synthesized akaganeite compared with GEH. Batch experiments were carried out using all species to investigate the influence of the pH on their sorption onto the commercial material. The best results for the removal of antimonate and arsenate were achieved under acidic conditions, while the sorption of arsenite has an optimum at pH 7. The maximum loadings vary from 450 mg g<sup>-1</sup> (antimonate at pH 2.2.) to 2 mg g<sup>-1</sup> (trimethyl antimonate at pH 7). Competition reactions (up to a 10-fold excess of the competitor ion) were studied with antimonate, arsenate, and phosphate. The sorption capacity of arsenate decreases up to 12.5% by adding phosphate (ratio 1:10), but the addition of antimonate did not influence the sorption of arsenate. Conversely, the sorption of antimonate decreases due to the addition of 10-fold concentration of arsenate (31%) or phosphate (27%).

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Antimony and arsenic occur widely throughout the environment with geogenic as well as anthropogenic sources. Most antimony and arsenic in the environment originate from natural sources, appear in minerals, and can be mobilized through weathering and microbial activities. Smaller but still significant sources are anthropogenic; e.g., arsenic and antimony compounds are distributed as by-products in mining and ore processing. Chemical similarities between antimony and arsenic are often discussed in order to transfer the knowledge from arsenic to antimony. Arsenic was extensively studied in the past, but the transfer to the behavior of antimony resulted in questionable conclusions [1].

Both antimony [2,3] and arsenic [4] are harmful contaminants of water resources. Today, environmental arsenic problems have been recognized in numerous countries around the world (e.g., parts of Bangladesh, India, Taiwan, Vietnam, China, and Mexico). With millions of people around the world facing potential adverse health effects from arsenic, the need for effective techniques to remove arsenic from drinking water is pressing [5,6].

The relevance and toxicity vary among the different species of both antimony and arsenic. The major oxidation states in the aqueous environment are antimonite (Sb(III)) and arsenite (As(III))

under anoxic conditions and antimonate (Sb(V)) and arsenate (As(V)) under oxic conditions. In addition to inorganic species, methylated compounds of both metalloids are known. Methylated antimony species can be expected in contaminated and natural waters. Filella et al. reported the occurrence of methylated compounds in several waters [2,3]. Methylated arsenic compound can reach higher concentrations in waters through anthropogenic input [7].

The differences in toxicity among the various arsenic species are well known [8]. Compared to the extensive data for the toxicity of arsenic species, very little information concerning the toxicity of antimony species is available [9].

Although each of these metalloid compounds has different toxicities, there exist only thresholds for the total concentration of antimony and arsenic. The maximum contaminant levels (MCL) in drinking water of antimony vary slightly from 5 µg L<sup>-1</sup> (WHO, 2003; European Communities, 1998) to 6 µg L<sup>-1</sup> (US EPA, 2009), whereas the value for arsenic given in these regulations is 10 µg L<sup>-1</sup>. In many areas worldwide in which these two elements are geogenically enriched, in the vicinity of mines, ore-processing facilities, and otherwise anthropogenically polluted regions, the total concentration of arsenic and antimony in the raw water exceeds these limits. Hence, water treatment is necessary to assure pure water with concentrations below the required thresholds.

Established techniques for removal of arsenic from water samples are precipitation and coagulation, ion exchange, and adsorption using various materials [10].

\* Corresponding author. Fax: +49 341 1834.

E-mail address: birgit.daus@ufz.de (B. Daus).

Highly effective is the removal of arsenic by sorption on iron-(hydr)oxides, especially goethite and ferrihydrite, which are widely discussed in the literature [11]. Such materials have a high sorption capacity, which results in a long lifetime and thus low operational costs.

The commercially available granular iron hydroxide (GEH), specified as akaganeite, is one of these iron-(hydr)oxides with a remarkably high specific surface of approximately  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [12]. This is in the range of the values reported for ferrihydrite, which varies depending on the pretreatment between 200 and  $840 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [13]. The specific surface area of GEH is significantly higher than those of goethite, which ranges depending on the synthetic pathway between 11 and  $153 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [14].

Akaganeite has a hollandite-like crystal structure containing a structural tunnel, which is stabilized by anions such as chloride [15]. The point of zero charge (pzc) is 7.4, which is similar to the values of goethite and ferrihydrite [16].

Since antimony has traditionally been understood to be chemically similar to arsenic, the methods used for the removal of arsenic could possibly be used for antimony as well. However, little information is available regarding the removal of antimony from water. Sorption on activated alumina, hydroxyapatite, kaolinite, and iron oxides had been employed. Precipitation and coagulation of Sb(V) and Sb(III) with ferric or aluminum salts were reported to be quite effective [17]. However, the costs of these methods are high and not suitable for small water facilities.

Akaganeite-type adsorbents have also been successfully applied in recent years to remove inorganic arsenic species from drinking water [12]. However, little is known about the sorption of inorganic antimony species onto akaganeite, and the sorption of the methylated antimony species has not to our knowledge been previously tested.

The aim of this study was to compare the sorption behavior of the inorganic arsenic species, the pentavalent antimony, and two methylated species, dimethylarsinic acid (DMA(V)) and trimethyl antimonate (TMSb(V)), onto a synthesized akaganeite (SynA) and a commercially available technical product (GEH). Antimonite has a low solubility in water. The concentration of Sb(III) by dissolving  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  in reconstituted standard water is reported to be  $2.18 \text{ mg L}^{-1}$  at pH 3 and  $0.62 \text{ mg L}^{-1}$  at pH 7 [18]. Therefore, this species was excluded from this study.

The influence of the pH as an important parameter for the sorption process of the different species will be discussed, as well as the influence of other competitive ions, such as phosphate, on the sorption process.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals and materials

All chemicals used were pure grade or higher. Stock solutions containing  $1 \text{ g L}^{-1}$  of As or Sb were prepared from  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  (Riedel de Haën),  $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$  (Sigma–Aldrich),  $\text{As}_2\text{O}_5$  (Titrisol, Merck),  $\text{NaAsO}_2$  (Merck), and  $\text{HAsO}_2(\text{CH}_3)_2$  (Sigma–Aldrich). Deionized water ( $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , Direct-QTM 5 system; Millipore) was used to prepare the stock solutions and all necessary dilutions.

The commercial product GEH (GEH 101; GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG; Osnabrück, Germany) has a grain size of 0.3–2 mm. The original material was dried for 1 h at  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  and was ground to a fraction  $<100 \mu\text{m}$ .

### 2.2. Preparation of SynA

Akaganeite (SynA) was synthesized by slow hydrolysis of a 1 M  $\text{FeCl}_3$  solution. A solution of 1 L deionized water containing 269 g

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. (Merck) was prepared at room temperature. Then 750 mL of 1 M KOH (Roth) was added drop-by-drop over approximately 2 h. The reddish brown solution was stored in an oven at  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  in a closed 2-L glass bottle for 8 days. During this period the solution became lighter in color and a compact light-brown precipitate formed. Then, the supernatant liquid was removed by centrifugation and replaced with deionized water. The pH value of the suspension was adjusted to about 7 through drop-by-drop addition of 5 M KOH. Finally, the precipitated material was washed out and centrifuged three times and then freeze-dried. The fine-grained material was used without additional grinding.

### 2.3. Batch adsorption experiments

For adsorption experiments, two materials, the commercially available GEH and the SynA, were used. For each trial, an amount of 100 mg of the sorbent was added to 50 mL test solution in a 60 mL polyethylene vial. The initial concentrations of each species under investigation varied from 1 to  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  by appropriate dilution of the stock solutions. The pH value was adjusted using NaOH (stock solution 1 M, TitriPUR, Merck) and HCl (stock solution 1 M, TitriPUR, Merck) for the trivalent compounds or  $\text{HNO}_3$  (stock solution 1 M, Titrisol, Merck) for the pentavalent compounds. The pH values were 2.2 (pH value of arsenate stock solution), 4.4 (pH value of arsenite stock solution), and 7.0. The ionic strength was adjusted with  $\text{KNO}_3$  (Sigma–Aldrich) to a final concentration of 10 mM. The samples were shaken for 24 h at 150 rpm at room temperature, which had previously been found to be sufficient to reach equilibrium [19]. The two phases were separated by centrifugation (3000 rpm, 10 min). The concentrations of antimony and arsenic were analyzed in the resulting supernatant solutions.

For the competition experiments the concentration of arsenate or antimonate as primary ion was chosen to be  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . The corresponding sorption capacity for these metalloids at this initial concentration is approximately  $5 \text{ mg g}^{-1}$ , which is a typical breakthrough loading in water-works filters. The concentrations of the competition ions (arsenate, antimonite, or phosphate (as  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) were varied from 1 to  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . The pH was adjusted to 7. A volume of 50 mL of the mixed solution was added to 0.1 g GEH material ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ). The material was shaken for 24 h at 150 rpm at room temperature. The supernatant liquid after centrifugation (3000 rpm, 10 min) was analyzed for arsenic and antimony. Three replicates were accomplished for each experiment.

### 2.4. Analytical procedures

Depending on the concentration of the liquid phase, two different analytical techniques were applied. Inductively coupled plasma–mass spectrometry (VG PQ ExCell, THERMO) and inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry (CIROS, Spectro A.I.) were used to determine the concentration of antimony and arsenic in the solutions  $<100 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $>100 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively.

Elemental composition of the adsorbents was determined employing energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (X-LAB 2000, SPECTRO A.I.), running the software package X-Lab Pro 2.2 with a set of geological standard materials (07309–07312, 07409, and 07411—all GBW; LKSD-1 and LKSD-4—both CCRMP–CANMET–MMSL; SRM2704 and SRM2710—both NIST). The material was dried at  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h, and afterward ground by means of an agate ball mill (Retsch S 100). To match both the concentration range and the sample matrix of the calibration samples, the original materials were individually diluted with  $\text{SiO}_2$  powder (Riedel–de–Haen) and homogenized. Sample preparation was accomplished by mixing this material with stearine wax

**Table 1**  
GEH material: Results of XRF analysis.

Analyte	Concentration
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79.0%
Cl	2.11%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13%
MgO	0.10%
SiO <sub>2</sub>	0.86%
CaO	0.08%
Na <sub>2</sub> O	0.06%
TiO <sub>2</sub>	0.05%
S	2200 mg kg <sup>-1</sup>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	210 mg kg <sup>-1</sup>

(Hoechst wax for XRF analysis) as binder in a ratio 80:20 w/w and pressing the mixtures into pellets 32 mm in diameter.

XRD analysis was done with a Huber diffractometer MC423 with a cobalt fine focus tube run at 40 kV and 20 mA. The specific surface areas were determined by N<sub>2</sub>-BET measurements (BELSORP-minilli; BEL Japan Inc.) at a temperature of 77.4 K.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of the sorption material

The two materials chosen for this study have a similar iron content (79% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for GEH and 77% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for SynA), which is the main constituent of these materials. The chlorine content is a little higher in the SynA material (6.0% in comparison to 2.1 of the GEH). While the SynA was synthesized from pure chemicals, the GEH is a technical product. It contains some other traces listed in Table 1.

The BET surface areas of the studied materials were significantly different; 292 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for GEH and 160 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for SynA. The average pore diameters of the materials were 3.4 nm (GEH) and 19.4 nm (SynA). XRD patterns of laboratory-synthesized samples indicate a well-crystalline akaganeite, whereas the GEH shows much broader peaks, typical for a comparatively poorer crystallinity of the product (Fig. 1).

Obviously, the better crystallinity of the synthetic material results in a smaller surface area. Crystallinity, surface area, and average pore size seem to be the main differences between both materials under investigation.

#### 3.2. Sorption isotherms—comparison of GEH and SynA

The adsorption isotherms of antimonate, trimethyl antimonate, arsenate, arsenite, and dimethylarsinic acid were analyzed onto GEH material as well as onto SynA.

The isotherms of the sorption of all species under investigation onto the GEH materials and the SynA are shown in Fig. 2.

All data, with the exception of TMSb(V), were fitted with the Langmuir equation

$$\left( q = \frac{K_L \cdot q_{\max} \cdot c_{eq}}{1 + K_L \cdot c_{eq}} \right),$$

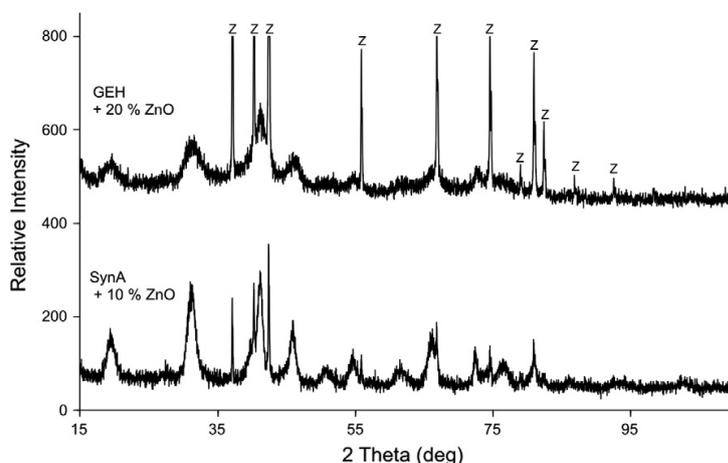
where  $q$  is the loading of the species onto the adsorbent (mg g<sup>-1</sup>),  $K_L$  the Langmuir constant (a value of a virtual bonding strength between species and adsorbent) (L mg<sup>-1</sup>),  $q_{\max}$  the maximum loading (mg g<sup>-1</sup>), which can be achieved, and  $c_{eq}$  the equilibrium concentration (mg L<sup>-1</sup>) in solution.

Because of the sorption behavior of TMSb(V), the data were linearly fitted. The refined parameters are shown in Table 2. The adsorption maxima of each species onto these two adsorbents are relatively similar. In general, the sorption capacity decreases with the presence of methyl groups in the compounds. Due to the linear isotherm within the applied concentration range, a maximum loading capacity for TMSb(V) could not be obtained. Consequently, the materials are not yet saturated, but the equilibrium concentrations are already very high. Therefore, the Langmuir-fitted parameter  $q_{\max}$  would be achieved at practically irrelevant high equilibrium concentrations. Instead of the  $q_{\max}$ , the highest determined loading (2.4 mg g<sup>-1</sup>), which corresponds to an equilibrium concentration of about 50 mg L<sup>-1</sup>, is listed in Table 2.

As expected, the sorption rate of the methylated species is lower as those of the inorganic ones. Literature data about sorption of TMSb(V) for purposes of comparison are missing.

The  $q_{\max}$  values are almost identical when comparing the synthetic akaganeite (SynA) and the technical product (GEH)—see Table 2. This is astonishing because the BET surface of the SynA material is significantly lower in comparison to GEH. A similar loading per surface would be expected and not per mass. An explanation is hard to find, but the experimental data give this clear indication.

Higher  $K_L$  values for all inorganic species on the SynA were found. These high  $K_L$  values result in high loadings at low equilibrium concentrations (e.g., MCL). As an example the value for



**Fig. 1.** XRD patterns of GEH and SynA; Z = ZnO was added as an internal standard.

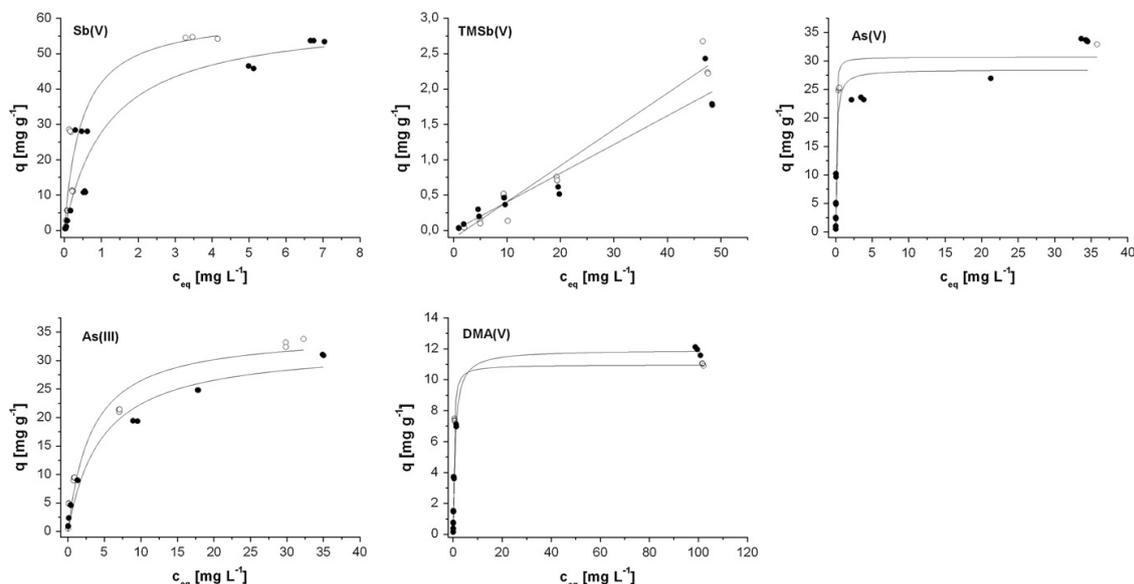


Fig. 2. Comparison of the adsorption isotherms onto GEH (black circles) and SynA (white circles); pH 7; 24 h shaking.

Table 2  
Fitted Langmuir parameters from the experimental data ( $R^2$ , coefficient of determination).

Species	Material	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
Sb(V)	SynA	2.15	61.2	0.87
	GEH	0.83	60.8	0.92
TMSb(V)	SynA	2.37 mg g <sup>-1</sup> at $c_{eq} = 50$ mg L <sup>-1</sup>		0.96
	GEH	2.00 mg g <sup>-1</sup> at $c_{eq} = 50$ mg L <sup>-1</sup>		0.94
As(V)	SynA	27.06	30.7	0.96
	GEH	7.59	29.1	0.94
As(III)	SynA	0.31	35.0	0.96
	GEH	0.22	32.6	0.97
DMA(V)	SynA	3.55	10.9	0.99
	GEH	1.20	11.9	0.99

Table 3  
GEH: Calculated sorption capacities at the threshold concentrations as  $c_{eq}$ , pH 7.

Species	Threshold concentration (μg L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$q_{SynA}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_{GEH}$ (mg g <sup>-1</sup> )
Sb(V)	5	0.65	0.25
As(V)	10	6.54	2.05
As(III)	10	0.11	0.07
DMA(V)	10	0.37	0.14

<sup>a</sup> As total concentration.

arsenate adsorbed onto SynA is 6.5 mg g<sup>-1</sup> at  $c_{eq} = 10$  μg L<sup>-1</sup> in comparison to the same ion onto the GEH would reach a loading of 2.1 mg g<sup>-1</sup> at identical equilibrium concentration. All capacities for several species at the threshold concentrations are listed in Table 3. As reference a value of 8 mg g<sup>-1</sup> [20] for an equilibrium concentration of 10 μg L<sup>-1</sup> is given for GEH material. The higher crystallinity of the synthetic material seems to result in a higher sorption capacity at low concentrations.

Surprisingly, the sorption at this low concentration is more effective for DMA(V) in comparison to As(III). However, these loadings are much lower (factor of about 20) than the one for arsenate. An oxidation of arsenite to arsenate is a standard means for increasing the sorption performance.

### 3.3. Influence of the pH value on the sorption capacity onto GEH

It is well known that the pH value of the solution might have a significant influence on sorption processes of charged ions. Two factors in this process are the change in the charge of the surface and the change in the chemical species in their dependence on the pH value.

There is a limited number of data for these influencing factors on the sorption of antimony in contrast to the sorption of arsenic. Sorption isotherms with different starting pH values were determined with GEH material. The maximal loading was chosen as a parameter to compare the influence of the pH on the sorption of the species under investigation. These values, calculated by Langmuir fitting of the corresponding isotherms, are listed in Table 4.

For Sb(V) the sorption capacity onto the different iron materials differs, also when considering the different pH values. The sorption of antimonate decreases with increasing pH. The highest values were found at a pH value of 2.2. This effect was also reported for iron-(hydr)oxide [21] and for goethite [22,23]. It depends on electrostatic interactions between the positively charged iron-(hydr)oxide surface and the negatively charged anion [Sb(OH)<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Although this pH dependence is alike for each sorbent, the maximal sorption loading might differ. Leuz et al. tested goethite at a lower initial antimonate concentration range with a resulting capacity which was higher (17 mg g<sup>-1</sup>,  $c_0 = 24$  mg L<sup>-1</sup>, pH 3) [22] than the one measured with the GEH material (11 mg g<sup>-1</sup> at  $c_0 = 23$  mg L<sup>-1</sup>, pH 2.2). Despite that, Martínez-Lladó et al. present a capacity which is slightly lower (27 mg g<sup>-1</sup>,  $c_{eq} = 1.2$  mg L<sup>-1</sup>, pH 4) [23] than in this study (32 mg g<sup>-1</sup> at  $c_{eq} = 1.2$  mg L<sup>-1</sup>, pH 4.4). In summary, the GEH material adsorbs antimonate in remarkable amounts which makes it applicable for water purification. An important capacity value for practical application is the required threshold concentration (MCL = 5 μg L<sup>-1</sup>). The calculated loading for this concentration in equilibrium is 0.25 mg g<sup>-1</sup> at pH 7 for the GEH material.

For arsenic much more data are available both for capacities and for sorption mechanisms. It is known that arsenate and arsenite form primarily binuclear bidentate complexes with iron oxide

464

F. Kolbe et al./Journal of Colloid and Interface Science 357 (2011) 460–465

**Table 4**  
GEH: Maximal loadings ( $q_{\max}$ ) of the sorption isotherms fitted with the Langmuir equation.

Species	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )		
	pH 2.2	pH 4.4	pH 7.0
Sb(V)	450.4	94.7	80.9
As(V)	108.3	42.2	29.1
As(III)	45.5	74.2	94.1
DMA(V)	15.4	21.2	11.9

surfaces. The interaction between the arsenic compound and the surface is influenced by the pH of the solution [24]. Arsenate has an adsorption maximum in an acidic medium onto ferrihydrite [25]. This is a consequence of the electrostatic interactions, which have been previously noted. This behavior is also observed for GEH in this study. The maximal loadings were in the range previously published. Deliyanni et al. determined a maximum loading of 120 mg g<sup>-1</sup> for akaganeite but only at pH 7 [26]. Guan et al. tested the sorption over a broad pH range from 2 to 12 onto GFH [27]. In acidic solutions (pH 2.0) the loadings ( $q_{\max}$ , about 100 mg g<sup>-1</sup>) are close together, but the uptake decreases less robustly when compared to the study with decreasing pH. Nevertheless, in general these results are comparable. The sorption of arsenate onto GEH is more effective than onto goethite [28] with 49 mg g<sup>-1</sup> for GEH versus 25 mg g<sup>-1</sup> for goethite at pH 5. Contrary to goethite, a two-line ferrihydrite results in similar sorption capacities on GEH with 51 mg g<sup>-1</sup> [29].

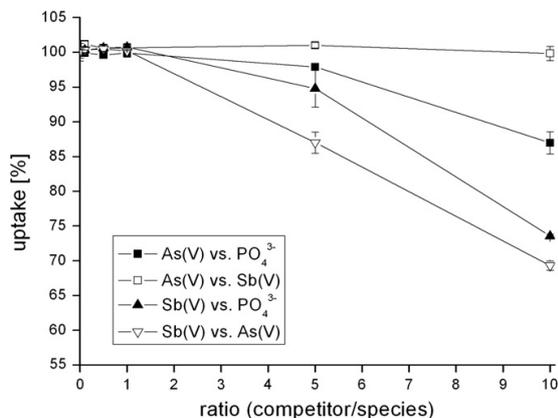
The loading of arsenate at MCL and neutral pH is 2.05 mg g<sup>-1</sup> at GEH, which is a factor of 7 higher than the values obtained for antimonate, but for its MCL of 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

The sorption of arsenite onto GEH is in the same range as arsenate. Contrary to arsenate, arsenite has a higher affinity to GEH with an increasing pH value. This was also described by Sharma et al. for amorphous hydroxide [25]. The maximum loading of arsenite onto akaganeite was predicted to be 84 mg g<sup>-1</sup> [30], which is in agreement with the findings of this study (cf. Table 4). In comparison to goethite, the sorption of arsenite onto GEH is more effective (26%, more than published by Grafe et al. [31]). This is probably an effect of the smaller specific surface of the used goethite. Despite this, Grafe et al. have also tested a two-line ferrihydrite with a higher specific surface (253 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) [29]. This material has considerably better sorption effectiveness at the initially utilized concentration levels ( $q \sim 64 \text{ mg g}^{-1}$  at  $c_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7).

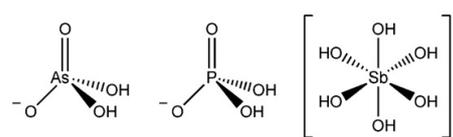
The sorption of the DMA(V) is again lower than for the inorganic species. DMA(V) with two methyl groups, which is given as an example for methylated species with a practical relevance, can only form monodentate as opposed to bidentate complexes. Therefore, the sorption affinity onto the iron oxide surface decreases immensely [32]. While the other species have a clear pH dependency, the sorption of DMA(V) is similar at all tested pH values. Sorption experiments with DMA(V) were not previously carried out onto akaganeite, but onto goethite [24,32] and onto ferrihydrite [24], indicating a higher sorption at pH 4 in comparison to pH 7. The maximum capacities for goethite are lower than with GEH, whereas ferrihydrite generates similar results. Although the sorption of DMA(V) is more effective than sorption of TMSb(V), the application of the GEH material for the removal of DMA(V) seems to be suitable to only a limited extent.

### 3.4. Competitive sorption of antimonate, arsenate, and phosphate onto GEH

Water contaminants are usually not as single ions in the water. In the previous chapter the sorption of several species was investigated at a constant ionic strength (added salt: KNO<sub>3</sub>) and a selected



**Fig. 3.** Influence of competitive ions on the sorption of arsenate (square) and antimonate (triangle) onto GEH, pH 7; 24 h shaking, loading about 5 mg g<sup>-1</sup>.



**Fig. 4.** Chemical structures of arsenate, phosphate, and antimonate at pH 7.

pH value, but without any ions that are known to compete for the sorption sites. In this section the influence of antimonate on the sorption of arsenate and vice versa is investigated. Additionally, phosphate was included in this study because of its well-known competitive effect on the sorption of arsenate.

The results of these experiments are summarized in Fig. 3, where the loading of the arsenic or antimony is shown in relation to the ratio of the excess of the competitive ions.

Phosphate has a significant influence on the sorption of arsenate onto the GEH material when the excess is higher than one. It is known that the sorption process of arsenate onto the iron-(hydr)oxide is disturbed by phosphate [32]. This is an effect of the similar chemical structures (which are shown in Fig. 4) of several oxoanions.

The sorption mechanism of these two species should be the same, because both molecules are tetrahedral oxoanions with similar  $pK_a$  values. This effect is already observed at a concentration ratio of 1:1 (phosphate:arsenate), even at a low loading of about 5 mg g<sup>-1</sup> arsenate. The sorption loading decreases to 4.2 mg g<sup>-1</sup> at a ratio of 10:1. This is remarkable, because the sorption capacity is considerably separate from the maximum loading. The effect of the hexahedral antimonate on the sorption of arsenate can be neglected. This larger molecule did not disturb the sorption of arsenate at this concentration range. However, the use of the same sorption sites is also postulated for antimony.

The sorption of antimonate was disturbed to a higher extent by arsenate as well as phosphate. The loading of antimonate decreases by about 26% in the presence of a 10-fold excess of phosphate and by about 31% for the same excess of arsenate.

## 4. Conclusions

The investigated materials (synthesized akaganeite SynA and the commercially available GEH) have a similar chemical composi-

tion, but they differ in their crystallinity, specific surfaces, and pore structures. Nevertheless, comparable maximum sorption loadings for both materials for each of the species investigated were calculated. Differences were only found at low equilibrium concentrations. The synthesized material is characterized by a higher  $K_L$  value and consequently a higher sorption capacity, at, e.g., drinking water threshold concentrations.

The most important factor for an effective sorption of ions is the charge of the adsorber. This charge is influenced by the pzc of the sorbents. With a pzc of about 7.4 the surface should be positively charged under the pH conditions tested, but to a different extent. For instance, the sorption capacities of negatively charged arsenate can be increased by a factor of 3.8 by decreasing the pH from 7 to 2.2. A similar effect was also observed for antimonate. Conversely, the sorption of arsenite decreases by decreasing pH. This neutral molecule sorbs better, when the positive charge of the surface of the GEH is smaller.

However, all investigated inorganic species can be adsorbed in remarkable amounts. These sorption capacities are even higher than for other common adsorbers (e.g., goethite) due to the high specific surface of the GEH material. The sorption of the methylated species is relatively independent from pH. The loadings are much lower than for the inorganic species. Because of these low capacities, GEH is not advisable for the removal of TMSb(V) from water. For these more nonpolar species, adsorbers with different chemical properties (e.g., activated carbon) should be tested.

The occurrence of other ions, such as phosphate, also has an influence on the sorption capacities. The well-known effect of phosphate was confirmed for the GEH material as well. The presence of antimonate has no influence on the sorption of arsenate up to a surplus of factor 10. This is not the case for the opposite case: sorption of antimonate decreases immensely by adding arsenate as well as phosphate. The sorption of phosphate as well as arsenate seems to be favored in comparison to the sorption of antimonate.

#### Acknowledgments

The authors thank the BMBF for financial support within the program Geotechnologien (project: MicroActive, 03G0710E). The

HGF CITE program also provided financial support. For skillful technical assistance, we thank Birgit Forkert, Jutta Fröhlich, and Ines Volkmann.

#### References

- [1] S.C. Wilson, P.V. Lockwood, P.M. Ahley, M. Tighe, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 1169.
- [2] M. Filella, N. Belzile, Y.W. Chen, *Earth Sci. Rev.* 57 (2002) 125.
- [3] M. Filella, N. Belzile, Y.W. Chen, *Earth Sci. Rev.* 59 (2002) 265.
- [4] C.F. Harvey, C.H. Swartz, A.B.M. Badruzzaman, N. Keon-Blute, W. Yu, M. Ashraf Ali, J. Jay, R. Beckie, V. Niedan, D. Brabander, P.M. Oates, K.N. Ashfaq, S. Islam, H.F. Hemond, M. Freeze Ahmed, *Science* 298 (2002) 1602.
- [5] B.K. Mandal, K.T. Suzuki, *Talanta* 58 (2002) 201.
- [6] D. van Harlem, S.A. Bakker, L.G. Amy, J.C. van Dijk, *Drink Water Eng. Sci.* 2 (2009) 29.
- [7] Z. Cheng, A. van Geen, R. Louis, N. Nikolaidis, R. Bailey, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7762.
- [8] M. Bissen, F.H. Frimmel, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 31 (2003) 97.
- [9] T.W. Gebel, H.R. Suchenwirth, C. Bolten, H.H. Dunkelberg, *Environ. Health Perspect.* 106 (1998) 33.
- [10] M.J. DeMarco, A.K. SenGupta, J.E. Greenleaf, *Water Res.* 37 (2003) 164.
- [11] J.S. Zhang, R. Stanforth, S.O. Pehkonen, *J. Colloid Interface Sci.* 317 (2008) 35.
- [12] W. Driehaus, M. Jekel, U. Hildebrandt, *J. Water SRT-Aqua* 47 (1998) 30.
- [13] J.L. Jambor, J.E. Dutrizac, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2549.
- [14] M. Kosmulski, S. Durand-Vidal, E. Maczka, J.B. Rosenholm, *J. Colloid Interface Sci.* 271 (2004) 261.
- [15] E.A. Deliyanni, D.N. Bakoyannakis, A.I. Zouboulis, K.A. Matis, L. Nalbaldian, *Microporous Mesoporous Mater.* 42 (2001) 49.
- [16] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, second ed., 2003, pp. 235.
- [17] X. Guo, Z. Wu, M. He, *Water Res.* 43 (2009) 4327.
- [18] European Union Risk Assessment Report, 2008, pp. 27.
- [19] B. Daus, R. Wennrich, H. Weiss, *Water Res.* 38 (2004) 2948.
- [20] M. Badruzzaman, P. Westerhoff, D.R.U. Knappe, *Water Res.* 38 (2004) 4002.
- [21] M. Thighe, P. Lockwood, S. Wilson, *J. Environ. Monit.* 7 (2005) 1177.
- [22] A.K. Leuz, H. Mönch, C.A. Johnson, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7277.
- [23] X. Martínez-Lladó, J. De Pablo, J. Giménez, C. Ayora, V. Martí, M. Rovira, *Solvent Extr. Ion Exch.* 26 (2008) 289.
- [24] B.J. Lafferty, R.H. Loeppert, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2120.
- [25] V.K. Sharma, M. Sohn, *Environ. Int.* 35 (2009) 743.
- [26] E.A. Deliyanni, D.N. Bakoyannakis, A.I. Zouboulis, K.A. Matis, *Chemosphere* 50 (2003) 155.
- [27] X.H. Guan, J. Wang, C.C. Chusuei, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 178.
- [28] K.A. Matis, A.I. Zouboulis, D. Zamboulis, A.V. Valtadorou, *Water, Air, Soil Pollut.* 111 (1999) 297.
- [29] M. Grafe, M.J. Eick, P.R. Grossl, A.M. Saunders, *J. Environ. Qual.* 31 (2002) 1115.
- [30] E.A. Deliyanni, L. Nalbaldian, K.A. Matis, *J. Colloid Interface Sci.* 302 (2006) 458.
- [31] M. Grafe, M.J. Eick, P.R. Grossl, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65 (2001) 1680.
- [32] J.S. Zhang, R.S. Stanforth, S.O. Pehkonen, *J. Colloid Interface Sci.* 306 (2007) 16.

## **6.2 Remobilization of pentavalent antimony and vanadium from a granular iron hydroxide material – A comparative study of different leaching systems**

Kolbe, F., Weiss, H., Wennrich, R., Lorenz, W.G., Daus, B.

Talanta 85 (2011), 2089-2093.



## Remobilization of pentavalent antimony and vanadium from a granular iron hydroxide material – A comparative study of different leaching systems

Falko Kolbe<sup>a</sup>, Holger Weiss<sup>a</sup>, Rainer Wennrich<sup>b</sup>, Wilhelm Georg Lorenz<sup>c</sup>, Birgit Daus<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Groundwater Remediation, UFZ – Helmholtz Centre for Environmental Research, Permoserstrasse 15, 04318 Leipzig, Germany

<sup>b</sup> Department of Analytical Chemistry, UFZ – Helmholtz Centre for Environmental Research, Permoserstrasse 15, 04318 Leipzig, Germany

<sup>c</sup> Martin-Luther-University-Halle-Wittenberg, Foodchemistry and Environmental Chemistry, Institute of Chemistry, Kurt-Mothes-Strasse 2, 06120 Halle, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 11 February 2011

Received in revised form 8 July 2011

Accepted 9 July 2011

Available online 4 August 2011

#### Keywords:

Antimonate

Vanadate

Granular ferric hydroxide

Remobilization

Rotating coiled columns

Extraction cell

### ABSTRACT

The remobilization of antimony and vanadium from previously loaded commercial granular ferric-hydroxide GEH material (intended for water treatment) was examined by using a sequential extraction procedure and three different leaching systems to evaluate their physicochemical mobility and potential availability under different simulated environmental conditions. A classical batch extraction, an extraction cell (EC) and rotating-coiled columns (RCC) were used as extraction systems.

For each system it could be shown that the content of ion-exchangeable antimony and vanadium in previously loaded material is negligible (<1.5%). The oxyanions were sorbed strongly and could be predominantly remobilized through reducing agents, which means through dissolution of the iron (hydr)oxide matrix.

The major advantages of dynamic systems in comparison to batchwise fractionation technique are the drastically reduced extraction time and the possibility of generating information to the leaching kinetics. It is shown that the efficiency of the three leaching systems is quite different employing Wenzel's sequential fractionation protocol. Only by working with RCC, the iron (hydr)oxide matrix was completely dissolved within four steps resulting in the total mobilization of antimony and vanadium. EC seems to be less suitable for leaching studies of Sb and V sorbed on iron(hydr)oxide. The remobilizable proportion of the several fractions was lower in comparison to batch and RCC and seems to be a result of an agglomeration of the GEH in the EC device.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

GEH (GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabrück) is a widely used commercial product for water treatment. It is specified as akaganeite. This sorbent can be used for the removal of oxyanions like, arsenate [1–3], antimonate [4,5] and vanadate [6,7] from water. The uptake of these metal(loid)s is influenced by pH value, ionic strength and sorption competitors and can vary up to a value of several hundred milligrams of metal(loid) per gram of akaganeite. A more detailed discussion about the material and the sorption behavior is given by Driehaus et al. [2] and Kolbe et al. [8].

Next to sorption capacities, the bonding strengths between the adsorber and the metal(loid)s play a decisive role for risk assessment by disposal of such a material that had been used for water treatment. As well-known from many studies targeted at arsenic, also the mobility, the bio-availability and the toxicity of antimonate and vanadate depend mainly on their chemical form.

For the assessment of environmental exposure related to trace metals and metalloids, different groups of extractants are commonly used, including water, buffered aqueous salt solutions, and weak or strong acids, reductive or oxidative extractants and complexing agents [9].

Batch sequential extraction procedures are traditionally used for the fractionation of metal(loid)s according to their mobility [10–13]. The 'nominal forms' determined by operational fractionation are employed to estimate the amounts of metal(loid)s in different 'reservoirs' in soil and sediment materials that could be mobilized under changes in chemical properties, especially of soil and sediments [14–17]. The original [13] and modified BCR procedures [18] have received widespread acceptance, especially for metals. However, a five step batch procedure was developed by Wenzel et al. [19] for the leaching of arsenic from iron(hydr)oxide enriched soils. In comparison to the BCR procedure Wenzel's scheme is characterized by two significant differences. While the BCR procedure was designed for the leaching of metals (cations), Wenzel's procedure is specific for the oxyanion arsenate, and therefore it seems to be most suitable for the leaching of antimonate and vanadate. Additionally, a distinction between amorphous and

\* Corresponding author. Tel.: +49 341 2351769; fax: +49 341 2351837.  
E-mail address: [birgit.daus@ufz.de](mailto:birgit.daus@ufz.de) (B. Daus).

crystalline bounded amounts of Sb and V is possible with Wenzel's scheme due to two reducible fractionation steps in comparison to one of BCR procedure.

Therefore Wenzel's scheme (sometimes slightly modified) was preferable applied in various studies, especially for leaching of As (and also of Sb) from soils. Only a few works have been published dealing with the application of leaching procedures to study the remobilization of arsenic sorbed on iron oxides [20–23], whereas there is a number of investigations that concern leaching oxyanions from alkaline solids [24].

Even though batchwise extraction methods have been consolidated as tools for investigation of the environmental behavior of potentially toxic metal(loid)s, the results are debatable since a fixed solid to liquid ratio is used, which leads to adjustment of an equilibrium. Thus, dynamic extraction procedures (both single step and sequential) are preferable. Particularly micro-column-based flow-through systems are exploited for expeditious quantification of the mobilizable pools of metal(loid)s, as well as evaluation of the desorption kinetics as well [9]. Flow-through leaching systems, rotating coiled columns (RCC) [25–27] and extraction cells (EC) [28] were preferably used for investigation of oxyanions, especially arsenic, from soils.

The aim of this study was to investigate the leaching behavior of antimony and vanadium sorbed to the commercial GEH material, and to compare two dynamic leaching systems as well as classical batch leaching applying Wenzel's sequential extraction protocol. The results are also meant to serve as a provisional risk assessment regarding the dumping of loaded iron(hydr)oxides.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Chemicals and materials

All chemicals used were pure grade. The solutions for leaching protocol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0.05 M Merck),  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  (0.05 M, Merck),  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.2 M, Merck) and  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (0.1 M, Roth) were prepared by dissolving the appropriate salts in de-ionized water (Direct-QTM 5 system; Millipore). The stock solutions were prepared by dissolving  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  (Riedel de Haen) in de-ionized water and  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Merck) in  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10%, Merck) with subsequent neutralization using  $\text{HCl}$  (1 M, Merck).

The loaded granular ferric hydroxide material under study was prepared by shaking each 15 g GEH (GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabruck, Germany) with a grain size of 0.3–2 mm and 40 mL of antimonate and vanadate (each  $1 \text{ g L}^{-1}$ ), respectively. Afterwards the loaded materials were filtrated, air-dried at  $105^\circ\text{C}$  and ground to a particle size  $<100 \mu\text{m}$ . The concentration of Sb and V in the loaded GEH materials was determined by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (X-LAB 2000, SPECTRO A.I.), after homogenizing and subsequent pelleting with stearine wax (Hoechst wax for XRF-analysis) as binder in a ratio 80:20 (m/m) resulting in concentrations of  $2100 \text{ mg kg}^{-1}$  and  $3100 \text{ mg kg}^{-1}$  of antimony and vanadium, respectively.

### 2.2. Leaching protocols

Wenzel's leaching protocol [19] was applied for batch, RCC and EC procedures (see Sections 2.2.1–2.2.4 for modifications). Briefly, the following five extraction steps in the original scheme for 1 g solid sample are:

- 1st step (non-specifically sorbed): 0.05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 25 mL;
- 2nd step (specifically sorbed): 0.05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , 25 mL;
- 3rd step (amorphous Fe oxides bound): 0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pH 3.25, 25 mL, in the dark;

- 4th step (crystalline Fe oxide bound): 0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 0.1 M L-ascorbic acid, 25 mL,  $96^\circ\text{C}$ ;
- 5th step (residual):  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  microwave assisted digestion, 50 mL.

#### 2.2.1. Batch leaching

The amount of the sample was reduced to 300 mg to adapt the procedure to the dynamic leaching systems (EC and RCC) where this amount was used too. In the 1st step the material was shaken with 25 mL 0.05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  for 4 h at 150 rpm in the overhead shaker. After centrifugation (3000 rpm, room temperature), the supernatant was decanted and the residual was washed with 12.5 mL of the same reagent for 1 min. The washing agent was added to the eluent. Such a washing procedure was accomplished for each further step.

In the 2nd step the procedure was repeated with 30 mL of 0.05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  for 16 h. After this, the residue was shaken in a 3rd step for 4 h using 12.5 mL 0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , followed by boiling the resulting suspension after adding of 12.5 mL 0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 0.1 M L-ascorbic acid at  $96^\circ\text{C}$  for 30 min (4th step). At least (5th step) the residue was totally dissolved with 4 mL  $\text{HNO}_3$  (60%, v/v) and 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%, v/v) microwave assisted (Microwave, Perkin Elmer).

#### 2.2.2. Leaching using extraction cell (EC)

Dried, homogeneous GEH (300 mg) was placed for leaching in the flow-through sample container with an inner volume of 2.8 mL, which was described in detail by Buanuam et al. [29]. The extraction unit was connected to the extractant reservoir and the fraction collector vials using Tygon® tubing. A peristaltic pump (Minipuls 3, Abimed-Gilson) was used to pump the extractants (steps 1–4) at a flow rate of  $3 \text{ mL min}^{-1}$  through the device containing the sample at room temperature. The resulting leachates passing through a membrane filter were collected as a sub-fraction of each 15 mL. The number of sub-fractions varies from four (step 1) to ten (steps 2–4). This means liquid-to-solid ratios (related to the initial mass) of 200 (step 1) and of 500 (steps 2–4) were achieved. Because of technical conditions, step 4 had to be executed without any heating.

After drying, the residual was completely dissolved by microwave digestion (5th step) as in the batch procedure.

#### 2.2.3. Rotating coiled column (RCC)

A RCC system Spring 3 (Institute of Analytical Instrumentation of St. Petersburg, Russia) was used. Briefly, the solid sample is retained as a stationary phase in vertical one-layer coiled polytetrafluoroethylene (PTFE) column vertical (1.5 mm inner diameter; 20 mL inner volume) fixed on one axis of a planetary centrifuge. The leaching solutions are pumped through the column via a peristaltic pump at room temperature. The fractionation of metal(loid)s is performed when the spiral column rotates around its axis (750 rpm) and simultaneously revolves around the central axis of the unit with the aid of a planetary gear (with identical rpm). Before commencing the leaching procedure, the column was filled with de-ionized water. Afterwards the aqueous slurry of the GEH material (300 mg) was filled for leaching in the PTFE column. Then, while the column was rotated, aqueous solutions of different reagents (steps 1–4), used as the mobile phase, were continuously delivered to the column at a flow rate of  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . The leachate was collected on the outlet of the column in sub-fraction of 15 mL each. The number of sub-fractions was identical to what was used in the EC technique.

A microwave digestion was not necessary, because material was entirely dissolved after the fourth step. The collected sub-fractions of the effluent were directly analyzed without filtration.

### 2.3. Analytical procedure

All sub-fractions and the dissolved residuals were analyzed after appropriate dilution by ICP-atomic emission spectrometry (CIROS, Spectro A.I.) at the emission lines of Sb (206.833 nm) and V (292.464 nm).

Matrix adapted calibration solutions were used by appropriate addition to the leaching solutions, 0.05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0.05 M  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ , 0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0.2 M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 0.1$  M L-ascorbic acid and nitric acid.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Batch leaching

The pre-loaded GEH material was leached sequentially in the established batch mode first. Although batch leaching is not an appropriate technique for dynamic processes, it was used for comparison of the results with the applied RCC and EC leaching approaches.

It was found that the concentration in the solution resulting in the 1st fractionation step ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), which resolves the non-specifically sorbed anions by ion exchange, is negligible for Sb and V as shown in Table 1. Such low remobilization by  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  might be caused by the high affinity to iron(hydr)oxides as reported for Sb by Wilson et al. [30]. This finding indicates that both Sb and V are not nonspecifically sorbed at the surfaces of the particles.

Within the following 2nd fractionation step the “specifically sorbed” anions are mobilized by phosphate solution, e.g. by ligand exchange; 1.4% of antimony and no vanadium can be leached with phosphate solution.

This is in contrast to the values for arsenic, which were found for the same material to be about 20% (unpublished results), and for iron oxide impregnated brick sand to be about 10% [22]. In the literature, an identical behavior was reported for soils (10% to 20% [19,26,31]). Arsenic was mobilized in this fraction; antimony was comparably less mobile (less than 10%) [31,32]. This is in good agreement with our results. The differences in the remobilization of As in comparison to Sb by  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$  can be explained in respect to the chemical structures of the different species. Arsenate and phosphate have similar  $\text{pK}_a$  values (As(V): 2.2, 6.9 and 11.5; P(V): 2.2, 7.2 and 12.3) [35] and tetrahedral structures (Fig. 1). Although antimonate has a similar  $\text{pK}_{a1}$  value (2.6) [35], it differs in its structure [33,34] compared to arsenate and phosphate. In aqueous solution antimonate has an octahedral structure. We assume that this may be the reason for the different behavior of  $\text{H}_2\text{SbO}_4^-$  in comparison to  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . The chemistry of vanadium is even more variable. As illustrated in its Eh-pH diagram [24,38,39] under oxic conditions the vanadium(V) species is  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  (pH 7–pH 5.8), which also has a tetragonal structure (Fig. 1). The  $\text{pK}_{a1}$  value is 3.8 [36] and from the free energies [37] one can calculate the  $\text{pK}_{a2}$  (8.1) and  $\text{pK}_{a3}$  (13.3) values. However, a mobilization by ion exchange with phosphate seems again not to take place in the case of vanadate.

In the 3rd step oxalate was used to remobilize the metalloids from the amorphous iron oxide. The eluent power was enhanced in the 4th step by adding ascorbic acid and increasing of the desorption temperature to 96 °C to leach the crystalline bounded metalloids as well. As shown, most of Sb (84% of XRF value) was remobilized under reducing conditions (3rd and 4th steps) from the amorphous and crystalline iron oxides. This is even more than the Sb amounts leached from soils under reducing conditions as reported in the literature, for example 7.1–46% [40] and 30–50% [41], which points to the presence of other sparingly soluble Sb compounds in soils which is in contrast to the uniform matrix of our

material. Moreover, as regards use of the Wenzel leaching scheme, we had assessed in a previous study considerably variable mobilization rates for antimony (25–80%) from different soils in these two fractions [31]. By comparison with data for soils, it must also be considered that when extracting soil samples in the 1st and 2nd steps (leachable and the freely exchangeable fractions), substantial amounts of Sb (and V) are mobilized. This is caused by the variability of the mineral matrix components in soils in comparison to the much simpler composition of this material.

We found that more than 95% of vanadium was mobilized under reducing conditions. About 19% of antimony and 12% of vanadium of the total amount (XRF values) remained in the residual fraction.

The total concentrations of Sb and V obtained by adding up all fractions (including residue) are in good agreement with the total concentration determined by X-ray fluorescence spectrometry. The recoveries were within the mean ( $n=3$ ) 104% for antimony and 111% for vanadium, which is quite good for such a multi-step procedure.

### 3.2. Extraction cell (EC)

As stated above, batchwise extraction methods inherently are based upon the establishment of a single equilibrium between solid and liquid phases and do not involve the fast removal of desorbed compounds from the surface of the matrix. Therefore, EC as a flow-through approach, which was successfully tested in fractionation studies, was conducted to investigate the remobilization of Sb and V.

Again, neither antimony nor vanadium could be leached in the 1st and 2nd steps. Even in the 3rd and 4th steps the efficiency in mobilization of these two elements from loaded GEH under reducing conditions is decreased in relation to batch extraction substantially, despite higher liquid to solid ratios – see Table 1. Only about 35% of Sb and about 45% of V were remobilized in the oxalate and oxalate/ascorbic acid fractions, and a high portion of both elements remains in the residual fraction.

This indicates that the equilibrium state is not attained in the 3rd and 4th steps under the flow conditions in the EC (100 min total contact time in the 3rd and 4th steps). One reason for this could be that the leaching in the 4th step was done at room temperature employing EC due to technical reasons in contrast to the enhanced temperature of 96 °C using the batch technique.

Based on this finding, the leaching process was time-resolved monitored by sampling of 10 sub-fractions (of each 15 mL) in the 3rd and 4th steps using EC (Fig. 2). The resulting extractograms, i.e. plots of concentration of the elements extracted vs. sub-fraction number, show distinct differences in their pattern. Contrary to the usual shape of the plots (dropping the intensities with the number of fractions), a steady leaching of both Sb and V was obtained in the 3rd fraction. This indicates that very unfavorable conditions exist in this system for remobilization of both elements. In the 4th step by adding ascorbic acid to  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – to enhance the reductive power – the common pattern of the extractograms for V is in evidence. However, the pattern for Sb also indicated the insufficient reaction condition in the system. It could come also to formation of agglomerates, whereby intensive exchange between solid and solution would be obstructed, as discussed later on.

One can also see by the relative high remobilization rates in the 8–10 sub-fractions that the leaching is incomplete for V and Sb, and also a high residue of iron(hyd)oxides was not dissolved.

### 3.3. Rotating-coiled columns (RCC)

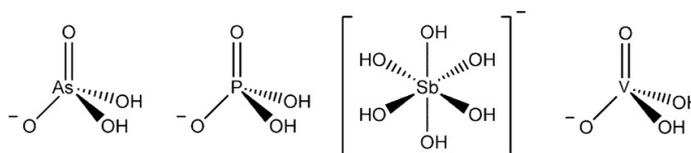
The results obtained by leaching loaded GEH samples employing RCC are also given in Table 1. As already seen above, the concentrations in ion exchangeable fractions (steps 1 and 2) are

2092

F. Kolbe et al. / Talanta 85 (2011) 2089–2093

**Table 1**Extractable amounts of antimony and vanadium in  $\text{mg kg}^{-1}$  for the several leaching systems. Results are declared as the mean of three replicates  $\pm$  standard deviation.

Element	System	1st step	2nd step ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	3rd step ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	4th step ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Residual ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Sum ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	XRF ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Recovery (%)
Sb	Batch	<LOD <sup>a</sup>	29.5 $\pm$ 6.3	695 $\pm$ 117	1070 $\pm$ 60	391 $\pm$ 98	2180 $\pm$ 282	2100	104
	EC	<LOD <sup>a</sup>	<LOD <sup>a</sup>	190 $\pm$ 78	520 $\pm$ 112	1511 $\pm$ 41	2220 $\pm$ 230		106
	RCC	<LOD <sup>a</sup>	16.1 $\pm$ 4.3	972 $\pm$ 101	1160 $\pm$ 172	No residue	2150 $\pm$ 288		103
V	Batch	<LOD <sup>b</sup>	<LOD <sup>b</sup>	1490 $\pm$ 75	1590 $\pm$ 91	371 $\pm$ 80	3460 $\pm$ 246	3100	112
	EC	<LOD <sup>b</sup>	<LOD <sup>b</sup>	418 $\pm$ 104	968 $\pm$ 66	1660 $\pm$ 276	3040 $\pm$ 445		98.1
	RCC	<LOD <sup>b</sup>	<LOD <sup>b</sup>	1680 $\pm$ 167	1210 $\pm$ 100	No residue	2892 $\pm$ 266		93.3

<sup>a</sup> LOD of Sb: 0.08  $\text{mg L}^{-1}$  using solution.<sup>b</sup> LOD of V: 0.1  $\text{mg L}^{-1}$  using solution.**Fig. 1.** Chemical structures of arsenate, phosphate, antimonate and vanadate at pH 7.

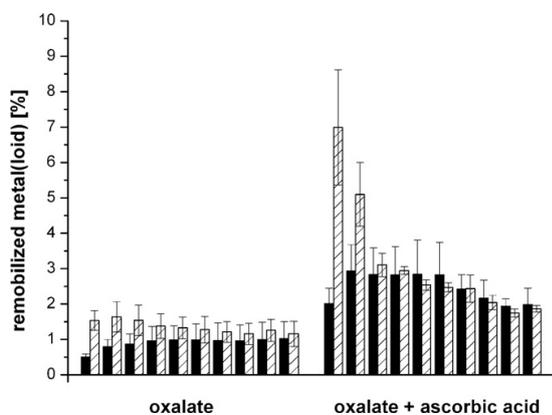
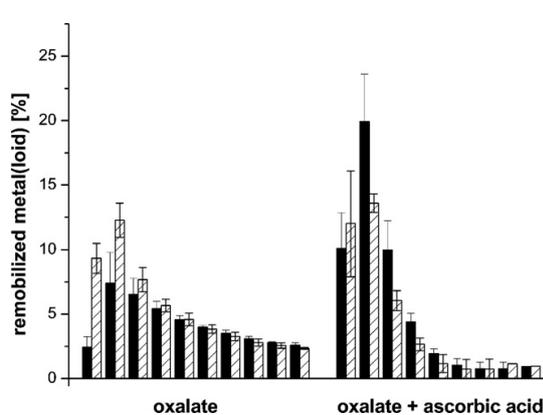
very low to non-detectable. These findings are confirmed once again with the RCC technique. However, Sb and V were very effectively remobilized in the 3rd and 4th steps applying the RCC. Using RCC technique we also could not work at elevated temperatures in step 4 due to technical reasons. Fortunately, the GEH material was completely dissolved in the 4th step, even at room temperature. This behavior is due to the intensive interactions using the RCC technique. The iron hydroxide particles are held in suspension due to the planetary forces of the RCC and no agglomeration of the samples occurs. Consequently, a maximum of surface area for leachant interaction and minimal contact of solids with barriers are realized. The equilibrium between solid and liquid phases can be adjusted very fast with constant renewal of the solvent at the solid surface. Additionally, one have to consider that repeated extractions – using in sum the identical solid to liquid ratio – result in a higher cumulative extraction yield. This results in the dissolution of the whole material, which can be expected for akaganeite under reducing conditions. The reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  leads to the dissolution of the sorption material.

This result is remarkable, since with the batch procedure in this process step, increased temperatures are used and a higher

reaction time is given. It is also in contrast to the results obtained by employing EC.

In order to understand these results better, the leaching behavior was time-resolved plotted. The extractograms in Fig. 3 demonstrate that both in the 3rd and 4th steps of Wenzel's scheme Sb and V are well mobilized. In the 9th sub-fraction of the 4th step, in which the GEH material is visually totally dissolved, <1% vanadium and <2% antimony were detectable. The content of Sb and V in the 10th to 12th sub-fractions was <1% indicating memories in the tube (to obtain 100% recovery) and the need to rinse the system carefully. As a side note, the mixing and carry-over effects by the solid material inside the column when changing the eluent are also visible by the increase in concentration from the 1st to 2nd sub-fractions.

In addition, clear differences between antimony and vanadium are shown in the extractograms. Vanadate is significantly more leachable than antimonate by both eluents in the 3rd and 4th steps. This becomes clear by the substantially stronger rise of the mobilization rate of the vanadium at the beginning of each extraction step and in the faster fade-out phase. Likewise it shows an increased mobilization rate of V (54%) in comparison to Sb (46%) in the 3rd step.

**Fig. 2.** Kinetics of the EC leaching. Black bars: Sb; striped bars: V (each bar: 15 mL of solution).**Fig. 3.** Kinetics of the RCC leaching. Black bars: Sb; striped bars: V (each bar: 15 mL of solution).

**Table 2**  
Leaching parameters of the several systems.

	Batch	EC	RCC
GEH amounts (mg)	300	300	300
Flow of the eluent (mL min <sup>-1</sup> )	–	3	2
Volume of sub-fraction (mL)	–	15	15
Total volume (steps 1–4) (mL)	100	510	510
Time duration (steps 1–4) (min)	1500	200	255
Total recoveries (Sb/V) (%)	104/111	106/98	103/93
Residual fraction (Sb/V) (%)	19/12	72/53	0/0

### 3.4. Comparison of the tested protocols

As is clearly recognizable, the RCC technique is best suited to studying the remobilization of Sb and V from GEH in comparison to batch and EC techniques (see Table 2). Because of the planetary forces, the GEH solid material is in abeyance and has a maximum of surface to leachant interaction, minimal contact of solids with barriers and no agglomeration of the solid material. The GEH is surrounded completely by the leaching reagent. Thus fast desorption/dissolution by continuous replacement with renewed eluent can be realized. The considerably reduced expenditure of time and the avoidance of working at higher temperatures are additional advantages using RCC compared with the commonly applied batch technique.

Comparing the results obtained by using EC with the other two techniques, it becomes clear that its employment to study the remobilization of Sb and V from the GEH material is less suitable (contrary to results obtained by leaching of soils and sediment, as demonstrated in the literature). An explanation would be the formation of agglomerates of the GEH particles (forming preferential flow paths through the cell), which is avoided using RCC (with application of the centrifugal forces). These bulky agglomerates inhibit an optimal distribution of the leaching reagent and lead to reduced interactions between the particles and the leaching solutions.

As can be seen from Table 2, the dynamic systems are much faster. However, the total recovery is similar for all procedures tested and remains within a usual range for such a multi-step procedure.

## 4. Conclusion

In comparing different leaching systems the question arises, how the results obtained in the laboratory experiments can be used for risk assessment in the environment. In this study a distinction between ion exchange reactions and the reducing steps has to be done. For the exchange reactions (steps 1 and 2) all approaches give similar results – almost no mobilization of antimonate and vanadate appears. For that reason the advantages or disadvantages of the leaching system are difficult to discuss. However, significant differences are observed in the next steps. The EC seems to underestimate the leaching behavior under reducing conditions. The decreased mobilization by using EC seems to be caused by forming agglomerates of the GEH particles, which inhibit an optimal distribution.

In our opinion the best approach is the RCC system. Due to constant renewal of the solvent in the dynamic systems, the reduction is enhanced compared to batch leaching and results in higher mobilization rates. Thus, RCC technique seems to be best suitable for a simulation of long term processes (however without giving a time span). The expected complete dissolution of the matrix material is a strong indication for this.

The content of amorphous and crystalline bounded Sb and V was nearly 1:1 which corresponds to the adsorber analysis resulting

by <sup>57</sup>Fe-Mössbauer spectroscopy in a ratio of approximately 59% amorphous ferrihydrite and 41% akaganeite (crystalline) [42].

Finally, the risk potential of the antimony and vanadium loaded sorption materials under oxic conditions has been evaluated as low. Remobilization is only possible with strong reducing agents by dissolving the material itself.

## Acknowledgements

The authors would like to thank the BMBF for financial support within the program “Geotechnologien” (project: “MicroActive”, 03G0710E). Financial support was also provided by the HGF “CITE” program. For skilful technical assistance we thank Jutta Fröhlich and Ines Volkmann.

## References

- [1] E.A. Delyianni, D.N. Bakoyannakis, A.I. Zouboulis, A. Matis, *Chemosphere* 50 (2003) 155–163.
- [2] W. Driehaus, M. Jekel, U. Hildebrandt, *Water SRT* 47 (1998) 30–35.
- [3] X.H. Guan, J. Wang, C.C. Chusuei, *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 178–185.
- [4] X. Martínez-Lladó, J. de Pablo, J. Giménez, C. Ayora, V. Martí, M. Rovira, *Solvent Extr. Ion Exch.* 26 (2008) 289–300.
- [5] A.K. Leuz, H. Mönch, C.A. Johnson, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7277–7282.
- [6] D.P.T. Blackmore, J. Ellis, P.J. Riley, *Water Res.* 30 (1996) 2512–2516.
- [7] A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, *Water Res.* 41 (2007) 1596–1602.
- [8] F. Kolbe, H. Weiss, P. Morgenstern, R. Wennrich, W. Lorenz, K. Schurk, H. Stanjek, B. Daus, *J. Colloid Interface Sci.* 357 (2011) 460–465.
- [9] P.S. Fedotov, W. Koerdel, M. Miro, W.J.G.M. Peijnenburg, R. Wennrich, P.M. Huang, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, in press.
- [10] W. Calmano, U. Foerstner, *Sci. Total Environ.* 28 (1983) 77–90.
- [11] U. Foerstner, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51 (1993) 5–23.
- [12] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, *Anal. Chem.* 51 (1979) 844–851.
- [13] A.M. Ure, P. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51 (1993) 135–151.
- [14] J.R. Bacon, C.M. Davidson, *Analyst* 133 (2008) 25–46.
- [15] A. Hass, P. Fine, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40 (2010) 365–399.
- [16] J. Hlavay, T. Prohaska, M. Weisz, W. Wenzel, G.J. Stinger, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 415–442.
- [17] K.L. Ling, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 38 (2008) 165–196.
- [18] G. Rauret, J.F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, P. Quevauviller, *J. Environ. Monit.* 1 (1999) 57–61.
- [19] W.W. Wenzel, N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stinger, E. Lombi, D.C. Adriano, *Anal. Chim. Acta* 436 (2001) 309–323.
- [20] A. Ghosh, A.E. Saez, W. Ela, *Sci. Total Environ.* 363 (2006) 46–59.
- [21] I. Haase, U. Förstner, *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 23 (1995) 53–60.
- [22] F.M. Islam, M.M. Rahman, S. Ahamed, *Fate of Arsenic in the Environment*, 2003, pp. 181–192. ISBN 984-32-0507-3.
- [23] J. Shan, E. Saez, W.P. Ela, *J. Environ. Eng. – ASCE* 136 (2010) 238–245.
- [24] G. Cornelis, C.A. Johnson, T. Van Gerven, C. Vandecasteele, *Appl. Geochem.* 23 (2008) 955–976.
- [25] P.S. Fedotov, A.G. Zavarzina, B. Spivalov, R. Wennrich, J. Mattusch, K. Tietze, V.V. Demin, *J. Environ. Monitor.* 4 (2002) 318–324.
- [26] P.S. Fedotov, W.J. Fitz, R. Wennrich, P. Morgenstern, W.W. Wenzel, *Anal. Chim. Acta* 538 (2005) 93–98.
- [27] M. Schreiber, M. Otto, P.S. Fedotov, R. Wennrich, *Chemosphere* 61 (2005) 107–115.
- [28] J. Buanuam, R. Wennrich, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 849–854.
- [29] J. Buanuam, K. Tiptanasup, J. Shiowatana, M. Miró, E.H. Hansen, *J. Environ. Monit.* 8 (2006) 1248–1254.
- [30] S.C. Wilson, P.V. Lockwood, P.M. Ashley, M. Tighe, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 1169–1181.
- [31] K. Müller, B. Daus, P. Morgenstern, R. Wennrich, *Water Air Soil Pollut.* 183 (2007) 427–436.
- [32] V. Eder, M. Mihaljevic, O. Sebek, Z. Nechutny, *Chemosphere* 68 (2007) 455–463.
- [33] M. Filella, N. Belzile, Y.W. Chen, *Earth Sci. Rev.* 59 (2002) 265–285.
- [34] M. Filella, P.M. May, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (21) (2003) 4013–4031.
- [35] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter 91–100., Auflage, Berlin, New York, 1985.
- [36] L. Pettersson, B. Hedman, A.M. Nenner, I. Andersson, *Acta Chem. Scand.* A 39 (1985) 499–506.
- [37] K. Post, R.G. Robins, *Electrochim. Acta* 21 (1976) 401–405.
- [38] J.D. Hem, *Geochim. Cosmochim. Acta* 41 (1977) 527–538.
- [39] C.L. Peacock, D.M. Sherman, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (2004) 1723–1733.
- [40] H. Hou, T. Takamatsu, M.K. Koshikawa, M. Hosomi, *Eur. J. Soil Sci.* 57 (2006) 214–227.
- [41] M. Tighe, P. Lockwood, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 38 (2007) 1487–1501.
- [42] S. Kleinert, E.M. Muehe, N.R. Posth, U. Dippon, B. Daus, A. Kappler, *Environ. Sci. Technol.*, doi:10.1021/es201522n, in press.

### **6.3 Analytical investigations of antimony-EDTA complexes and their use in speciation analysis**

Kolbe, F., Weiss, H., Wennrich, R., Mattusch, J., Sorkau, E., Lorenz, W.G., Daus, B.  
Fresenius Environmental Bulletin 21 (2012), 3453-3458.



## ANALYTICAL INVESTIGATIONS OF ANTIMONY-EDTA COMPLEXES AND THEIR USE IN SPECIATION ANALYSIS

Falko Kolbe<sup>1</sup>, Juergen Mattusch<sup>2</sup>, Rainer Wennrich<sup>2</sup>,  
Holger Weiss<sup>1</sup>, Eduard Sorkau<sup>3</sup>, Wilhelm Lorenz<sup>3</sup> and Birgit Daus<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Groundwater Remediation, UFZ - Helmholtz Centre for Environmental Research, Permoserstrasse 15, 04318 Leipzig, Germany

<sup>2</sup> Department of Analytical Chemistry, UFZ - Helmholtz Centre for Environmental Research, Permoserstrasse 15, 04318 Leipzig, Germany

<sup>3</sup> Institute of Chemistry, Food Chemistry and Environmental Chemistry,

Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle Germany

### ABSTRACT

An antimony speciation method was optimized using HPLC-ICP-MS and EDTA as eluent with the aim to minimize the carbon intake into the ICP-MS system and to lower the limits of detection. The flow rate was significantly decreased to 0.4 mL min<sup>-1</sup> by using a HPLC column with a smaller inner diameter (Hamilton PRP X-100, 150 mm × 2.1 mm, 10 µm). This results in short retention times, low limits of detection (< 50 ng L<sup>-1</sup>) and a considerable reduction of carbon intake.

However, different sensitivities were observed for Sb(V) and Sb(III). For understanding this phenomenon, structural information of the formed complexes were achieved via ESI-MS measurements. Antimonite was proven to be mainly complexed as negatively charged [Sb(EDTA)]<sup>-</sup> independently from initial reference substance: Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub> and Sb(III)-tartrate. For a complete formation of the Sb(III)-EDTA complex a pre-treatment of the samples and standard solutions was found to be necessary. The addition of EDTA (final concentration 20 mM) results in similar intensities for Sb(V) and Sb(III). The EDTA complex was proven to be formed completely in less than two minutes and in water samples with initial pH values of 2-11.

**KEYWORDS:** antimony speciation, EDTA complexes, sample pre-treatment, ESI-MS

### 1 INTRODUCTION

Antimony and its compounds were declared as pollutants of priority interest decades ago by the European Union (1976) [1] and by the U.S. EPA (1979) [2]. The majority of antimony has to be engendered from primary and secondary formed minerals, which can be mobilized through weathering or microbial activity. Additionally, anthropogenic sources exist as well, but to a smaller extent.

\* Corresponding author

The dominant species of antimony in water at neutral pH are the undissociated, trivalent Sb(OH)<sub>3</sub> and the anionic, pentavalent Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup> [3]. The ratio between Sb(III) and Sb(V) in natural waters depends on the environmental conditions, especially the redox potential and pH. Although Sb(III) is thermodynamically unstable, it can occur in similar and even higher concentrations than Sb(V) [4]. The existing thresholds are only given for total amounts of antimony, but speciation is nevertheless more important due to the differences in toxicity and environmental behavior [4].

Several methods concerning the speciation of antimony in aqueous solutions have been published since the 1990's - as can be seen in two reviews [5, 6], HPLC using chelating eluents is preferred for separation of the species [7, 8]. Due to low content of antimony in the aqueous environment [4], the separation is predominantly coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) or hydride-generation atomic fluorescence spectroscopy (HG-AFS) for the determination of Sb. In general, a complexation of antimonite seems to be necessary for the chromatographic separation of antimony species. Aqueous solutions of EDTA are commonly used as mobile phase resulting in the formation of the Sb(III)-EDTA complex for anion exchange separation, which is known to be very stable (log K = 24.8) [9]. The high concentration (up to 20 mM EDTA for ICP-MS and 50 mM for AFS-detection) [6] of this carbon containing eluent seems to be required for an optimal separation. Additionally, high flows (up to 1.5 mL min<sup>-1</sup>) [6] are used to yield short retention times. However, this high load of EDTA causes deposits of carbon at the interface as well as on ion lenses of the ICP-MS, which results in poor long term stability. Therefore, the aim of this study was the reduction of these effects through optimization of the chromatographic method with a smaller diameter of the column.

For understanding the separation mechanism in liquid chromatography, structural information about Sb-EDTA complexes were investigated via ESI-MS. The results will



be evaluated with respect to the used standard chemicals (chloride, oxide or tartrate of Sb(III)) and to their influence on the chromatographic separation.

Knowing the importance of the Sb(III)-EDTA complex formation, kinetic experiments of the complex formation and sample pre-treatment with EDTA was done with respect to an reliable quantification.

## 2 MATERIAL AND METHODS

### 2.1 Chemicals

All chemicals used were of analytical grade or higher. All standard solutions were dissolved in de-ionized water (Direct-QTM 5 system; Millipore). Ethylenediaminetetraacetic acid diammonium salt (EDTA, 99%, Fluka) was used as eluent and as additive for samples. Stock solutions of antimony were prepared from  $K[Sb(OH)_6]$  (99%, Riedel de Hën) and  $K_2[Sb_2(C_4H_2O_6)_2] \cdot 3H_2O$  (99%, Sigma-Aldrich) with a final concentration of  $1 \text{ g L}^{-1}$ .  $Sb_2O_3$  (99%, Merck) and  $SbCl_3$  (99%, Merck) were dissolved in water and subsequently analyzed versus an appropriately diluted Certipur® standard ( $Sb_2O_3$  in 6% HCl,  $1 \text{ g L}^{-1}$ , Merck), resulting in concentrations of  $5 \text{ mg L}^{-1}$  ( $Sb_2O_3$ ), and  $14 \text{ mg L}^{-1}$  ( $SbCl_3$ ) and used for ESI-MS analysis.

### 2.2 Optimization of speciation analysis using HPLC-ICP-MS

Based on the findings of Lintschinger et al. [10], anion exchange chromatography was coupled with ICP-MS using a Hamilton PRP-X100 column ( $150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ). The chromatographic device (Agilent Technologies 1200 Series) equipped with an autosampler and a binary pump was coupled via MicroMist nebulizer (Agilent) with an ICP-MS (Agilent Technologies 7700 Series) for elemental selective detection.

The separation was optimized by varying the concentration of EDTA (up to 25 mM) in the eluent and the pH-value (pH range: 3-6).

The following ICP-MS parameters were used: RF forward power: 1550 W, Ar plasma gas flow:  $15 \text{ L min}^{-1}$ , Ar nebulizer gas flow:  $1 \text{ L min}^{-1}$ , Ar auxiliary gas flow:  $0.9 \text{ L min}^{-1}$ , for detection of the Sb isotopes with m/z 121 and 123 were used.

### 2.3 ESI-MS measurements

Structural information from the formed EDTA-complexes was determined by ESI-MS employing a 6130 Quadrupole LC/MS (Agilent Technologies). The parameters are listed in Table 1.

The antimony compounds were dissolved in de-ionized water, as described above.  $(NH_4)_2EDTA$  (20 mM) was added to get a final antimony concentration of  $5 \text{ mg L}^{-1}$ . The resulting solutions were directly analyzed by flow injection analysis (FIA) (0.1% HCOOH and 0.1%  $CH_3OH$  as eluent) ESI-MS using the scan mode in the m/z range 300-800 to identify the molecular mass to charge ratio of

probable  $[Sb_x(EDTA)_y]^{n-}$  complexes and their isotopic patterns.

Finally, the occurrence of those complexes was examined under the optimized chromatographic conditions using  $K[Sb(OH)_6]$  and  $SbCl_3$  (each  $5 \text{ mg L}^{-1}$  Sb) dissolved in 20 mM  $(NH_4)_2EDTA$  as standards by simultaneous (parallel) detection using ESI-MS and ICP-MS (m/z: 121). The split of the eluent flow of 1:1 (ICP-MS/ESI-MS) was used for detection. Due to the higher sensitivity in the selected ion monitoring (SIM) mode using m/z 409 and 479, the injection volume could be reduced to  $4 \mu\text{L}$ .

TABLE 1 - Parameters of ESI-MS measurements

dry gas flow (nitrogen)	$10 \text{ L min}^{-1}$
dry gas temperature	$350 \text{ }^\circ\text{C}$
capillary voltage	- 3000 V
measurement mode	negative mode; scan (m/z: 300-800) and SIM (m/z: 409 and 479 for Sb(III)-EDTA, and 479 and 481 for Sb(V)-EDTA)
Fragmentor voltage	100 V (scan), 80 V (SIM)
injection volume	$10 \mu\text{L}$ (scan), $4 \mu\text{L}$ (SIM)
concentrations of Sb(III) and Sb(V)	$5 \text{ mg L}^{-1}$

### 2.4 Influence of sample pre-treatment

Quantification was done under optimized HPCL-ICP-MS conditions. Investigations with different matrices of the standard solutions (water, 20 mM EDTA) were carried out by measuring calibration standards of Sb(V) and Sb(III) in the range of  $0.5 - 5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

The kinetic of complex formation of Sb(III)-EDTA was investigated for a  $Sb_2O_3$  standard solution ( $20 \mu\text{g Sb L}^{-1}$ ) in 20 mM EDTA over a time range of two to ten minutes. The influence of the pH value of the initial water sample was tested for  $Sb_2O_3$  standard solution ( $20 \mu\text{g Sb L}^{-1}$ ) in a pH range from 2-11. The pH of the sample was adjusted with 1 M  $H_3PO_4$  or 1 M NaOH. EDTA was added to each of the samples with different pH values (4:1, v/v, final concentrations 20 mM EDTA) which result in a final antimonite concentration of  $16 \mu\text{g Sb L}^{-1}$ . The resulting pH value after EDTA addition was measured by a pH meter (WTW pH 539) equipped with a combination electrode for pH and temperature.

The limits of detection (LOD) of the optimized method were determined using the three sigma criteria (standard deviation of blank measurements,  $n=10$ ).

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Optimization of antimony species analysis

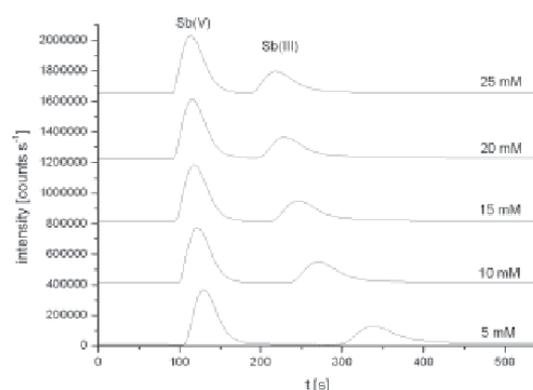
The chromatographic method was optimized for the separation of antimonite and antimonate with the aim to reduce the carbon input into the ICP-MS system. It was proven before that the mobile phase has to contain a che-



lating agent – for instance tartrate [11], phthalic acid [12], or EDTA [10] – for an effective elution of Sb(III), otherwise Sb(III) would be retained irreversibly at the stationary phase. In this work an aqueous solution of  $(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$  was used.

The approach to reduce the amount of carbon per analysis was to use a column with a smaller inner diameter of the Hamilton PRP-X100 column (150 mm  $\times$  2.1 mm, 10  $\mu\text{m}$ ) compared to 4.6 mm in the original method [10] which allows significantly lower flow rates.

Both the concentration of EDTA in the eluent and the pH value influence the retention time and the signal intensity of antimonite. The retention time is prolonged with decreasing EDTA concentration. In the pH interval between 3.0 and 4.5, the chromatograms are identical (data not shown). The signal intensity of antimonite is decreased only at higher pH values. However, due to the lower solubility of  $(\text{NH}_4)_2\text{EDTA}$  in a more acidic milieu, the pH was adjusted at the highest value (4.5). The influence of the EDTA concentration is presented in Fig. 1.



**FIGURE 1** - Influence of EDTA concentration (flow:  $0.4 \text{ mL min}^{-1}$ ) on the chromatographic separation of Sb(V) and Sb(III) by coupling HPLC and ICP-MS (concentration each  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

As demonstrated in Fig. 1, the Sb(III) and Sb(V) species are well separated with resolution of  $R \sim 1.6$  using a flow rate of  $0.4 \text{ mL min}^{-1}$  and an EDTA concentration of 20 mM. This flow rate is declared as optimum for the applied MicroMist nebulizer and is also in the optimal range for the column. These optimized conditions cause a considerable reduction of the input of carbon by EDTA into the ICP-MS at least by a factor of two, which was necessary due to precipitation of EDTA in the interface between ICP and MS and following instability of the measurements using a flow of  $1.5 \text{ mL min}^{-1}$ . The optimized parameters of Lintschinger et al. [10] concerning the EDTA concentration as well as the pH-value are confirmed under these conditions.

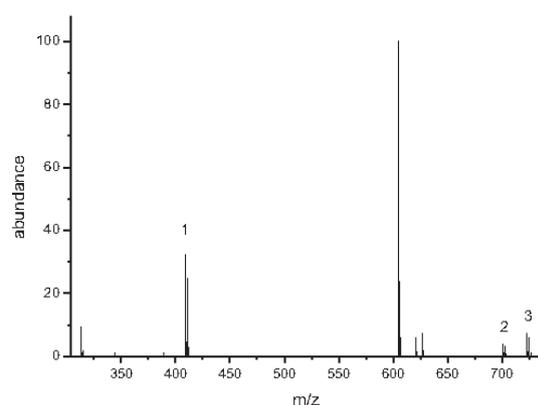
As you can see from Fig. 1 different intensities (peak areas) were determined for Sb(V) and Sb(III), which

seems to be a result of a different mechanism or kinetic of complex formation of Sb(V) and Sb(III). For understanding this phenomena, ESI-MS measurements as well as combined HPLC-ESI-MS and HPLC-ICP-MS measurements were conducted for Sb(V) and Sb(III) in the presence of EDTA.

### 3.2 Structural information about the formed Sb-EDTA complexes

To prove the hypothesis that Sb(III) – EDTA complexes are formed within the chromatographic system applying EDTA as eluent, additional investigations using ESI-MS were carried out. It is known that antimonite forms very stable complexes with chelating agents like citrate [14], tartrate [15], or EDTA [16]. Hansen et al. (2006) [17] has shown the structure of Sb(V)-citrate complexes. But the structure of a Sb(III)-EDTA complex or an ESI spectrum of this complex was not published before. It was only reported, that Sb(III) has the ability to form a stable complex with EDTA even in the presence of citrate and tartrate, which was detected via HPLC-SRM-ESI-MS at a  $m/z$  of 409-411 [18]. These complexes were formed through the reaction with citrate or tartrate, which were used as eluent, and therefore detected in the “selected reaction mode” (SRM). The non-existing ESI-spectra of Sb(III)-EDTA complexes stand in contrast to EDTA complexes with other central atoms such as Fe, Co, or Ni [19, 20].

In this work the structures of the Sb(III)-EDTA-complexes were measured in the scan mode using Sb(III) (each  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) standard substances:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  and  $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dissolved in EDTA (20 mM). A scan range of  $m/z$  300 to 800 was selected to be able to detect Sb-complexes with one and two EDTA units without interferences by the high excess of the EDTA at  $m/z$  292. In Fig. 2 the ESI-MS spectrum of  $\text{SbCl}_3$  in 20 mM EDTA is presented.



**FIGURE 2** - ESI-MS spectrum of  $\text{SbCl}_3$  (Sb:  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) dissolved in 20 mM EDTA; abundances  $< 1$  are not shown.

In the presence of EDTA, the Sb(III)-EDTA complexes were formed independently of whether an aqueous solution of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  or  $\text{SbCl}_3$  is initially used. Also, Sb(III)-



tartrate reacts in the same manner to the more stable Sb(III)-EDTA complex ( $\log K([\text{Sb(III)-EDTA}]^-) = 24.80$  [7]  $>$   $\log K([\text{Sb(III)-tartrate}]^-) = 9.41$  [15]), which can be

seen in similar spectra for all three Sb(III) compounds. The formation to Sb(III)-EDTA of the three used Sb(III)-compounds was already assumed due to similar retention

TABLE 2 - Characteristics of the selected signals of the ESI-MS spectrum of Sb(III)-EDTA complexes using scan mode (no. see Fig. 2)

no.	Signal m/z		Relative abundance		Sb isotopic ratio	number of calculated carbon atoms	Postulated structure <sup>a</sup>
1	409	411	32.4	24.9	1.301	-	[SbY] <sup>-</sup>
	409	410	32.4	4.5	-	12.5	
	411	412	24.9	2.7	-	9.7	
2	701	703	4.1	3.3	1.242	-	[SbY <sub>2</sub> + 4 H] <sup>-</sup>
	701	702	4.1	1.1	-	24.1	
	703	704	3.3	0.8	-	21.8	
3	723	725	7.3	5.9	1.237	-	[SbY <sub>2</sub> + Na <sup>+</sup> + 3 H] <sup>-</sup>
	723	724	7.3	1.7	-	20.9	
	725	726	5.9	1.3	-	19.8	

<sup>a</sup> Y stands for the de-protonated, fourfold negatively charged EDTA<sup>4-</sup>. Sb is in the trivalent state.

times using anion exchange chromatography with an EDTA eluent and detection via HPLC-ICP-MS [21].

The spectral assignment was realized through the isotopic pattern of Sb and the calculation of proposals for the molecular masses of the complexes and resulting fragments. Three main signals with a typical isotopic pattern of antimony characterized by the relative abundance of <sup>121</sup>Sb and <sup>123</sup>Sb of 1.347 can be selected with the highest deviation of 8% for signal 3 (Tab. 2). This good agreement indicates the occurrence of antimony in these molecular ions. The number of carbon atoms for all signals were calculated with the ratio  $[M]/[M+1]$ , which reflects the natural isotopic ratio of <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C (98.9% / 1.1%). These data can only give rough information because of the low intensities of the signals and the deviation derived from the analytical measurements.

In Table 2 the m/z ratios, their intensities, the calculated isotopic ratios of antimony and carbon, and postulated structures are summarized.

As illustrated, three m/z ratios could be found in the ESI-MS with isotopic pattern of antimony. The number of calculated carbon atoms is in good agreement for complexes containing one EDTA molecule with approximately 10 carbon atoms (signal 1) and two EDTA molecules with approximately 20 carbon atoms (signal 2 and 3). For the signals with m/z 409 and 701, respectively, the molecular mass could be calculated clearly: Sb<sup>3+</sup> is coordinated in a negatively charged complex chelated by one (signal 1) or two (signal 2 and 3) EDTA units, respectively. Signal 3 with m/z 723 indicates that a proton was substituted by a sodium ion occurring as an impurity of the EDTA solution ( $\text{Na} \leq 500 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

The formation of the [SbY]<sup>-</sup> complex seems to be presumably quantitative because Sb(III) did not eluate without chelation by EDTA. An increase of Sb(III) sensitivity is observed using EDTA as eluent due to the reaction of Sb(III) to Sb(III)-EDTA.

Sb(III)-complexes with two EDTA units and Sb(V)-EDTA complexes were observed in the ESI-MS spectrum as well (e.g. m/z: 479 and 481 with a typical isotopic

pattern of antimony), but the formation of these complexes seems not to take place during chromatographic separation in aqueous solution as it was already reported in the literature [14, 17, 22] and might be a result of a formation during the ionization process in the electrospray source. Like the described Sb(V)-citrate complexes [17] this should cause the formation of additional peaks.

Beside Sb-EDTA complexes, free EDTA-adducts were formed as well. These molecules or fragments can be found in the m/z range between 600 and 650 and in higher abundance in comparison to the Sb complexes due to the higher initial concentration.

### 3.3 Parallel ICP-MS and ESI-MS detection

The coupling of the chromatographic separation with parallel detection of element information (ICP-MS) and molecular information (ESI-MS) was carried out to clearly confirm the existence of antimony in the molecular ions. A chromatogram of a mixed standard solution containing Sb(III) and Sb(V) dissolved in EDTA is shown in Figure 3. By overlaying the chromatograms obtained through ESI-MS detection (m/z = 409 ([Sb(III)Y]<sup>-</sup>) and Sb(V) m/z = 479 ([Sb(V)O<sub>2</sub>Y + 2H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>) with that of the ICP-MS detection (m/z = 121, Sb<sup>3+</sup>), the appearance of the proposed Sb – EDTA complexes within the chromatographic separation was shown.

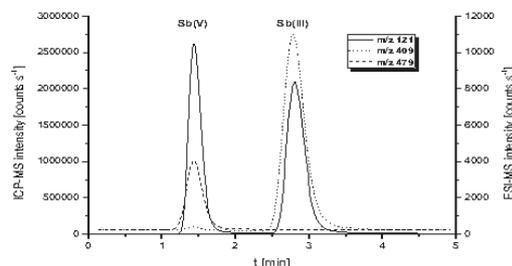


FIGURE 3 - Chromatograms of a mixed standard solution (Sb(III) and Sb(V); each 5 mg L<sup>-1</sup>) dissolved in 20 mM EDTA; ICP-MS (m/z = 121) – left intensity scale, ESI-MS (m/z = 409 and 479) – right intensity scale.



### 3.4 Influence of sample matrix and sample pre-treatment

A critical point in antimonite quantification is the lower sensitivity (peak area) of the antimonite in comparison to antimonate, which was found also for other speciation methods (e.g. [13, 23]). There are two possible explanations: the formation of the Sb(III)-EDTA complex is incomplete and non-complexed antimonite sticks on the column or the sensitivity of the ICP-MS is lower for antimonite than for antimonate under the given conditions.

To test the first hypothesis, the standard solutions were prepared in 20 mM EDTA (as used as eluent concentration) and then injected into the HPLC. By mixing the complex formation partners before, the complex formation should be improved if an incomplete formation is the reason for the lower sensitivity. The calibration curves of Sb(V) and Sb(III) in water as well as in 20 mM EDTA using HPLC-ICP-MS are shown in Fig. 4.

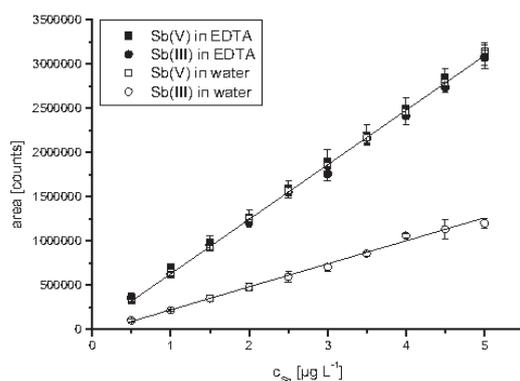


FIGURE 4 - Calibration curves for Sb(V) and Sb(III) in 20 mM EDTA and in water using the optimized conditions of the HPLC-ICP-MS method.

Due to the pre-treatment with EDTA prior to the analytical run, the slope of the Sb(III) is increased and the sensitivity is similar to Sb(V), whereas the EDTA addition has no influence on Sb(V) detection. This is in agreement with the hypothesis that Sb(V) does not form EDTA complexes under the conditions of the chromatographic separation on one hand and on the other hand the hypothesis that an incomplete complex formation of the Sb(III)-EDTA-complex causes a loss of Sb(III) on the column. Errors in Sb(III) concentrations by oxidation or adsorption due to the contact with the needle of the autosampler was only observed when measurements were repeated for the same vial. To avoid this, injections were done only once per vial. By adding EDTA before measurements, Sb(III) concentrations keep the same also for replicates from the same vial. This seems to be an additional positive effect of the sample pretreatment by EDTA. As a consequence of this finding the question arise, how long the pre-reaction has to last to guarantee a complete complex formation. Kinetics of this complex formation was investigated by inject-

ing the sample after a distinct reaction time into the HPLC for speciation analysis. The formation of the Sb(III)-EDTA-complex is fast as expected. The injection after two minutes of adding the EDTA to the sample immediately prior analysis gives suitable results.

However, does this work for samples with different initial pH values? The complex formation of EDTA is known to depend on the pH of the solution strongly. The pH value of a 20 mM EDTA solution is 4.5. Samples with different pH values were tested applying the pre-treatment with EDTA. Through the addition of EDTA the pH value of an antimony containing water sample ( $\text{pH}_0=2-11$ ) is buffered, which is resulting in a similar complex formation of Sb(III)-EDTA and a similar intensity of the measured Sb(III). The final pH values vary only between 3.2 ( $\text{pH}_0=2$ ) and 5.7 ( $\text{pH}_0=11$ ). The mean value of all Sb(III) concentrations in the samples with different initial pH values has a relative standard deviation of 3.9% which has to be evaluated as no significant influence of the initial pH value on the quantification of antimonite using the pre-treatment with EDTA.

Thus, we give the advice to add EDTA (20 mM) to the samples, blanks as well as to the standard solutions prior analysis.

The LOD's are  $39 \text{ ng L}^{-1}$  for Sb(V) and  $41 \text{ ng L}^{-1}$  for Sb(III) ( $\bar{x} + 3\sigma$ ) in a 20 mM EDTA solution. Due to the low LOD's, this method is suitable for trace level analysis.

## 4 CONCLUSIONS

An optimized chromatographic method was developed for the separation of antimonite and antimonate. The whole run is completed in six minutes using Hamilton PRP-X100 with a dimension of  $150 \times 2.1 \text{ mm}$ . The short run time and the low flow of  $0.4 \text{ mL min}^{-1}$  minimize the input of carbon from the EDTA eluent, which results in a better long term stability of the instrumental setup.

The quantitative formation of the Sb(III)-EDTA complex is independent of the Sb - compounds used for the preparation of the standard solutions. The application of Sb(III)-tartrate as standard can be recommended because of the better practicability (higher solubility and better redox stability compared to  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{SbCl}_3$ ) to prepare the Sb(III)-standard solution before stabilization with EDTA.

For the speciation of antimony in water samples we advise adding EDTA directly to each sample, each blank as well as to the standards up to a final concentration of 20 mM with a minimum reaction time of two minutes before measurements. Thus, the complex formation of the Sb(III)-EDTA is complete, which results in an equal signal intensity to Sb(V). This guarantees a complete elution of antimonite as Sb(III)-EDTA-complex independent of the pH of the sample.



## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the BMBF for financial support within the program “Geotechnologien” (project: “MicroActive”, 03G0710E). Financial support was also provided by the HGF “CITE” program.

*The authors declare no conflict of interest*

## REFERENCES

- [1] Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities L-330, 32-54.
- [2] Water Related Fate of the 129 Priority Pollutants, vol. 1. USEPA, Washington, DC, USA, EP-440/4-79-029A.
- [3] Filella, M., Belzile, N. and Chen, Y.W. (2002). Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, Vol. 59, 265-285.
- [4] Filella, M., Belzile, N. and Chen, Y.W. (2002). Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, Vol. 57, 125-176.
- [5] Krachler, M. and Emons, H. (2001). Speciation of antimony for the 21st century: promises and pitfalls. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 20, 79-90.
- [6] Miravet, R., Hernández-Nataren, E., Sahuquillo, A., Rubio, R. and López-Sánchez, J.F. (2010). Speciation of antimony in environmental matrices by coupled techniques. *Trends Analytical Chemistry*, Vol. 29, 28-39.
- [7] Popp, M., Hann, S., and Koellensperger, G. (2010). Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry—A review. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 668, 114-129.
- [8] Chen, Y.W. and Belzile, N. (2010). High performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry for the speciation of the hydride and chemical vapour-forming elements As, Se, Sb and Hg: A critical review. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 671, 9-26.
- [9] Bhat, T.R. and Iyer, R.K. (1965). Antimony(III) and Bismuth(III) EDTA System. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Band 335, 331-336.
- [10] Lintschinger, J., Koch, I., Serves, S., Feldmann, J. and Cullen, W.R. (1997). Determination of antimony species with high-performance liquid chromatography using element specific detection. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 359, 484-491.
- [11] Zhang, X., Cornelis, R. and Mees, L. (1998). Speciation of antimony(III) and antimony(V) species by using high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 13, 205-207.
- [12] Ulrich, N. (1998). Study of ion chromatographic behaviour of inorganic and organic antimony species by using inductively coupled plasma mass spectrometric (ICP-MS) detection. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 360, 797-800.
- [13] Müller, K., Daus, B., Mattusch, J., Stärk, H.J. and Wennrich, R. (2009). Simultaneous determination of inorganic and organic antimony species by using anion exchange phases for HPLC-ICP-MS and their application to plant extracts of *Pteris vittata*. *Talanta*, Vol. 78, S20-S26.
- [14] Zheng, J., Iijima, A. and Furuta, N. (2001). Complexation effect of antimony compounds with citric acid and its application to the speciation of antimony(III) and antimony(V) using HPLC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 16, 812-818.
- [15] Filella, M. and May, P.M. (2005). Critical appraisal of available thermodynamic data for the complexation of antimony(III) and antimony(V) by low molecular mass organic ligands. *Journal of Environmental Monitoring*, Vol. 7, 1226-1237.
- [16] Anderegg, G. and Malik, S. (1970). Die Komplexbildungstendenz des dreiwertigen Antimons in wässriger Lösung. *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 53, 577-600.
- [17] Hansen, H.R. and Pergantis, S.A. (2006). Investigating the formation of an Sb(V)-citrate complex by HPLC-ICPMS and HPLC-ES-MS(MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 21, 1240-1248.
- [18] Hill, S.J. (2007). *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. Blackwell Publishing Ltd, 2<sup>nd</sup> edition; Oxford, Chapter 8, 251-276.
- [19] Chen, Z.L., Sun, Q., Xi, Y.F. and Owen, G. (2008). Speciation of metal-EDTA complexes by flow injection analysis with electrospray ionization mass spectrometry and ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, Vol. 31, 3796-3802.
- [20] Quintana, J.B. and Reemtsma, T. (2007). Rapid and sensitive determination of ethylenediaminetetraacetic acid and diethylenetriaminepentaacetic acid in water samples by ion-pair reversed-phase liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1145, 110-117.
- [21] Lintschinger, J., Schramel, O. and Kettrup, A. (1998). The analysis of antimony species by using ESI-MS and HPLC-ICP-MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 361, 96-102.
- [22] Hansen, C., Schmidt, B., Larsen, E.H., Gammelgaard, B., Stürup, S. and Hansen, H.R. (2011). Quantitative HPLC-ICP-MS analysis of antimony redox speciation in complex sample matrices: new insights into the Sb-chemistry causing poor chromatographic recoveries. *Analyst*, Vol. 136, 996-1002.
- [23] Potin-Gautier, M., Pannier, F., Quiroz, W., Pinochet, H. and de Gregori, I. (2005). Antimony speciation analysis in sediment reference materials using high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 553, 214-222.

Received: May 24, 2012  
 Revised: August 28, 2012  
 Accepted: September 03, 2012

## CORRESPONDING AUTHOR

**Prof. Dr. Wilhelm Lorenz**  
 Martin-Luther-University Halle-Wittenberg  
 Institute of Chemistry  
 Food Chemistry and Environmental Chemistry  
 Kurt-Mothes-Straße 2  
 06120 Halle (Saale)



GERMANY

Phone: +49-0345-55 25733

Fax: +49-345-55 27031

E-mail: [wilhelm.lorenz@chemie.uni-halle.de](mailto:wilhelm.lorenz@chemie.uni-halle.de)

## 7. Zusammenfassung der Dissertation

In der vorliegenden Arbeit wurden Sorptions- und Leachinguntersuchungen von Arsen- und Antimonspezies zur Optimierung einer Wasseraufbereitungstechnologie basierend auf Eisenmineralphasen durchgeführt. Bei diesen Eisenmineralphasen handelte es sich um granuliertes Eisenhydroxid (GEH), synthetisiertes Akaganeit (SynA), Goethit (GOE) und ein biogen gebildetes Eisenmineral (BioFe). Die für die Sorption und das Leaching entscheidenden physiko-chemischen Eigenschaften wurden für GEH und SynA mittels XRF, XRD, N<sub>2</sub>-BET-Messungen und potentiometrischen Titrations bestimmt und deren Ergebnisse mit den Literaturwerten von GOE und BioFe verglichen.

Durch die Aufnahme der Sorptionsisothermen von As(V), As(III), DMA(V), Sb(V) und TMSb(V) an GEH konnte gezeigt werden, dass die Sorptionskapazitäten an dieser Mineralphase nicht allein vom Element, sondern, wie in der Hypothese vermutet, signifikant von der vorliegenden Spezies und vom pH-Wert abhängt. Es konnten hohe Maximalbeladungen für die anorganischen Spezies ermittelt werden, die zum Teil höher waren als die in der Literatur bestimmten Werte für Goethit und Ferrihydrit. Dies ist die Folge der hohen spezifischen Oberfläche des GEH ( $> 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und dessen Wechselwirkung mit den terminalen Hydroxylgruppen der Spezies. Durch Substitution der Hydroxylgruppen der Arsen- bzw. Antimonspezies mit Methylgruppen wurde eine Abnahme der Sorptionskapazität von anorganischer Spezies zu dimethyliertem DMA(V) zu trimethyliertem TMSb(V) beobachtet. Speziesumwandlungsprozesse konnten innerhalb von 24 Stunden jedoch nicht nachgewiesen werden, sodass der folgende negative Effekt der Abnahme der Sorptionskapazität in diesem Zeitrahmen ausgeschlossen werden kann.

Als möglicher Optimierungsansatz zur Verbesserung der Sorptionseffizienz der jeweiligen Spezies an GEH galt die Erhöhung des Akaganeitanteils des GEH, der je nach Präparation vom KMU-Partner variiert werden kann. Die Erhöhung des Akaganeitanteils hatte jedoch keine Erhöhung der Sorptionskapazitäten zur Folge. Dies wurde durch die erstmalige Aufnahme der nahezu identischen Sorptionsisothermen der Arsen- und Antimonspezies an GEH (~50 % Akaganeit) und SynA (100 % Akaganeit) bewiesen.

Im Gegensatz zum Akaganeitanteil erwies sich die Rohwasserzusammensetzung jedoch als wichtiger Parameter für die Optimierung der Sorptionsprognose. Für Sb(V) konnte als Primärspezies die höchste Maximalbeladung erzielt werden – bei der Zugabe von As(V), As(III) oder Phosphat als Konkurrenzverbindung ist jedoch auch die größte Abnahme der Sorption

von Sb(V) von ca. 30 % von allen getesteten Spezies zu beobachten. Dies erklärt die in der Praxis bestehenden Probleme der Antimonentfernung aus Wässern, in denen meist ein großer Überschuss an Sorptionskonkurrenten vorhanden ist. Eine Abnahme der Sorption der anorganischen Arsenspezies an GEH ist bei Zugabe von Konkurrenzverbindungen ebenfalls zu beobachten, jedoch in geringerem Maße von ca. 15 % (As(V)) bzw. 10 % (As(III)). Eine deutliche Verringerung der Sorption der Arsen- und Antimonspezies konnte außerdem durch die Anwesenheit von Vanadat nachgewiesen werden. Vanadat wurde in hohen Konzentrationen auf GEH-Wasserfiltern bestimmt und erwies sich gegenüber Konkurrenzverbindungen mit einer Abnahme der Sorptionseffizienz von ca. 5 % als relativ unempfindlich. Als „neue“ wichtige Einflussgröße wurde Vanadat daher auch in die Leachinguntersuchungen mit aufgenommen.

In den Leachingexperimenten wurde die Hypothese bestätigt, dass durch das Extrahieren mit Wasser (DIN 38414-S4) und mit Säuren (DIN 38414-S7) weder Arsen noch Antimon von beladenen Eisenadsorbentien remobilisiert werden kann. Daher wurde ein sequentielles Verfahren verwendet, das für das Leaching von Arsen aus (eisenhaltigen) Böden entwickelt worden ist – die sequentielle Extraktion nach Wenzel. Mit diesem Verfahren konnte nahezu kein (un)spezifisch gebundenes Antimon remobilisiert werden, jedoch ließen sich ca. 20 % des gebundenen Arsens mittels spezifischen Ionenaustausches mit Phosphat remobilisieren. Für Vanadium konnte dagegen erstmals gezeigt werden, dass sowohl mit Sulfat als auch Phosphat kein Ionenaustausch stattfindet. Das größte Gefährdungspotential von Metal(loid)-beladenen Eisenhydroxiden besteht unter reduzierenden Bedingungen also in Gegenwart von Reduktionsmitteln. Mit ihnen ist es möglich die FeO(OH)-Adsorber zu reduzieren und damit auch die auf ihnen sorbierten Spezies vollständig zu remobilisieren. Durch die Differenzierung zwischen den Reduktionsmitteln Oxalsäure und Oxalsäure/Ascorbinsäure war es zusätzlich möglich eine Abschätzung über den amorphen bzw. kristallinen Anteil des untersuchten Eisenmaterials zu treffen.

Für die dynamischen Systeme Extraktionszelle (EC) und den *rotating coiled columns* (RCC) konnten die guten umweltrelevanten Leachingbedingungen durch die Neueinstellung des Gleichgewichts zwischen flüssiger und fester Phase nur für die RCC bestätigt werden. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass aufgrund bevorzugter Fließpfade des Eluentens die EC für eine Eisenhydroxidmatrix ungeeignet ist. Mit der RCC lag dagegen ein optimales Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen des zu behandelnden Adsorbentien vor, sodass eine optimale Verteilung zwischen Adsorbentienoberfläche und den Leachingreagenzien möglich war.

Daher ist die Effektivität des Leachings im Vergleich zum Batchverfahren deutlich angehoben, wie es aus der Literatur bereits für das Leaching von Metal(loid)en aus Böden mit dieser Technik bekannt war.

Für die Realisierung der Speziation der Sorptions- und Leachingexperimente wurde eine HPLC-ICP/MS-Methode entwickelt, bei der die anorganischen Antimonspezies durch die Verwendung des Komplexbildners EDTA chromatographisch separiert werden konnten. Der Trennmechanismus beruht auf der Komplexierung der neutralen  $\text{Sb(OH)}_3$ -Spezies zu einem negativ geladenen  $[\text{Sb(III)-EDTA}]^-$ -Komplex, dessen Struktur erstmals mittels Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS) gezeigt werden konnte und dessen Bildung unabhängig von der verwendeten Ausgangsverbindung ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) war. Antimon(V) blieb während der Speziation dagegen unbeeinflusst von EDTA. Zwar konnte mittels ESI-MS ebenfalls erstmals ein  $[\text{Sb(V)-EDTA}]^-$ -Komplex nachgewiesen werden, jedoch scheint dieser Komplex während des Ionisierungsprozesses im Elektrospray gebildet zu werden - Retentionszeit und Peakfläche von Sb(V) waren bei den HPLC-ICP/MS-Messungen von der Gegenwart bzw. Abwesenheit von EDTA unbeeinflusst.

Für die Quantifizierung war die vollständige Komplexierung von Sb(III) notwendig, die durch die Zugabe von EDTA (20 mM) als Additiv zu Proben, Standards und Blindwerten mit einer Reaktionszeit von mindestens zwei Minuten vor der analytischen Messung gewährleistet wurde. Mit der entwickelten Methode ist es möglich eine Antimonspeziation im umweltrelevanten Spurenbereich durchzuführen. Es wurden Nachweisgrenzen von  $39 \text{ ng l}^{-1}$  für Sb(V) und  $41 \text{ ng l}^{-1}$  für Sb(III) mittels  $3\text{-}\sigma$ -Kriterium ( $\bar{x} + 3\sigma$ ) bestimmt.

## 8. Summary

In this work, sorption and leaching studies of arsenic and antimony species for the optimization of a water treatment technology based on iron mineral phases have been carried out. These iron mineral phases were granulated ferric hydroxide (GFH), synthesized akaganeite (SynA), goethite (GOE), and a biogenic formed iron mineral (BioFe). The physico-chemical properties of GFH and SynA, which are critical for sorption and leaching, were determined via XRF-, XRD- and N<sub>2</sub>-BET measurements and potentiometric titrations. The results were classified with literature values of GOE and BioFe.

By determining the sorption isotherms of As(V), As(III), DMA(V), Sb(V) and TMSb(V) on GFH it could be shown, that sorption capacities on this mineral phase depend not alone on the sorbed element, but how in the hypothesis suggested significantly on the present species and the pH-value. High maximum loadings were determined for the inorganic species; some of them were even higher than the values given in the literature for goethite and ferrihydrite. This is the consequence of the high specific surface area of the GFH ( $> 300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and its interaction with the terminal hydroxyl groups of the species. By substitution of the hydroxyl groups of the arsenic and antimony species with methyl groups a decrease of the sorption capacities of inorganic species to dimethylated DMA(V) to trimethylated TMSb(V) was observed. Species conversion processes could be excluded within 24 hours, so that the negative effect of the decreasing of the sorption capacity in this time frame does not affect.

A possible optimization approach to improve the sorption efficiency of each species on GFH was to increase its akaganeite content which can be vary depending on the preparation of the SME partners. However, no increase of the sorption capacities was achieved. This was accomplished by the first determining of the almost identical sorption isotherms of the arsenic and antimony species proved on GFH (~ 50 % akaganeite) and SynA (100 % akaganeite).

In contrast to the akaganeite content, the raw water composition was proven to be an important parameter for the optimization of the sorption prediction. The highest maximum loadings could be achieved for Sb(V) as primary species - but through the addition of As(V), As(III) or phosphate as a competitive species also the largest decrease in the sorption of about 30 % was observed of all species under investigation. This explains the current problems in practice of antimony removal from waters, where usually a large excess of competitors is present. A decrease in sorption of inorganic arsenic species on GFH is observed upon the addition of competitors as well, but to a lower extent of about 15 % (As(V)), respectively

10 % (As(III)). A significant reduction in sorption of arsenic and antimony species could also be detected in the presence of vanadate. It was determined in high concentrations on GFH-water filters and was proven to be relatively insensitive to competitors with a decrease in sorption efficiency of less than 5 %. Therefore, vanadate as a "new" important factor was included in the leaching investigations.

In the leaching experiments, the hypothesis was confirmed that neither arsenic nor antimony could be remobilized from loaded iron adsorbents by the extraction with water (DIN 38414-S4) and acids (DIN 38414-S7). Therefore, a sequential procedure was used, which has been developed for the leaching of arsenic from (ferrous) soils - the sequential extraction according to Wenzel. By applying this process no (un)specifically bounded antimony could be remobilized, while 20 % of the bounded arsenic was remobilized via specific ion exchange with phosphate. However, for vanadium could be shown for the first time that no ion exchange with sulfate and phosphate takes place. The greatest hazard potential of metal(loid)-loaded iron hydroxides is under reducing conditions - in the presence of reducing agents. By using them, it is possible to reduce the FeO(OH)-adsorbent and remobilize the sorbed species onto it completely. By differentiation between the reducing agents oxalic acid and oxalic acid / ascorbic acid, it was also possible to make an estimate of the amorphous and crystalline content of the examined iron materials.

For the dynamic systems extraction cell (EC) and rotating coiled columns (RCC), the good environmental leaching conditions due to the readjustment of the equilibrium between liquid and solid phase were only confirmed for RCC. It was demonstrated that EC is unsuitable for iron hydroxide matrices due to the formation of preferential flow paths. The RCC is the one with optimal balance between surface and volume of the adsorbent, resulting in an optimal distribution between the adsorbent surface and the leaching reagents. Therefore, the effectiveness of this leaching process compared to batch mode is increased significantly, as it was already reported in the literature for the leaching of metal(loid)s from soils with this technique.

For the realization of the sorption and leaching experiments, a HPLC-ICP/MS-method was developed, in which the inorganic antimony species were separated chromatographically using the chelating agent EDTA. The separation mechanism is based on the complexation of the neutral Sb(OH)<sub>3</sub> species to a negatively charged [Sb(III)-EDTA]-complex, whose structure was firstly determined via electrospray ionization mass-spectrometry (ESI-MS). Its

formation was independent with respect to the initial compound ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  and  $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). However, antimony(V) remained unaffected by EDTA during speciation. A [Sb(V)-EDTA]-complex could be detected firstly via ESI-MS, but this complex seems to be formed during the ionization process in the electrospray - retention time and peak area of Sb(V) from the HPLC-ICP/MS measurements are unaffected on the presence or absence of EDTA.

For quantification, the complete complexation of Sb(III) was necessary, which was ensured by the addition of EDTA (20 mM) as an additive to samples, standards, and blanks with a reaction time of at least two minutes before the analytical measurements. Using the developed method it is possible to perform antimony speciation at environmental trace levels. Detection limits of  $39 \text{ ng l}^{-1}$  for Sb(V) and  $41 \text{ ng l}^{-1}$  for Sb(III) were determined using 3- $\sigma$ -criterion ( $\bar{x} + 3\sigma$ ).

## 9. Literaturverzeichnis

- Adamescu, A., Mitchell, W., Hamilton, I.P., Al-Abadleh, H.A., 2010. Insights into surface complexation of dimethylarsinic acid on iron (oxyhydr)oxides from ATR-FTIR studies and quantum chemical calculations. *Environmental Science & Technology* 44, 7802-7807.
- Anderegg, G., Malik, S., 1970. Die Komplexbildungstendenz des dreiwertigen Antimons in wässriger Lösung. *Helvetica Chimica Acta* 53, 577-600.
- Bhat, T.R., Iyer, R.K., 1965. Studies on EDTA Complexes. V. Antimony(III) and Bismuth(III) EDTA System. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 335, 331-336.
- Bentley, R., Chasteen, T.G., 2002. Microbial Methylation of Metalloids: Arsenic, Antimony, and Bismuth. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 66, 250-271.
- Blackmore, D.P.T., Ellis, J., Riley, P.J., 1996. Treatment of vanadium-containing effluent by adsorption/coprecipitation with iron oxyhydroxide. *Water Research* 30, 2512-2516.
- Bliefert, C., 2002. *Umweltchemie*, 3., aktualisierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- Buanuam, J., Tipnanasup, K., Shiowatana, J., Miró, M., Hansen, E.H., 2006. Development of a simple extraction cell with bi-directional continuous flow coupled on-line to ICP-MS for assessment of elemental associations in solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 1248-1254.
- Buanuam, J., Wennrich, R., 2010. Dynamic flow-through sequential extraction for assessment of fractional transformation and inter-element associations of arsenic in stabilized soil and sludge. *Journal of Hazardous Materials* 184, 849-854.
- Cammann, K., 2001. *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*. Spektrum Akademischer Verlag, Berlin.
- Chen, Z.L., Owens, G., Naidu, R., 2007. Confirmation of vanadium complex formation using electrospray mass spectrometry and determination of vanadium speciation by sample stacking capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta* 585, 32-37.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, 2<sup>nd</sup> edition, VCH, New York.
- Daus, B., Wennrich, R., Weiß, H., 2004. Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Talanta* 38, 2948-2954.
- Daus, B., Wennrich, R., Morgenstern, P., Weiß, H., Palmieri, H.E.L., Nalini, H.A., Leonel, L.V., Monteiro, R.P.G., Moreira, R.M., 2005. Arsenic Speciation in Plant Samples from the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil. *Microchimica Acta* 151, 175-180.

- Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D.N., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Nalbandian, L., 2001. Akaganeite-type  $\beta$ -FeO(OH) nanocrystals: preparation and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials* 42, 49-57.
- Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D.N., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., 2003. Sorption of As(V) ions by akaganeite-type nanocrystals *Chemosphere* 50, 155-163.
- Deliyanni, E.A., Nalbandian, L., Matis, K.A., 2006. Adsorptive removal of arsenites by a nanocrystalline hybrid surfactant-akaganeite sorbent. *Journal of Colloid and Interface Science* 302, 458-466.
- DeMarco, M.J., SenGupta, A.K., Greenleaf, J.E., 2003. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Research* 37, 164-176.
- DIN 32645, 2008. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung.
- DIN 38414 Teil 4 (S4), 1983. Bestimmung zur Eluierbarkeit mit Wasser (S4). Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 38414 Teil 7 (S7), 1983. Bestimmung des säurelöslichen Anteils (S7). Beuth Verlag, Berlin.
- Driehaus, W., Jekel, M., Hildebrandt, U., 1998. Granular ferric hydroxide – a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. *Journal of Water SRT* 47, 30-35.
- European Risk Assessment Report, 2008. Diantimony trioxide, draft pp. 27.  
[http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-chemicals/RISK\\_ASSESSMENT/REPORT/datreport415.pdf](http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/datreport415.pdf)
- Fedotov, P.S., Fitz, W.J., Wennrich, R., Morgenstern, P., Wenzel, W.W., 2005. Fractionation of arsenic in soil and sludge samples: continuous-flow extraction using rotating coiled columns versus batch sequential extraction. *Analytica Chimica Acta* 538, 93-98.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W., 2002. Antimony in the environment: a review focused on natural waters. I Occurrence. *Earth-Science Reviews* 57, 125-176.
- Filella, M., May, P.M., 2005. Critical appraisal of available thermodynamic data for the complexation of antimony(III) and antimony(V) by low molecular mass organic ligands. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 1226-1237.
- Foster, S., Maher, W., Krikowa, F., Telford, K., Ellwood, M., 2005. Observations on the measurements of total antimony and antimony species in algae, plant and animal tissues. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 1214-1219.
- Gebel, T., 1997. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-Biological Interactions* 107, 131-144.

- Grafe, M., Eick, M.J., Grossl, P.R., 2001. Adsorption of Arsenate(V) and Arsenite(III) on Goethite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon. *Soil Science Society of America* 65, 1680-1687.
- Grafe, M., Eick, M.J., Grossl, P.R., Saunders, A.M., 2002. Adsorption of Arsenate and Arsenite on Ferrihydrite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon. *Journal of Environmental Quality* 31, 1115-1123.
- Guan, X.H., Wang, J., Chusuei, C.C., 2008. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials* 156, 178-185.
- Guy, A., 1998. Identification and chromatographic separation of antimony species with  $\alpha$ -hydroxy acids. *Analyst* 123, 1513-1518.
- Hansen, H.R., Pergantis, S.A., 2006. Investigating the formation of an Sb(V)-citrate complex by HPLC-ICP-MS and HPLC-ES-MS(/MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21, 1240-1248.
- Hansen, C., Schmidt, B., Larsen, E.H., Gammelgaard, B., Stürup, S., Hansen, H.R., 2011. Quantitative HPLC-ICP-MS analysis of antimony redox speciation in complex sample matrices: new insights into the Sb-chemistry causing poor chromatographic recoveries. *Analyst* 136, 996-1002.
- Harris, D.C., 2002. *Lehrbuch der quantitativen Analyse*. Springer, Berlin.
- Hein, H., Kunzem W., 1995. *Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie*. 2., aktualisierte und erweiterte Auflage, VCH, Weinheim.
- Hill, S.J., 2007. *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. Blackwell Publishing Ltd, 2<sup>nd</sup> edition; Oxford, 251-276.
- Hohmann, C., Winkler, E., Morin, G., Kappler, A., 2010. Anaerobic Fe(II)-Oxidizing Bacteria Show As Resistance and Immobilize As during Fe(III) Mineral Precipitation. *Environmental Science & Technology* 44, 94-101.
- Holleman, A.F., Wiberg, E., 1985. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 91.-100. verbesserte und stark erweiterte Auflage, de Gruyter, Berlin.
- Jessen, S., Larsen, F., Koch, C.B., Arvin, E., 2005. Sorption and Desorption of Arsenic to Ferrihydrite in a Sand Filter. *Environmental Science & Technology* 39, 8045-8051.
- Kersten, M., Vlasova, N., 2009. Arsenite adsorption on goethite at elevated temperatures. *Applied geochemistry* 24, 32-43.

- Kleinert, S., Muehe, E.M., Posth, N.R., Dippon, U., Daus, B., Kappler, A., 2011. Biogenic Fe(III) Minerals Lower the Efficiency of Iron-Mineral-Based Commercial Filter Systems for Arsenic Removal. *Environmental Science & Technology* 45, 7533-7541.
- Kolbe, F., Weiss, H., Morgenstern, P., Wennrich, R., Lorenz, W., Schurk, K., Stanjek, H., Daus, B., 2011a. Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science* 357, 460-465.
- Kolbe, F., Weiss, H., Wennrich, R., Lorenz, W.G., Daus, B., 2011b. Remobilization of pentavalent antimony and vanadium from a granular iron hydroxide material – A comparative study of different leaching systems. *Talanta* 85, 2089-2093.
- Kolbe, F., Weiss, H., Wennrich, R., Mattusch, J., Sorkau, E., Lorenz, W.G., Daus, B., 2012. Analytical investigations of antimony-EDTA complexes and their use in speciation analysis. *Fresenius Environmental Bulletin* 21, 3453-3458.
- Krachler, M., Emons, H., 2001. Speciation of antimony for the 21<sup>st</sup> century: promises and pitfalls. *Trends in Analytical Chemistry* 20, 79-90.
- Ladeira, A.C.Q., Ciminelli, V.S.T., 2004. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. *Water Research* 38, 2087-2094.
- Lafferty, B.J., Loeppert, R.H., 2005. Methyl Arsenic Adsorption and Desorption Behavior on Iron Oxides. *Environmental Science & Technology* 39, 2120-2127.
- Larner, B.L., Seen, A.J., Townsend, A.T., 2006. Comparative study of optimised BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711. *Analytica Chimica Acta* 556, 444-449.
- Leuz, A.K., Mönch, H., Johnson, C.A., 2006. Sorption of Sb(III) and Sb(V) to Goethite: Influence on Sb(III) Oxidation and Mobilization. *Environmental Science & Technology* 40, 7277-7282.
- Lintschinger, J., Koch, I., Serves, S., Feldmann, J. and Cullen, W.R., 1997. Determination of antimony species with high-performance liquid chromatography using element specific detection. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 359, 484-491
- Martinez-Llado, X., de Pablo, J., Gimenez, J., Ayora, C., Marti, V., Rovira, M., 2008. Sorption of antimony(V) onto synthetic Goethite in Carbonate Medium. *Solvent Extract and Ion Exchange* 26, 289-300.
- Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Zamboulis, D., Valtadorou A.V., 1999. Sorption of As(V) by Goethite Particles and Study of their Flocculation. *Water, Air, and Soil Pollution* 111, 297-316.

- Michalke, K., Wickenheiser, E.B., Mehring, M., Hirner, A.V., Hensel, R., 2000. Production of Volatile Derivates of Metal(loid)s by Microflora Involved in Anaerobic Digestion of Sewage Sludge. *Applied and Environmental Microbiology* 66, 2791-2796.
- Miravet, R., Hernández-Nataren, E., Sahuquillo, A., Rubio, R. and López-Sánchez, J.F., 2010. Speciation of antimony in environmental matrices by coupled techniques. *Trends Analytical Chemistry* 29, 28-39.
- Mohapatra, M., Mohapatra, L., Anand, S., Mishra, B.K., 2010. One-Pot Synthesis of High-Surface Area Nano-Akaganeite Powder and its Cation Sorption Behavior. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, 1486-1491.
- Mudhoo, A., Sharma, S.K., Garg, V.K., Tseng, C.H., 2011. Arsenic: An Overview of Applications, Health, and Environmental Concerns and Removal Processes. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology* 41, 435-519.
- Müller, K., Daus, B., Mattusch, J., Stärk, H.J., Wennrich, R., 2009. Simultaneous determination of inorganic and organic antimony species by using anion exchange phases for HPLC-ICP-MS and their application to plant extracts of *Pteris vittata*. *Talanta* 78, 820-826.
- Naeem, A. Westerhoff, P., Mustafa, S., 2007. Vanadium removal by metal (hydr)oxide adsorbents. *Water Research* 41, 1592-1602.
- Otto, M., 2000. *Analytische Chemie*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- Pantuzzo, F.L., Ciminelli, V.S.T., 2010. Arsenic association and stability in long-term disposed arsenic residues. *Water Research* 44, 5631-5640.
- Pascke, A., Wennrich, R., Morgenstern, P., 1999. Comparison of 24 h and Long-term pH<sub>Stat</sub> Leaching Tests for Heavy Metal Mobilization from Solid Matrices. *Acta Hydrochimica Hydrobiologia* 27, 223-229.
- Pergantis, S.A., Miguens-Rodriguez, M., Vela, N.P., Heitkemper, D.T., 2004. Investigating the non-enzymatic methylation of arsenite by methylcobalamin B<sub>12</sub> using high-performance liquid chromatography on-line with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19, 178-182.
- Pitman, A.L., Pourbaix, M., de Zoubov, N., 1957. Potential-pH Diagram of the Antimony-Water System. *Journal of the Electrochemical Society* 104, 594-600.
- Potin-Gautier, M., Pannier, F., Quiroz, W., Pinochet, H., de Gregori, I., 2005. Antimony speciation analysis in sediment reference materials using high performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 553, 214-222.

- Quevauviller, P., Rauret, G., Ure, A.M., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., Fiedler, H.D., Griepink, B., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 349, 808-814.
- Rosende, M., Savonina, E.Y., Fedotov, P.S., Miró, M., Cerdà, V., Wennrich, R., 2009. Dynamic fractionation of trace metals in soil and sediment samples using rotating coiled column extraction and sequential injection microcolumn extraction: A comparative study. *Talanta* 79, 1081-1088.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 1991. *Iron Oxides in the Laboratory – Preparation and Characterization*. VCH, Weinheim.
- Shan, J., Sáez, A.E., Ela, W.P., 2010. Evaluating the Mobility of Arsenic in Synthetic Iron-Containing Solids Using a Modified Sequential Extraction Method. *Journal of Environmental Engineering* 136, 238-245.
- Sharma, V.K., Sohn, M., 2009. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International* 35, 743-759.
- Sigg, L., Stumm, W., 1996. *Aquatische Chemie*. Teubner-Verlag, Stuttgart.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- Smith, E., Naidu, R., Alston, A.M., 2002. Chemistry of Inorganic Arsenic in Soils: II. Effect of Phosphorous, Sodium, and Calcium on Arsenic Sorption. *Journal of Environmental Quality* 31, 557-563.
- Stumm, W., 1992. *Chemistry of the solid-water interface*. John Wiley & Sons, New York.
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., Van Leeuwen, H.P., Lobinski, R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Applied Chemistry* 72, 1453-1470.
- Takeno, N., 2005. *Atlas of Eh-pH diagrams*. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419.
- Tighe, M., Lockwood, P., Wilson, S., 2005. Adsorption of Sb(V) by floodplain soils, amorphous iron(III)hydroxide and humic acid. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 1177-1185.
- Tighe, M., Lockwood, P., 2007. The importance of non-crystalline hydroxide phases in sequential extractions to fractionate antimony in acid soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 38, 1487-1501.

- U.S. Geological Survey, 2010. Commodity Statistics and Information, available at:  
<http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>
- Ulrich, N., 1998. Study of ion chromatographic behaviour of inorganic and organic antimony species by using inductively coupled plasma mass spectrometric (ICP-MS) detection. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 360, 797-800.
- Ulrich, N., Shaked, P., Zilberstein, D., 2000. Speciation of antimony(III) and antimony(V) in cell extracts by anion chromatography/ inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368, 62-66.
- Wedepol, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59, 1217-1232.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436, 309-323.
- Wilson, S.C., Lockwood, P.V., Ashley, P.M., Tighe, M., 2010. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution* 158, 1169-1181.
- Vodyanitskii, Y.N., 2010. Iron Hydroxides in Soils: A Review of Publications. *Eurasian Soil Science* 43, 1244-1254.
- Zakaznova-Herzog, V.P., Seward, T.M., 2006. Antimonous acid protonation/ deprotonation equilibria in hydrothermal solutions to 300 °C. *Geochimica Cosmochimica Acta* 70, 2298-2310.
- Zhang, J.S., Stanforth, R., Pehkonen S.O., 2007. Effect of replacing a hydroxyl group with a methyl group on arsenic(V) species adsorption on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science* 306, 16-21.
- Zhang, J.S., Stanforth, R., Pehkonen, S.O., 2008. Irreversible adsorption of methyl arsenic, arsenate, and phosphate onto goethite in arsenic and phosphate binary systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 317, 35-43.
- Zhang, X., Cornelis, R., Mees, L., 1998. Speciation of antimony(III) and antimony(V) species by using high-performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 205-207.
- Zheng, J., Iijima, A., Furuta, N., 2001. Complexation effect of antimony compounds with citric acid and its application to the speciation of antimony(III) and antimony(V) using HPLC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16, 812-818.

**10. Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1:	Arsenbelastete Grundwasserleiter weltweit (Smedley et al., 2002).....	2
Abb. 2:	Eh-pH-Gleichgewicht der anorganischen Arsen- und Antimonspezies (Takeno, 2005).....	5
Abb. 3:	Mechanismus der Umwandlung von As(V) zu TMA <sub>s</sub> (V) (Bentley et al., 2002).....	6
Abb. 4:	Darstellung von inner- und außersphärischen Oberflächenkomplexen (Sigg et al., 1996).....	8
Abb. 5:	Messung des pH-Verlauf einer Titration einer wässrigen GEH-Suspension mit NaOH (1 M) mittels pH <sub>Stat</sub> -Apparatur (Fa. WiCo).....	11
Abb. 6:	Einfluss der Konkurrenzverbindungen auf die Sorption der Primärverbindungen As(V), As(III), Sb(V) und V(V).....	16
Abb. 7:	Vergleich der Sorptionsisothermen an GEH (schwarz) und SynA (weiß) bei neutralem pH-Wert (Kolbe et al., 2011a).....	18
Abb. 8:	Ergebnisse des Batch-Leaching für die mit As(V), Sb(V) und V(V) beladenen GEH-Adsorber.....	22
Abb. 9:	Schematischer Aufbau einer dynamischen, sequentiellen Extraktion mittels EC (Buanaum et al., 2006). Die Extraktionszelle besteht aus folgenden Einheiten: Extraktionskappe (1), Silikondichtring (2), Membranfilter (3) und Probenbehälter (4).....	24
Abb. 10:	Ergebnisse des EC-Leachings der mit As(V), Sb(V) und V(V) beladenen GEH-Adsorber (A) und die Leachingkinetik von Sb(V) und V(V) des 3. und 4. Schritts (B).....	25
Abb. 11:	Foto einer RCC-Apparatur.....	26
Abb. 12:	Ergebnisse des RCC-Leachings der mit As(V), Sb(V) und V(V) beladenen GEH-Adsorber (A) und die Leachingkinetik von Sb(V) und V(V) des 3. und 4. Schritts (B).....	27
Abb. 13:	Ergebnisse des RCC-Leachings der mit As(V) beladenen BioFe- und GOE-Adsorber (A) und deren Leachingkinetik (B).....	29
Abb. 14:	Variation der Flussrate des 20 mM EDTA-Eluentens (Konzentration Sb(V) und Sb(III) je 20 µg l <sup>-1</sup> ) bei der ICP-MS-Detektion (Geräteparameter: Tabelle 8, Anhang).....	32
Abb. 15:	Variation der EDTA-Konzentration des Eluentens (Konzentration	

	Sb(V) und Sb(III) je 20 $\mu\text{g l}^{-1}$ ; Kolbe et al., 2012).....	33
Abb. 16:	ESI-MS-Spektrum (6130 Quadrupole LC/MS, Agilent Technologies, negativer Modus) von $\text{SbCl}_3$ (5 $\text{mg l}^{-1}$ ) gelöst in 20 mM EDTA (Kolbe et al., 2012).....	34
Abb. 17:	ESI-MS-Spektrum (6130 Quadrupole LC/MS, Agilent Technologies, negativer Modus) von $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (5 $\text{mg l}^{-1}$ ) gelöst in 20 mM EDTA.....	37
Abb. 18:	Chromatogramm eines Sb(III)- und Sb(V)-Standards (je 5 $\text{mg l}^{-1}$ ) gelöst in 20 mM EDTA; ICP-MS: $m/z = 121$ , linke Skala; ESI-MS SIM-Modus: $m/z = 409$ und $479$ , rechte Skala; Split 1:1 (Kolbe et al., 2012).....	40
Abb. 19:	Kalibriergeraden (zehn äquidistante Punkte, drei Parallelbestimmungen) von Sb(III) und Sb(V) gelöst in Wasser und 20 mM EDTA (Kolbe et al., 2012).....	41

**11. Tabellenverzeichnis**

Tab. 1:	Eigenschaften der verwendeten Arsen- und Antimonspezies.....	6
Tab. 2:	Chemische und physikalische Parameter der verwendeten Eisenhydroxide...	9
Tab. 3:	Einfluss der Pufferkapazität von 1 g GEH auf einen eingestellten pH-Wert (Mittelwert $\pm$ Standardabweichungen; 2 Parallelbestimmungen)....	12
Tab. 4:	Maximalbeladungen ( $q_{\max}$ ) der jeweiligen Metalloidspezies an GEH.....	13
Tab. 5:	Sequentielle Leachingprozedur nach Wenzel et al. (2001).....	21
Tab. 6:	Charakteristika der ausgewählten Signale des ESI-MS-Spektrums der Sb(III)-EDTA- Komplexe (Abb. 16).....	35
Tab. 7:	Charakteristika der ausgewählten Signale des ESI-MS-Spektrums der Sb(V)-EDTA- Komplexe (Abb. 17).....	38
Tab. 8:	Gerätespezifische Parameter der ICP-MS-Messungen.....	XV
Tab. 9:	Gerätespezifische Parameter der ESI-MS-Messungen.....	XV

## 12. Anhang

**Tab. 8: Gerätespezifische Parameter der ICP-MS-Messungen**

Parameter	Wert
Gerätebezeichnung	ICP-MS, Agilent Technologies 7700 Series
RF-Power	1550 W
Ar-Plasma Gasfluss	15 l min <sup>-1</sup>
Ar-Zerstäuber Gasfluss	1 l min <sup>-1</sup>
Ar-Hilfsgasfluss	0,9 l min <sup>-1</sup>
Zerstäuber	MicroMist (Agilent)
Detektion	m/z: 121 und 123
Injektionsvolumen	50 µl

**Tab. 9: Gerätespezifische Parameter der ESI-MS-Messungen**

Parameter	Wert
Gerätebezeichnung	6130 Quadrupole LC/MS, Agilent Technologies
Trockengas-Fluss (Stickstoff)	10 l min <sup>-1</sup>
Trockengas-Temperatur	350 °C
Kapillarspannung	- 3000 V
Messmodus	negativer Modus; Scan (m/z: 300-800) und SIM (m/z: 409 und 411 für Sb(III)-EDTA, und 479 und 481 für Sb(V)-EDTA)
Fragmentorspannung	100 V (Scan), 80 V (SIM)
Injektionsvolumen	10 µl (Scan), 4 µl (SIM)

### 13. Publikationen und Tagungsbeträge

#### Publikationen

- Kolbe, F., Weiss, H., Morgenstern, P., Wennrich, R., Lorenz, W., Schurk, K., Stanjek, H., Daus, B., 2011. Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. *Journal of Colloid and Interface Science* 357, 460-465.
- Kolbe, F., Weiss, H., Wennrich, R., Lorenz, W.G., Daus, B., 2011. Remobilization of pentavalent antimony and vanadium from a granular iron hydroxide material – A comparative study of different leaching systems. *Talanta* 85, 2089-2093.
- Kolbe, F., Weiss, H., Wennrich, R., Mattusch, J., Sorkau, E., Lorenz, W.G., Daus, B., 2012. Analytical investigations of antimony-EDTA complexes and their use in speciation analysis. *Fresenius Environmental Bulletin* 21, 3453-3458.

#### Tagungsbeiträge

##### Vorträge

- Kolbe, F., Daus, B., Wennrich, R., Weiß, H., 2009. Arsenfixierung an granuliertem Eisenhydroxid - Sorptions- und Leachinguntersuchungen. *Arsen-Workshop 2009*, 23. - 24. September 2009, Leipzig.
- Kolbe, F., Daus, B., Wennrich, R., Weiß, H., 2011. Removal of antimonate from water – sorption and leaching behaviour onto akaganeite. *Antimony 2011*, 21. – 24. August 2011, Jena.
- Kolbe, F., Daus, B., Wennrich, R., Weiß, H., 2011. Dynamisches Leaching von arsenbelasteten Eisenhydroxiden. *Arsen-Workshop 2011*, 12. – 13. September 2011, Leipzig.

##### Posterbeiträge

- Kolbe, F., Daus, B., Wennrich, R., Weiß, H., 2010. Sorption of arsenic and antimony onto akaganeite – a species-resolved investigation. *FH-DGG Tagung 2010*, 12. - 16. Mai 2010, Tübingen.
- Kolbe, F., Daus, B., Wennrich, R., Weiß, H., Mattusch, J., 2011. Stabilisierung von Antimonit in eisenhaltigen Wässern. *Canas 2011*, 13. – 16. März 2011, Leipzig.
- Kolbe, F., Daus, B., Wennrich, R., Kappler, A., Kleinert, S., Posth, N., Bahr, C., Driehaus, W., 2011. Adsorptions- und Leachingverhalten von Antimon(V) an synthetischen und biogenen Eisenhydroxiden. *Geotechnologien-Statusseminar „Mineraloberflächen“ 2011*, 08. – 09. Juni 2011, Karlsruhe.

**14. Lebenslauf**

Name: Falko Kolbe  
Geburtsdatum: 29.04.1983  
Geburtsort: Blankenburg/Harz

08/1993 – 03/2002 Elisabeth-Gymnasium, Halle/Saale  
Abschluss: Abitur

07/2002 – 04/2003 Zivildienst  
Volkssolidarität, Halle/Saale

10/2003 – 08/2008 Studium „Chemie/Diplom“ an der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
Abschluss: Diplom-Chemiker  
Titel der Diplomarbeit: Instrumentell analytische Methoden zur Bestimmung von Iodaldehyden

11/2008 – 06/2012 wissenschaftlicher Mitarbeiter und Gastwissenschaftler am Helmholtz  
Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Leipzig im Department Grundwassersanierung  
Anfertigung einer Dissertation  
Titel: Praxisrelevante Sorptions- und Leachinguntersuchungen von Arsen- und Antimonspezies zur Optimierung einer Wasseraufbereitungstechnologie basierend auf Eisenmineralphasen

Seit 08/2012 Post-Doc Analytik bei der Across Barriers GmbH, Saarbrücken  
Entwicklung und Validierung von analytischen Methoden zur Bestimmung von medizinischen und kosmetischen Wirkstoffen

**15. Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation „Praxisrelevante Sorptions- und Leachinguntersuchungen von Arsen- und Antimonspezies zur Optimierung einer Wasseraufbereitungstechnologie basierend auf Eisenmineralphasen“ selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Diese Arbeit wurde bisher an keiner anderen Einrichtung zur Begutachtung vorgelegt.

Halle, 30.05.2013

Falko Kolbe