

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**ANTIMONA (III, V) SORBCIJAS IZPĒTE UZ MODIFICĒTIEM
BIOMATERIĀLU SORBENTIEM**

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Maruta Jankēvica** (mj09003)

Darba vadītājs: Prof. Dr. habil. chem. Māris Kļaviņš

Darba konsultanti: Prof. Dr. chem. Andris Actiņš

M. Sc. chem. Linda Ansone-Bērtiņa

RĪGA

2014

ANOTĀCIJA

Antimona (III, V) sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem.

Jankēvica, M., darba vadītājs: prof. Dr. habil. chem. Māris Kļaviņš, darba konsultanti: prof. Dr. chem. Andris Actiņš un M. Sc. chem. Linda Ansone. Maģistra darbs, 65 lapaspuses. 24 attēli, 6 tabulas, 58 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darbā ir veikta literatūras analīze par antimonu un tā savienojumiem, analizēta literatūra par sorbciju ietekmējošiem parametriem (temperatūru, sorbcijas laiku, pH, jonu spēku un traucējošiem joniem). Veikti antimona sorbcijas eksperimenti, noteikta iegūto rezultātu atbilstība gan Lengmīra, gan Freindliha teorētiskajiem sorbcijas modeļiem. Pētīta sorbcijas atkarība no temperatūras, sorbcijas laika, pH, jonu spēka un traucējošo jonu klātbūtnes, noteikta atbilstība kinētikas modeļiem un aprēķināti kinētikas parametri.

Atslēgas vārdi: ANTIMONS, SORBCIJA, TRAUCĒJOŠIE JONI, JONU SPĒKS pH, TERMODINAMISKIE PARAMETRI, SORBCIJAS KINĒTIKA.

ABSTRACT

Study of antimony (III, V) sorption on modified biomaterial sorbents. Jankevica, M., scientific supervisor prof. Dr. habil. chem. Maris Klavins, consultants: prof. Dr. chem. Andris Actins un M. Sc. chem. Linda Ansons. Master thesis, 65 pages, 24 pictures, 6 tables, 58 references. In Latvian.

Paper contains literature study of antimony and its compounds. Factors (temperature, sorption time, pH, ionic strength and competing ions) that may give impact on sorption process have been investigated. Experiments of antimony sorption have been performed. The obtained data were fitted to both Langmuir and Freundlich isotherm model. Antimony sorption was investigated as a function of temperature, time, pH, ionic strength and competing ions. The experimental adsorption data were fitted by the kinetic models and kinetic parameters have been calculated.

Key words: ANTIMONY, SORPTION, COMPETING IONS, ION STRENGTH, THERMODYNAMIC PARAMETERS, SORPTION KINETICS

SATURA RĀDĪTĀJS

Ievads	5
1. Literatūras apskats.....	7
1.1. Antimons un tā savienojumi – īpašības.....	7
1.2. Antimons un tā savienojumi kā vidi piesārņojošas vielas.....	10
1.3. Antimona analīzes metodes.....	13
1.4. Antimona savienojumu saistīšana, izmantojamās metodes un materiāli	21
1.5. Antimona sorbciju ietekmējošie parametri	23
1.6. pH ietekme uz antimona sorbciju.....	24
1.7. Traucējošo jonu un jonu spēka ietekme uz antimona sorbciju	27
1.8. Antimona sorbcijas kinētika.....	28
1.9. Antimona sorbcijas termodinamika	30
2. Eksperimentālā daļa	32
2.1. Izmantotie reaģenti un materiāli.....	32
2.2. Izmantotā aparatūra	33
2.3. Pētījumā izmantotie sorbenti – sintēzes metodes.....	33
2.4. Sorbentus raksturojošo parametru noteikšana.....	34
2.5. Sorbcijas eksperimenti	36
2.6. Sorbciju raksturojošo parametru noteikšana	36
2.7. Datu analīzes metodes.....	38
3. Rezultāti un to izvērtējums	39
3.1. Sorbcijas eksperimentu rezultātu novērtējums.....	42
3.2. pH ietekme uz antimona sorbciju.....	47
3.3. Traucējošo jonu un jonu spēka ietekme uz antimona sorbciju	50
3.4. Antimona sorbcijas kinētika.....	53
3.5. Antimona sorbcijas termodinamika	56
Secinājumi.....	60
Izmantotā literatūra	61
Pateicības.....	66

IEVADS

Antimons (Sb) ir V A grupas elements, kam piemīt metāliskas un nemetāliskas īpašības. Dabā antimons ir ļoti zemā koncentrācijā, tas ir sastopams sulfīdu rūdas veidā, kopā ar varu, svinu un sudrabu, retāk ar arsēnu, bismutu un zeltu. Līdz šim ir relatīvi maz pētījumu par antimona toksiskumu un ģeoķīmiskajām īpašībām, taču, ņemot vērā elementa atrašanās vietu ķīmisko elementu periodiskajā sistēmā, tiek uzskatīts, ka antimona īpašības ir līdzīgas arsēnam.

Antimons un tā savienojumi tiek uzskatīti par potenciāliem cilvēka kancerogēniem, tāpēc ir nepieciešami efektīvi risinājumi, lai šie savienojumi nenonāktu apkārtējā vidē un cilvēka organismā.

Dabiskos apstākļos antimonam un tā savienojumiem ir tieksme saistīties ar dzelzs, alumīnija un mangāna oksīdiem un hidroksīdiem, tādēļ šo antimonam raksturīgo īpašību aizvien biežāk izmanto, lai saistītu antimonu, to sorbējot uz attiecīgiem materiāliem. Pēdējā laikā liela daļa pētījumu veltīti sorbcijas izpētei, kurā kā sorbentus izmanto bioloģiskas izcelsmes materiālus, kam ir augsta efektivitāte un zemas izmaksas. Latvijā iegūstami dažādi materiāli (kūdra, skaidas, niedres, salmi, sūnas un citi), kuru izmantošana antimona sorbcijai būtu perspektīva, īpaši, ja tiek izmantotas salīdzinoši lētas materiālu modificēšanas metodes, piemēram, modificēšana ar dzelzs savienojumiem.

Darba mērķis: Antimona (III) un antimona (V) savienojumu sorbcijas kapacitātes, kinētikas, termodinamikas un citu sorbciju ietekmējošo parametru izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem.

Darba uzdevumi:

1. Izmantoto sorbentu raksturošana
2. Sorbentu izmantošana antimona savienojumu sorbcijai atkarībā no:
 - Sb koncentrācijas šķīdumā – antimona sorbcijas rakstura atbilstības noteikšana teorētiskajiem sorbcijas modeļiem;
 - temperatūras; pH; sorbcijas laika; jonu spēka; traucējošo jonu klātbūtnes.

Maģistra darba ietvaros veikta ar dzelzs oksohidroksīdu (FeOOH) modificētu bioloģisko materiālu izmantošanas iespēju izpēte antimona (III) un (V) sorbcijai. Visiem izmantotajiem sorbentiem noteikts nulles lādiņa punkts (*point of zero charge, pH_{zpc}*), pārbaudīta antimona

sorbcijas atbilstība teorētiskajiem sorbcijas modeļiem, sorbcijas atkarības no fizikālķīmiskajiem parametriem (pH, temperatūras, laika, jonu spēka un traucējošo jonu klātbūtnes). Antimona sorbcijas eksperimenti atkarībā no pH tika veikti, visiem pagatavotajiem sorbentiem, bet pārējie fizikālķīmiskie parametri tika noteikti tikai modificētai Gāgu kūdrai. Antimona koncentrācija šķīdumos tika noteikta, izmantojot atomu absorbcijas spektrometriju (AAS).

Izvērtējot iegūtās sorbcijas izoterma, tika konstatēts, ka pētījumā aplūkotie sorbenti ir izmantojami antimona savienojumu sorbcijai, taču to sorbcijas spēju ietekmē dažādi fizikālķīmiskie faktori.

Darba rezultātu publiskošana

Publikācijas:

Jankēvica, M.; Ansone, L.; Kļaviņš, M. Antimona (V) sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem. *Material Science and Applied Chemistry*. **2013** (19), 101-108, DOI 10.7250/msac.2013.027

Ansone, L.; Klavins M.; Jankevica M.; Viksna A. Biomass sorbents for metalloid removal *Adsorption*. **2014** (20), 275-286, DOI 10.1007/s10450-013-9594-4

Ansone, L., Klavins, M., Jankevica, M. Biomaterial Sorbents for Antimony and Tellurium Removal. Pieņemts publicēšanai. *4th International Conference on Environmental Pollution and Remediation(ICEPR'14)*. Proceedings.

Konferences:

Jankēvica, M.; Ansone, L.; Kļaviņš, M. Antimona (V) sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem. LU 72. konference, Rīga, Latvija, februāris – maijs, 2014. Analītiskās un fizikālās ķīmijas sekcija.

Jankevica, M.; Ansone, L.; Klavins, M. Arsenic, Antimony and Tellurium removal using Fe-Modified Biomaterials. 18th International Scientific Conference „EcoBalt” 2013, Vilnius, Lithuania, October 25-27. Book of abstracts, 53 pp.

Ansone, L.; Kļaviņš, M.; Jankēvica, M. Biosorbentu izmantošana metaloīdu sorbcijai. LU 71. konference, Rīga, Latvija, februāris – maijs, 2013. Latvijas Universitātes 71. Zinātniskā konference Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātne Referātu tēzes, 406.-408. lpp.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Antimons un tā savienojumi – īpašības

Antimons (Sb) ir toksisks VA grupas metaloīds, kuram nav bioloģiskas nozīmes organismā, tā ķīmiskās īpašības ir līdzīgas arsēna ķīmiskajām īpašībām [1]. Tas ir ķīmiskais elements, kam raksturīgas 2 formas – metāliskai formai raksturīgs sudrabots spīdums un trauslums, savukārt nemetāliskā forma ir pelēks pulveris [2].

Antimons ir zināms jau kopš seniem laikiem. Tā visnozīmīgākais minerāls – stibnīts, pazīstams jau kopš Bībeles laikiem, tas ticis izmantots medicīnā un kosmētikā. Agrāk pazina dažādus antimona savienojumus, taču kā metālu to sāka iegūt 16. gadsimtā Itālijā. Iepriekš antimona metāliskā forma kļūdaini tika uzskatīta par svinu [3]. Antimona atomu īpašības apkopotas 1.1. tabulā.

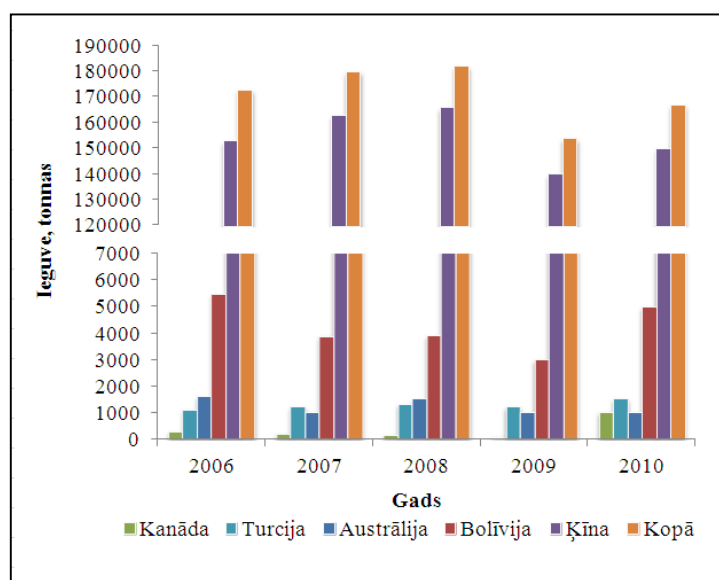
1.1. tabula

Antimona atoma īpašības [4, 5]

Parametrs	Vērtība
Atommasa, g/mol	121,75
Elektronu konfigurācija	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
Elektronegativitāte (Paulinga)	2,05
Dabīgie izotopi (sastopamība, %)	¹²¹ Sb (57,4%); ¹²³ Sb (42,6%)
Elektrontieksme, kJ/mol	Sb(g) → Sb ⁻ (g) (101)
Jonizācijas enerģija, kJ/mol	Sb → Sb ⁺ (833,7) Sb ⁺ → Sb ²⁺ (1794) Sb ²⁺ → Sb ³⁺ (2443) Sb ³⁺ → Sb ⁴⁺ (4260) Sb ⁴⁺ → Sb ⁵⁺ (5400) Sb ⁵⁺ → Sb ⁶⁺ (10400)
Atoma rādiuss (Å)	1,82
Jonu rādiuss (Å)	Sb ⁵⁺ 0,62 Sb ³⁺ 0,76 Sb ³⁻ 2,45

Zemes garozā antimons ir rets elements (0,2-0,5 mg/kg) [5], tas ir 63. biežāk sastopamais elements, izplatības ziņā tas ir sastopams retāk kā alva, svins un lantanoīdi, bet biežāk kā bismuts, dzīvsudrabs un sudrabs. Antimons ir koncentrēts sulfīdu rūdu veidā, kopā ar varu, svinu un sudrabu, retāk ar arsēnu, bismutu un zeltu. To, galvenokārt, iegūst no stibnīta (Sb_2S_3), džeimsonīta ($Pb_2Sb_2S_5$), senarmonīta (kubisks Sb_2O_3) un valentinīta (ortorombisks Sb_2O_3) minerāliem. Antimona rūdas veidojas teritorijās, kur sastopami termālie avoti un geizeri, bet to veidošanās nepieciešamie priekšnosacījumi ir zema temperatūra un relatīvi niecīgs dziļums. Augstākās kvalitātes antimona iegulas sastāv no antimona sulfīdiem, oksīdiem un tādas sastopamas Ķīnā, Dienvidāfrikā, NVS valstīs un Bolīvijā. Sajaukumā ar citiem minerāliem antimona rūdas sastopamas arī Austrālijā, Kanādā un ASV, taču tās visbiežāk tiek izmantotas citu metālu, piemēram, Fe, Cu, Pb, iegūšanai, un antimons ir kā vērtīgs blakusprodukts [6].

Antimons aizvien biežāk tiek izmantots dažādos rūpniecības produktos, tāpēc tā ieguves apjomi katru gadu pieaug. 2010. gadā pasaulē no rūdām tika iegūtas 167 000 tonnas, visvairāk Sb (150 000) tonnas iegūst Ķīnā (*1.1. attēls*), vēl 194 510 tonnas tiek iegūtas otrreizēji pārstrādājot metālus [7].



1.1. att. Antimona ieguve pasaulē [8]

Tā kā antimons ir trausls, to bieži izmanto sakausējumu veidā ar cinku un svinu. Šos sakausējumus agrāk izmantoja svina akumulatoros, lodalvā, metāla plāksnēs, caurulēs, gultņos, lējumos, senākās drukas iekārtās, munīcijā un citur. Mūsdienās sakausējumos izmanto aptuveni 20% no kopējās antimona ieguves, to izmanto baltmetāla sakausējumos, ko izmanto gultņos,

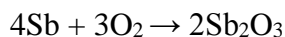
kabeļos sakausējumā ar svinu. Antimona sakausējumi tiek izmantoti celtniecībā (notekcaurulēs, jumtu pārklājumos u.c.), jo tādējādi tiek palielināta citu metālu izturība pret koroziju. Antimons tiek izmantots dažādu priekšmetu ražošanā, piemēram, to izmanto pārrakstāmo DVD disku, diožu, infrasarkanu detektoru, kā arī pusvadītāju ierīču ražošanā.

Savienojumos antimons sastopams ar šādām oksidēšanās pakāpēm: Sb(-3), Sb(+3), Sb(+5). Lielākā daļa, aptuveni 60 % no antimona tiek izmantoti Sb₂O₃ veidā maisījumos ar halogēnoglūdeņražiem liesmu slāpējošās vielās plastmasās, audumos, gumijā, līmēs, krāsās un dažos papīros, piemēram., elektrisko vadu izolācijas materiāli satur 2–6 % antimona [6].

No antimona trioksīda gatavo emaljas plastmasai, citiem metāliem, keramikai, kā atkrāsojošu un stiprinošu elementu lieto speciālu optisko, gan arī parasto stiklu ražošanā, izmanto kā stabilizatoru un katalizatoru plastmasu ražošanā, kā pigmentu krāsām un keramikai. Sb₂S₅ tiek izmantots riepu gumijas vulkanizēšanas procesā. Medicīnā izmanto antimona kompleksos savienojumus, piemēram, kālija vai nātrija antimona tartrātus. Antimonu uzskata par relatīvi kustīgu vidē, tāpēc to var izmantot, lai atrastu sudraba un zelta iegulas, kas parasti atrodas kopā ar antimona rūdu [6].

Antimons ir slikts siltuma un elektroenerģijas vadītājs, tas ir stabils sausā gaisā, antimons nereaģē ar atšķaidītām skābēm vai sārmjiem [2]. Antimonam raksturīgas 4 alotropiskās formas: melnais antimons (sastopams vakuumā), metāliskais (parastais) antimons un divas augstā spiedienā sastopamas formas [6].

Istabas temperatūrā metāliskais antimons ir stabils, tas nereaģē ne ar ūdeni, ne skābekli, tas nešķīst sālsskābē un atšķaidītā sērskābē. Karstā sērskābē tas lēnām veido nestabilu antimona sulfātu, izmantojot slāpekļskābi to var pārvērst vai nu par antimona (III), vai arī antimona (V) oksīdu [5]. Labākais antimona šķīdinātājs ir karaļūdens, kurā veidojas [SbCl₆]⁻ joni [6]. Paaugstinātā temperatūrā tas reaģē ar skābekli veidojot vairākus antimona oksīdus, piemēram, trioksīdu [9]:



Reakcijās ar hloru, bromu un jodu veidojas antimona trihalīdi; paaugstinātā temperatūrā antimons reaģē ar sēru.

Antimona trioksīds ir oksīds, kurš šķīstot ūdens šķīdumos hidrolizējas. Tas šķīst nātrija hidroksīda šķīdumā, rezultātā izveidojas meta-antimonīts NaSbO₂. Savienojums šķīst arī koncentrētās minerālskābēs. Karsējot ar oglekli, antimona oksīds pārvēršas par antimonu. Ar

citiem reducējošiem reaģentiem, kā nātrija borhidrīds vai litija-alumīnija hidrīds izveidojas ļoti toksiska un nestabila gāze stibīns.



Sildot antimona trioksīdu kopā ar kālija bitartrātu, izveidojas komplekss savienojums kālija antimona tartrāts $\text{KSb}(\text{OH})_2 \times \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$ [9].

Svarīga ir antimona savienojumu mijiedarbība ar dzelzs un mangāna oksihidroksīdiem. Antimona (V) savienojumi ūdenī pārsvarā atrodas $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ jonu formā [4], un ar FeOOH notiek šādas kompleksveidošanās reakcijas:



Tiek uzskatīts, ka FeOOH ir labākais dabā sastopams antimona sorbents, kas kavē antimona pārvietošanos vidē. Taču svarīgi atzīmēt, ka arī dzelzs, alumīnija un mangāna oksīdi spēj saistīt antimonu. Mangāns tiek uzskatīts par vienu no Sb (V) reducētājiem, kas darbojas gan oksidējošos, gan reducējošos apstākļos [9].

1.2. Antimons un tā savienojumi kā vidi piesārņojošas vielas.

Antimons un tā savienojumi tiek klasificēti kā prioritārie piesārņotāji Eiropas Savienībā un ASV. Pasaules Veselības organizācija ir noteikusi, ka antimona koncentrācija dzeramajā ūdenī nedrīkst pārsniegt 20 $\mu\text{g/L}$ [12]. Dabā galvenās antimona oksidēšanās pakāpes ir Sb (+3) un Sb (+5). Apkārtējā vidē lielākā daļa (ap 90 %) antimona atrodas Sb (+5) savienojumu veidā. Tas, galvenokārt ir saistīts ar antimona oksīdu šķīdību aerobos apstākļos. Sb_2O_3 šķīdība ir tikai 60 $\mu\text{g/L}$, savukārt Sb_2O_5 šķīdība sasniedz 20 mg/L . Termodinamiski stabilākie savienojumi, kas ietekmē Sb (V) šķīdību dabiskos apstākļos, ir Ca un Fe antimonāti ($\text{Ca}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ un $\text{FeSb}(\text{OH})_8$) [9]. Sb (V) dabā spēj veidot neorganiskos kompleksus ar hlorīdiem un sulfīdiem, tomēr visbiežāk tas sastopams $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ savienojumu formā [13].

Antimons vidē ir sastopams ļoti zemās koncentrācijās, kas bieži vien ir zem izmantoto metožu noteikšanas robežas [14]. Dabas ūdeņos antimona koncentrācija ir zema, saldūdeņos 0,03-10 ng/L , 120-430 ng/L jūras ūdenī. Blakus rūpniecības teritorijām, ir konstatētas koncentrācijas, kas sasniedz dažus $\mu\text{g/L}$. Ļoti augstas koncentrācijas ir iespējamās ģeotermālos ūdeņos, ir konstatēts, ka Sb koncentrācija var sasniegt 1,5 mg/L [4]. Parasti lielākā daļa antimona savienojumu ūdenstilpnēs saistās ar putekļu daļiņām un sedimentiem [14]. Kaut arī antimonu izmanto sakausējumos, no kā taisa ūdensvadus, paaugstināta antimona koncentrācija ūdenī nav

novērota [15]. Lielākā daļa savienojumu nespēj akumulēties ūdens organismos. Ir pierādīts, ka daži augi, aļģes, sūnas un sēnes spēj akumulēt antimona savienojumus [16].

Dabiski gaisā antimons ir sastopams no nanograma daļām līdz 170 ng/m^3 , taču antimona pārstrādes rūpnīcu tuvumā, tā koncentrācija var būt gandrīz 10 reizes lielāka – vairāk nekā 1000 ng/m^3 . Antimona putekļu ieelpošanai ir pakļauti attiecīgo rūpnīcu darbinieki, kā arī tuvākās apkārtnes iedzīvotāji [1]. Hroniskas saindēšanās gadījumā, cilvēkiem novērots hronisks bronhīts un citas plaušu slimības, kā arī novērots paaugstināts asinsspiediens un palielināts risks saslimt ar sirds un asinsvadu sistēmas slimībām.

Augsnē antimona saturs parasti ir mazāks kā 1 mg/kg . Augstākās antimona koncentrācijas augsnē sastopamas antimona pārstrādes un ražošanas uzņēmumu tuvumā no 109 līdz 2500 mg/kg . Paaugstināta koncentrācija, galvenokārt, rodas izsēžoties antimona putekļiem uz augsnes [17]. Tika piesārņoti arī tuvumā esošie augi, ir konstatētas paaugstinātas antimona koncentrācijas augu lapās [6]. Piesārņotās augsnēs ir konstatēts, ka Sb ir saistīts ar amorfiem un kristāliskiem Fe oksīdiem un hidroksīdiem [4].

Ķīnā ir novērotas vislielākās piesārņojuma problēmas, jo tur atrodas pasaules lielākās antimona ieguves vietas. Ūdens piesārņojums ar antimonu blakus antimona raktuvēm var sasniegt 29 mg/L , taču augsnē var būt pat 5 g/kg antimona [8].

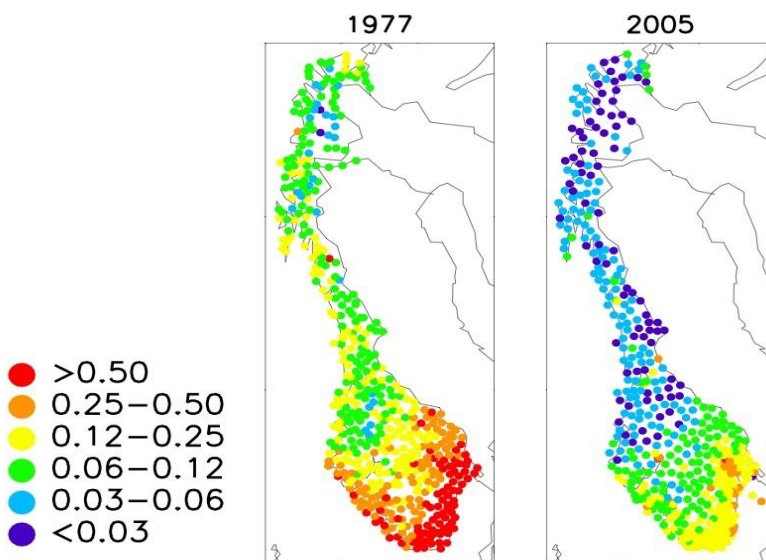
Papildus antimona ieguvei, Japānā konstatēts, ka auto transports rada paaugstinātas antimona koncentrācijas gar lielceļiem, jo automašīnu riepas satur antimonu [18], savukārt, Ķīnā, papildus piesārņojums rodas akmeņogļu sadedzināšanas procesā [8]. Antimons var nokļūt vidē nepareizi noglabājot antimonu saturošus atkritumus, piemēram, nedegošas plastmasas, audumus, akumulatorus un riepas [8, 9, 12, 17, 18]. Īpaša uzmanība būtu jāpievērš antimona trioksīda toksiskumam, jo sadedzinot dažādus ugunsizturīgos materiālus, tas var nonākt apkārtējā vidē. Atšķirībā no metālu sakausējumiem, kā liesmu slāpējoša viela, antimons netiek atdalīts no audumiem, paklājiem plastmasām, tāpēc vides piesārņojuma risks ar antimona trioksīdu palielinās, šiem materiāliem sadaloties [1]. Svarīgi atzīmēt, ka pēc Starptautiskās vēža pētniecības aģentūras (*International Agency for Research on Cancer*) antimona trioksīds ir klasificēts kā iespējami kancerogēns cilvēkiem (2B grupa) [19].

Lai nepieļautu antimona nokļūšanu vidē, Austrālijā ir noteikts, ka antimona koncentrācija saldūdenī nedrīkst pārsniegt $30 \text{ } \mu\text{g/L}$, bet jūras ūdenī $500 \text{ } \mu\text{g/L}$ [16]. Lai nepieļautu antimona nokļūšanu cilvēka organismā, ir izstrādātas normas dzeramajā ūdenī, piemēram, Ķīnā, ASV,

Austrālijā un Eiropas Savienībā, pieļaujamā antimona koncentrācija dzeramajā ūdenī ir 5 µg/L, taču Japānā tā nedrīkst pārsniegt 2 µg/L [8].

Pārtikā sastopamā antimona līmenis ir zems, taču ASV ar pārtiku dienā iespējams uzņemt 5 µg antimona. Vidēji pārtikā antimona saturs ir no 0,2 līdz 1,1 µg/kg, ja antimona daudzums pārsniedz 0,529 mg/kg, tiek izraisīta vemšana. Lai gan antimona oksīds, tiek izmantots kā liesmas slāpējoša viela dažādās plastmasās, tas šķietami neietekmē pārtikas kvalitāti [1]. 1928. gadā ASV septiņdesmit cilvēku akūti saindējās pēc limonādes dzeršanas, kas saturēja 0,013% antimona. Limonāde pēc pagatavošanas pa nakti bija atstāta spaiņos, kas bija pārklāti ar emalju, kas saturēja 2,88% antimona trioksīda. Kopumā 56 cilvēki tika hospitalizēti ar sūdzībām par dedzināšanas sajūtu kuņģī, kolikām, nelabumu un vemšanu. Ir aprēķināts, ka persona, kas varēja izdzert 300 mL limonādes, uzņēma aptuveni 36 mg antimona vai aptuveni 0,5 mg/kg 70 kg smagam cilvēkam [1]. Eiropas Savienībā ir noteikts, ka antimona saturs PET materiālos, ko izmanto pārtikas iesaiņošanai nedrīkst pārsniegt 0,04 mg/kg [20].

Vērtējot vides piesārņojumu ar antimonu un tā savienojumiem, var secināt, ka tas ir mazinājies, kaut arī ieguves un pārstrādes apjomi ir palielinājušies. Kā piemērs ir minams sūnu pētījumi Norvēģijā 1977. un 2005. gadā (1.2. att.) [21]. Šis pētījums liecina par efektīviem vides risinājumiem antimona piesārņojuma mazināšanai.



1.2. att. Antimona saturs sūnās Norvēģijā (mg/kg) [21]

1.3. Antimona analīzes metodes

Kopējā antimona satura noteikšanas metodes

Ir izstrādātas dažādas metodes antimona koncentrācijas noteikšanai ūdens, augsnes, nogulumu, citu dabiskas izcelsmes materiālu paraugos. Antimona noteikšana ir sarežģīta, īpaši vides paraugos, jo tā saturs ir ļoti zems. Lielākā daļa analīzes metožu ir piemērotas šķidru paraugu analīzei, līdz ar to līdz minimumam var samazināt kļūdas, kas rodas parauga sagatavošanas procesā.

Ir nepieciešamas mūsdienīgas analīzes metodes, lai būtu iespējams noteikt zemu antimona koncentrāciju. Būtiskākās problēmas, analizējot šķidrus paraugus, ir zemās koncentrācijas (ng/mL), kā arī traucējošu jonu klātbūtne. Lai varētu izvairīties no šiem trūkumiem, ir nepieciešama parauga koncentrēšana un/vai traucējošo jonu atdalīšana.

Efektīva sistēma parauga koncentrēšanai ir hidrīdu ģenerēšanas un nemainīgas temperatūras savākšanas (*temperature reliant collection trap*) sistēmas apvienošana. Minētās savākšanas sistēma nodrošina koncentrēšanu, bet hidrīdu ģenerēšana – stibīna (SbH_3) izdalīšanu. Salīdzinot noteikšanas robežas, tradicionālā hidrīdu ģenerēšana nodrošina noteikšanas robežu 3ng/mL, taču pievienojot savākšanas sistēmu, tā tiek samazināta līdz pat 0,35ng/mL. Pievienojot sistēmai detektēšanu ar atomabsorbcijas spektrometriju, noteikšanas robeža tiek samazināta līdz pat 0,0029 ng/mL [22].

Analīta atdalīšanai iespējams izmantot ekstrakcijas, kā arī selektīvās adsorbcijas metodes. To priekšrocība ir tā, ka tiek novērsta analītiskā interference. Šīs metodes apvienojot ar hidrīdu ģenerēšanas tehniku, iespējams izvairīties no citu elementu hidrīdu veidošanās (As, Bi, Sn), kā arī Cu, Pb, Cr, Fe, Co un Ni nogulsnešanās. Izmantojot selektīvo adsorbciju, upes ūdenī ir noteikta koncentrācija 0,1 ng/mL, taču noteikšanas robeža nav minēta [22]. Kopumā izvērtējot paraugu sagatavošanas nepieciešamību kopējā Sb noteikšanai ūdens paraugos, iesaka izvairīties no garām paraugu sagatavošanas ķēdēm, lai iegūtu precīzākus rezultātus.

Kā biežāk izmantotās metodes kopējā antimona noteikšanai šķidros paraugos var minēt liesmas atomabsorbciometriju (AAS) un elektrotermālo atomabsorbciometriju (ETAAS), taču aizvien biežāk to aizvieto ar induktīvi saistītās plazmas atomemisijas spektrometriju (ICP-AES) un induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (ICP-MS), kuras noteikšanas robeža ir pg/mL robežās, un tiek nodrošināta multielementu analīze [22].

Atomabsorbciometriju, atomemisijas un masas spektrometriju bieži apvieno ar hidrīdu ģenerēšanas tehniku, lai paaugstinātu metožu jutību. Apvienojot ICP-MS ar hidrīdu ģenerēšanu,

kopējā antimona noteikšanas robeža tiek samazināta līdz 0,005 ng/mL. Pievienojot hidrīdu ģenerēšanas tehniku, ir jārēķinās ar iespējamiem traucējumiem, piemēram, ne viss Sb veido stibīnu, ir augsts fona signāls, rodas „atmiņas” efekts, ko ietekmē matricas joni, hidrīdu ģenerēšanai izmantotie reaģenti un antimona adsorbēcija uz sistēmas iekšējām sienām. Lai samazinātu traucējumus, jāizmanto speciāla paraugu sagatavošana, kā arī jāpalielina sistēmas skalošanas laiks. Lai noteiktu kopējo antimona daudzumu nepieciešama paskābināšana vai reducējošu vielu izmantošana, lai Sb(V) savienojumus pārvērstu par Sb(III). Paskābināšanai tiek izmantotas sālsskābe, perhlorskābe, slāpekļskābe un sērskābe, bet reducēšanai izmanto kālija jodīdu, tiourīnvielu un L-cisteīnu [22].

Klasiskās analītiskās metodes

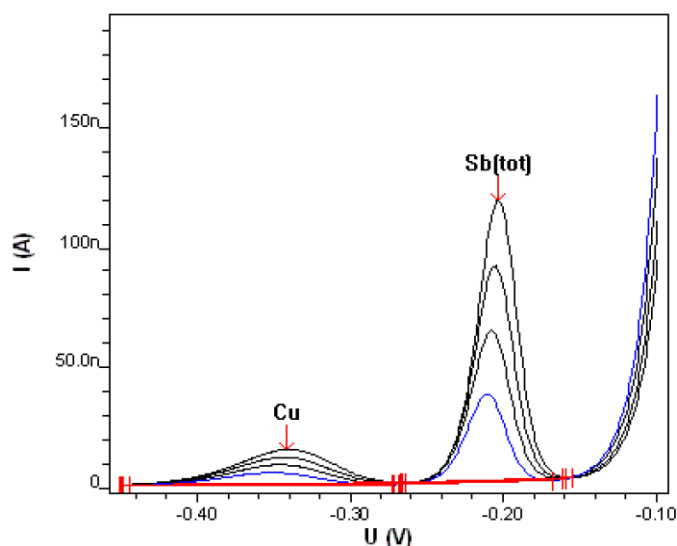
Makroskopiskos daudzumos antimona koncentrāciju nosaka dažādos klasiskos veidos [6]:

- gravimetriski – kā antimona(III)-pirogallātu, kā trisulfīdu;
- titrimetriski – ar jodu, bromātu, jodātu vai permanganāta joniem.

Nosakot spektrofotometriski, nereti tiek lietota metode, kas ir balstīta uz Sb(V) reducēšanu, izmantojot cērija sulfātu un hidroksilamīna hidrohlorīdu, reakcijā rodas briljantzaļais, kura absorbciju nosaka pie 620 nm viļņu garuma ($\lambda = 620$ nm). Antimons veido krāsainu kompleksu arī ar bromopiragolla sarkano, ir iespējams optiski atšķirt, kāda ir antimona oksidēšanās pakāpe [23].

Antimona spektrometriskajās noteikšanas metodēs bieži tiek izmantotas reakcijas ar rodamīnu B vai jodīdu joniem, kā rezultātā veidojas dažādu krāsu kompleksie savienojumi. Ar rodamīnu B veidojas violeti rozā komplekss, ko var ekstrahēt ar benzolu vai etilēteri, kompleksa absorbcijas maksimumi attiecīgi ir pie viļņu garumiem $\lambda = 565$ nm vai $\lambda = 552$ nm. Otra metode izmantojama sērskābā vidē, antimons ar jodīda joniem veido dzeltēni zaļu kompleksu, kura absorbcijas maksimumi ir pie viļņu garumiem $\lambda = 425$ nm un 330 nm attiecīgi [23].

Kā elektroķīmisko metožu priekšrocību var minēt to, ka ir iespējams noteikt zemu antimona koncentrāciju. Tiek lietota diferenciālā impulsa anoda stripinga voltamperometrija, izmantojot modificētu oglekļa elektrodu, tās noteikšanas robeža ir 1,0 ng/mL [24]. Analīzes ilgums ir 10 minūtes. Adsorbēcijas stripinga voltamperometrija ir izmantojama, lai noteiktu antimona formas (Sb(V) vai Sb(III)) [25].



1.3. att. Kopējā Sb noteikšana, izmantojot voltamperometriju [26]

Izmantojot neitronu aktivācijas metodi, iespējams samazināt noteikšanas robežu līdz pat pg/mL [23].

Antimona specificēšanas metodes

Antimona formas ūdenī tiek iedalītas pēc oksidēšanās stāvokļa Sb(III), Sb(V) vai arī pēc raksturīgās ķīmiskās formas (organiskajos vai neorganiskajos savienojumos). Lai veiktu specificēšanu, ir nepieciešamas metodes, kurām ir augsta izšķiršanas spēja un zema noteikšanas robeža. Galvenokārt tiek izmantotas metodes, kur vispirms notiek formu atdalīšana, bet pēc tam analīze. Jaunākās specificēšanas metodes tiecas uz to, lai parauga specificēšana notiktu analīzes laikā.

Galvenās paraugu sagatavošanas metodes Sb specificēšanai

Cietfāzes ekstrakcija (SPE) – atdalīšanas un koncentrēšanas metode, kuras priekšrocības ir viegli panākami koncentrēšanas apstākļi, nepatērējot lielu daudzumu organisko šķīdinātāju, samazināts parauga kontaminēšanas risks, automatizējama un piemērojama lauka apstākļiem. Neorganiskā antimona specificēšanai SPE tiek kombinēta ar helatējošiem reaģentiem, kas reaģē tikai ar vienu no metaloīda formām [27].

Šķidrums-šķidrums ekstrakcijas (LLE) priekšrocības antimona specificēšanai ir tās, ka var izmantot lielākus parauga tilpumus koncentrēšanai, līdz ar to tiek samazināta detektēšanas robeža, to var piemērot jūras ūdenim, analīzes laiks ir īsāks, dažreiz iespējams, ka izmantotā organiskā fāze uzreiz tiek analizēta, izvairoties no eluēšanas soļa, un ir piemērojama plūsmas sistēmām. Kā trūkumu var minēt kaitīgu organisko šķīdinātāju izmantošanu [27].

Mākoņu punkta (Cloud-point) ekstrakcija (CPE) – atdalīšanas metode, kas ir ātra, lēta un videi draudzīga. Tā balstās uz divu izotropo fāzu atdalīšanu, kas radīta micelārā sistēmā šaurā temperatūras robežā (temperatūra, kad daļiņas veido mākonī). Micelārā sistēma sadalās divās daļās - virsmaktīvās vielas fāze un atšķaidīta ūdens fāze. Jebkura hidrofoba sastāvdaļa, kā metālu helāti uzkrājas virsmaktīvās vielas fāzē. CPE priekšrocības ir tādas pašas kā LLE, taču nav nepieciešami lieli organisko šķīdinātāju daudzumi. Izmantojot noteiktus helatējošos reaģentus, pH kontroli un reducējošos reaģentus ir izstrādātas dažas metodes arī neorganiskā antimona specificēšanai [27].

Hidrīdu ģenerēšanas metodes

Kā jau iepriekš tika minēts, hidrīdu ģenerēšanas sistēma tiek plaši pielietota savienojumos ar AAS, AES un MS detektēšanas sistēmām. Kaut arī šīs metodes ir izmantojamas galvenokārt kopējā antimona satura noteikšanai, ir iespējams veikt specificēšanu pēc oksidēšanās pakāpes. Ūdenī esošais Sb(III) viegli tiek reducēts par SbH_3 NaBH_4 klātbūtnē pH robežās 2-9, taču Sb(V) ir nepieciešama iepriekšēja reducēšana par Sb(III), lai varētu notikt efektīva SbH_3 veidošanās, tāpēc ir nepieciešamāki skābāki apstākļi ($\text{pH} \leq 1$) vai arī reaģents, kas veic iepriekšēju Sb(V) reducēšanu. Tātad ievērojot noteiktus analīzes apstākļus ir iespējams noteikt Sb(III) koncentrāciju Sb(V) klātbūtnē. Pēc tam tiek noteiktas abas formas, un Sb(V) koncentrācija tiek aprēķināta kā starpība. Veicot šo analīzi ir jāņem vērā tas, ka var notikt nepilnīga Sb(III) reducēšanās par SbH_3 , kā arī ir iespējama Sb(V) traucējošā ietekme, kas var radīt nepareizus rezultātus [22, 28, 29].

Jaunākās šāda veida sistēmas tiek uzlabotas, lai vienlaicīgi sistēmā notiktu Sb(III) un Sb(V) analīze, ņemot vērā Sb(III) un Sb(V) reducēšanās kinētikas datus [22].

Liela daļa pētījumu tiek veltīti labāko pH apstākļu noteikšanai, piemēram, salīdzinot sāļsskābi, perhlorskābi, slāpekļskābi, sērskābi un ortofosforskābi, tika noteikts, ka vispiemērotākā SbH_3 veidošanai ir ortofosforskābe pie pH 1,8. Taču tiek lietoti arī buferšķīdumi (citrāta buferšķīdums pie pH 2, borāta buferis pie pH 8, 1,0 M HCl (kopā ar 0,1M HF, lai maskētu Sb(V), kā arī HCl ar Zr(IV) 4mg/mL. Kaut arī pH ir nozīmīgs antimona formu noteikšanai, tas var radīt analītiskos traucējumus, lai noteiktu kopēju Sb daudzumu [22].

Pretēji analītisko komponentu un ķīmisko apstākļu optimizēšanai, arī parauga un reaģentu sajaukšanas sistēmas var būt par iemeslu analīzes kļūdām. Pamatā tiek izmantotas (*batch*) sērijveida, (*flow injection analysis* (FIA)) plūsmas ievadīšanas analīze un (*continuous flow*) nepārtrauktās plūsmas metodes, lai sajauktu paraugu ar reaģentiem. Veicot šo sistēmu salīdzināšanu, tika konstatēts, ka nepārtrauktās plūsmas un FIA metodēs ir zemākas noteikšanas

robežas, attiecīgi 2,97ng/mL, 0,21 ng/mL nepārtrauktas plūsmas metodē, līdz pat 0,007 ng/mL FIA [22].

Kaut arī metodes, kur hidrīdu ģenerēšana tiek apvienota ar AAS, AES un MS, ir labi attīstītas, tās ierobežo tas, ka iespējams noteikt tikai oksidēšanās pakāpes, taču mūsdienās aizvien vairāk ir nepieciešams saprast ķīmisko formu, kā arī organisko un neorganisko funkcionalitāti. Tāpēc minētās sistēmas tiek papildinātas ar augsti efektīvo šķidrums hromatogrāfiju, induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (HPLC-ICP-MS), gāzu hromatogrāfiju (GC-MS), (GC-ICP-MS) [28, 29].

Izmantojot HPLC-ICP-MS sistēmu neorganisko Sb(III) un Sb(V) formu atdalīšanas efektivitāte tiek palielināta līdz 100%, taču tāpat analīze apstājas pie tā, ka tiek noteiktas tikai oksidēšanās pakāpes. Izmantojot iepriekšminētās GC metodes, iespējams atdalīt metilētos un neorganiskos Sb savienojumus. GC metodes salīdzinot ar HPLC metodi, ir efektīvākas organisko savienojumu atdalīšanai, iespējamās atdalīt mono-metilētos, dimetilētos un trimetilētos antimona savienojumus no neorganiskajām formām ar noteikšanas robežu līdz pg/L. Kā traucējums šai metodei var minēt to, ka metilēto antimona hidrīdu molekulas var pārkārtoties, kas savukārt ietekmē metodes atkārtojamību un ticamību. Kopumā hidrīdu ģenerēšanas tehnika bez hromatogrāfiskām metodēm ir slikti izmantojama kvantitatīvai Sb specifificēšanai, taču jāņem vērā arī iespējamie traucējumi pievienojot sistēmai hromatogrāfiskās iekārtas [28].

Hromatogrāfiskās metodes

Hromatogrāfiskās metodes ir visbiežāk izmantotās metodes, lai veiktu antimona un tā savienojumu specifificēšanu ūdens paraugos. Vairumā gadījumu hromatogrāfisko atdalīšanu veic, izmantojot anjonu apmaiņas kolonnas, lai atdalītu anjonu formas. Katjonu un apgrieztās fāzes kolonnas var izmantot trimetilēto antimona savienojumu un Sb(V) atdalīšanai, taču to efektivitāte salīdzinājumā ar anjonu apmaiņas kolonnām ir zema. Hromatogrāfisko metožu izvēlei svarīgs nosacījums ir tās apvienošana ar citām detektēšanas sistēmām, kā arī ir svarīgi lai būtu atbilstošas kolonnas [22].

Sb(V) un Sb(III) atdalīšanai tiek izmantotas anjonu apmaiņas kolonnas (Hamilton PRP-X100 un Supelcosil LC-SAX 1). Sb(V) eluēšana ir salīdzinoši viegla, jo tas atrodas $[Sb(OH)_6]^-$ formā plašā pH diapazonā (2,7-10,4), taču Sb(III) gadījumā var rasties traucējumi, piemēram, neatgriezeniska aizture (*irreversible retention*) un smaīļu asimetrija. Sb(III) atdalīšanas traucējumi parasti rodas tādēļ, ka Sb(III) var veidot divnegatīvos (-2) anjonus, kam ir lielāka spēja saistīties ar kolonnu. Šī problēma tiek samazināta, izmantojot kustīgās fāzes, kas satur

ftalātus, tādējādi veidojas Sb(III)-ftalātu kompleksi, kuru mijiedarbība ar kolonnu ir samazināta. Sb(III) un Sb(V) atdalīšanai kā eluentus izmanto fāzes, kas satur tartrātu buferšķīdumus vai arī kompleksona-3 un kālija hidrognftalāta maisījumu [22, 28].

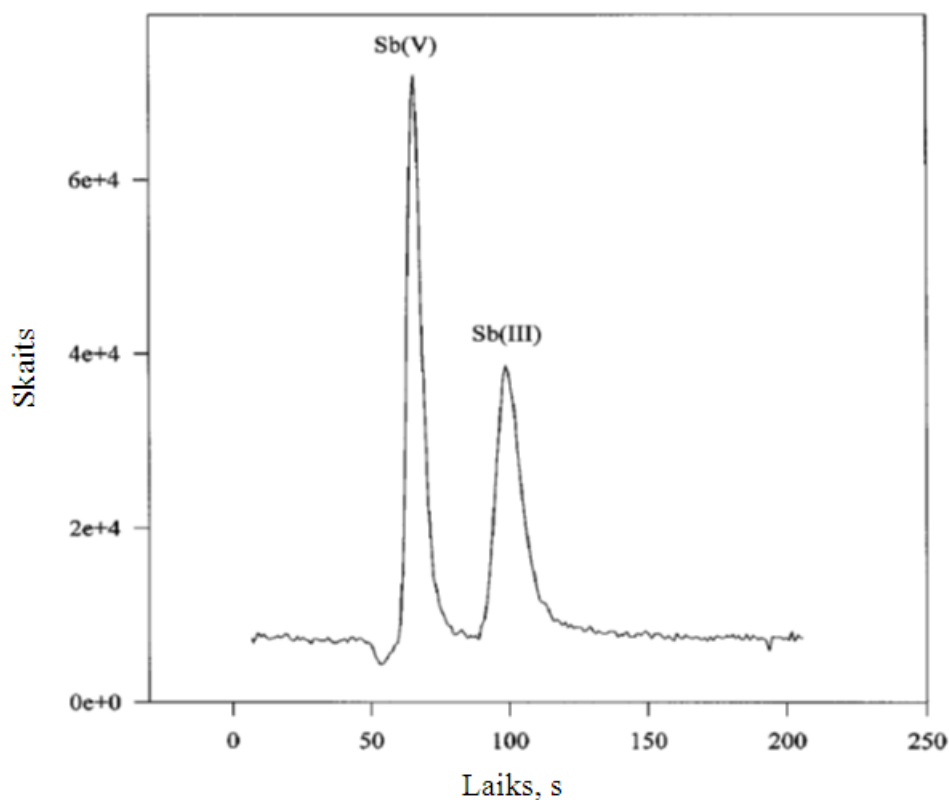
Lai veiktu trimetilantimona un Sb(V) atdalīšanu tiek izmantotas Hamilton PRP-X 100 un Dionex Ion Pac AS4A kolonnas ar kālija hidroksīdu, karbonātu buferšķīdumu vai tetrametilamonija hidroksīdu kā kustīgo fāzi. Izmantojot sagatavotus standartšķīdumus, tika konstatēts, ka noteikšanas robeža abām iepriekš minētajām formām ir 5 ng/L. Veicot ūdens paraugu analīzi, izmantojot šīs kolonnas, tika konstatēts, ka paaugstināta hlorīdu klātbūtne (>0,05%) samazina metodes jutību par 0,1-0,5%. Izmantojot šīs kolonnas nav iespējama neorganiskā Sb(III) atdalīšana [28].

Lai atdalītu Sb(III), Sb(V) un trimetilantimonu, var izmantot Hamilton PRP-X100 kolonnu, kā eluentu izmantojot ftalskābes un 4-hidroksibenzoskābes maisījumu. Sb(III) noteikšana bija ar zemu jutību un tika novērota joslu asimetrija, taču neorganiskais Sb(V) un trimetilantimons tika labi atdalīti. Noteikšanas robežas šai metodei ir 3,11 ng/mL (Sb(III)), 0,51 ng/mL (Sb(V)) un 0,59 ng/mL (trimetilantimonom). Kopumā kā trūkums hromatogrāfiskai atdalīšanai ir minams tas, ka nav iespējams labi atdalīt neorganisko Sb(III) [22].

Jaunākos pētījumos ir apskatīta hromatogrāfijas izmantošana savienojot ar ICP-AES un kodolmagnētiskās rezonanses (NMR) spektrometriju un elektroizsmidzināšanas masspektrometriju (ESI-MS), lai varētu identificēt nepazīstamus antimona kompleksus, kas ir īpaši svarīgi vides paraugos, lai noteiktu iespējamo Sb pārveidošanos dabiskos apstākļos [28].

Hromatogrāfisko metožu detektēšanas sistēmas

Lai kvantificētu antimona formas ir nepieciešami īpaši jutīgi detektori, jo kopējā Sb daudzums ūdens paraugos nepārsniedz ng/mL robežas. Savienojot hromatogrāfisko sistēmu ar jutīgiem detektoriem, var panākt gan labu kvalitatīvo izšķiršanu, gan iegūt atkārtojamus kvantitatīvos datus. Kā detektorus pēc hromatogrāfiskas atdalīšanas lieto HG-AAS, ICP-AES un ICP-MS. HPLC ir ļoti efektīvs veids, kā koncentrēt paraugu, lai varētu noteikt Sb saturu, kas ir mazāks par ng/mL vai pat pg/mL. Visbiežāk vides paraugu analīzei tiek izmantota HPLC-ICP-MS, kuras noteikšanas robežas ir 7,5 un 0,9 ng/mL Sb(III) un Sb(V), attiecīgi. Otrajā attēlā redzami iegūtie rezultāti, izmantojot HPLC-ICP-MS specifificēšanas metodi. Aizvien biežāk tiek izmantota arī hidrīdu ģenerēšana (HPLC-HG-ICP-MS), tādā veidā tiek panākta augstāka jutība (0,4 un 0,08 ng/mL Sb(III) un Sb(V), attiecīgi) [22, 29].



1.4. att. Sb(III) un Sb(V) specificēšana, izmantojot HPLC-ICP-MS metodi [28]

Elektroķīmiskās metodes

Kopējā antimona noteikšanai un specificēšanai visbiežāk lietotā elektroķīmiskā metode ir anodstripinga voltamperometrija (ASV), bieži diferenciālā impulsa režīmā. Noteikšanas robeža ir $\mu\text{g/L}$ robežās, dažreiz zemāka. ASV metodes balstās uz elektroķīmisko Sb(III) reducēšanu par Sb(0) uz elektroda virsmas, pēc tam, koncentrējot metālu noteiktu laiku katodiskā režīmā un pēc tam anodiskā režīmā, notiek Sb(0) oksidēšana par Sb(III). Iegūtā stripinga josla atbilst Sb(III) koncentrācijai elektrolītā. Sb(V) noteikšana ir sarežģītāka, jo tā elektroķīmiskās īpašības izpaužas speciālos apstākļos. Lai elektroķīmiski analizētu Sb(V), vispirms ir nepieciešama reducēšana par Sb(III). Izmantojot skābu vidi, Sb(V) tiek reducēts par Sb(III) un elektroķīmiski tiek noteikts kopējā antimona saturs. Sb(V) koncentrācija tiek aprēķināta kā starpība starp kopējo Sb saturu un Sb(III) saturu [26].

Bieži tiek izmantota arī stripinga potenciometriskā analīze. Galvenā atšķirība no ASV metodes ir tā, ka koncentrētais Sb(0) tiek oksidēts izmantojot ķīmiskus reaģentus, vai konstantu strāvu, lai varētu novērot izmaiņas no negatīvā potenciāla uz pozitīvo. Parasti kā oksidants tiek izmantoti Hg(II) joni. Lai elektroķīmiski noteiktu Sb koncentrāciju, tiek izmantoti dzīvsudraba, oglekļa un zelta elektrodi, retāk jonselektīvie elektrodi [26].

Retāk izmantotās metodes Sb specificēšanai

Citas metodes Sb specificēšanai var iedalīt kā pirms analīzes (*pre-analysis*) un analīzes laika (*in-line*) atdalīšanas metodes [22].

Izmantojot pirms analīzes atdalīšanas metodes, Sb (III) un Sb(V) atdalīšana tiek panākta izmantojot dažādus kompleksveidojošos reaģentus (pienskābi, malahītzāļo, briljantzāļo, nātrija dietilditiokarbamātu u.c.). Pēc tam paraugs tiek analizēts izmantojot AAS, NAA un superkritisko šķidrumu hromatogrāfiju vai arī spektrofotometriju. Metodes noteikšanas robeža ir ng/mL līmenī, taču, izmantojot NAA, pat 1,0 pg/mL. Pie pirms analīzes metodēm pieskaitāma arī adsorbcijas tehnikas, piemēram, izmantojot speciālu akrila polimēru *Polyorgs 31* un aktivētu alumīnija oksīdu, pēc tam paraugs tiek analizēts izmantojot NAA vai ETAAS [22].

Analīzes laika specificēšanai var izmantot hidrīdu ģenerēšanu ar auksto savākšanu (*cryogenic trapping*) kopā ar AAS un gāzu hromatogrāfiju ar fotojonizācijas detektoru (GC-PID). Šī sistēma spēj labi koncentrēt analītu pirms detektēšanas, un detektēšanas robeža sasniedz 0,3 pg/mL.

Kā citas analīzes laika sistēmas var minēt hidrīdu ģenerēšanu ar atomfluorescences detektēšanu (HG-AFS) un gāzu hromatogrāfiju ar fluora ierosinātu hemiluminiscenci un masspektrometrisko detektēšanu [22]. Kopumā šo metožu noteikšanas robežas ir pieņemamas, taču nav ticamas, jo specificēšana ir veikta tikai vienu reizi.

Ir izstrādātas dažas metodes antimona specificēšanai augsnē un nogulumos, piemēram, tiek izmantota BCR (*Community Bureau of Reference*) metode, kas balstās uz 4 secīgās ekstrakcijas soļiem, kas apkopoti 1.2. tabulā [6].

1.2. tabula

Antimona secīgās ekstrakcijas analīze nogulumos

	Ekstrahents	Frakcija	Mērķa fāze
1. solis	0,11 M CH ₃ COOH	Apmaiņas, skābē un ūdenī šķīstošā	Porūdeņi, apmaiņas katjoni, karbonāti
2. solis	0,1 M NH ₂ OH sālsskābā vidē pH=2	Reducējamais	Fe un Mn oksihidroksīdi
3. solis	H ₂ O ₂ un 1M CH ₃ COONH ₄ sālsskābā vidē pH=2	Oksidējamais	Organiskās vielas un sulfīdi
4. solis	Karaļūdens	Atlikums	Ne-silikātu minerāli

Kopumā vides paraugos antimona noteikšanai izmanto atomabsorbcijas spektrometrijas un induktīvi saistītās plazmas masspektrometriskās metodes, bet mazāk izplatītas ir elektroanalītiskās, spektrofotometriskās, fotojonizācijas, rentgenfluorescences, neitronu

aktivācijas analīzes metodes, kā arī mikroviļņu saistītās plazmas atomemisijas spektrometrija (MIP-AES), šīs metodes tiek apvienotas ar hidrīdu ģenerēšanas tehniku [22].

1.4. Antimona savienojumu saistīšana, izmantojamās metodes un materiāli

Literatūrā tiek minētas dažādas metodes, kā attīrīt piesārņotus notekūdeņus, augsni un gaisu. Šīs metodes galvenokārt balstās uz Sb(V) reducēšanu un izgulsnēšanu izmantojot, koagulantus. Tāpat tiek izmantotas šķīdumu ekstrakcijas, jonu apmaiņas un adsorbcijas metodes.

Kaut arī izgulsnēšanas metodes ir visplašāk pielietotās, to galvenais trūkums ir tas, ka rodas daudz ar smagiem metāliem piesārņotu nogulšņu.

Koagulācijas, filtrācijas un reversās osmozes metodes ir galvenās, ko izmanto Amerikas Savienotajās Valstīs. Kā efektīvākais koagulants pH robežās 4,5-5,5 tiek minēts dzelzs(III) hlorīds (FeCl_3). Alumīnija sulfāts ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ir ar zemāku efektivitāti, tāpēc nav praktiski to izmantot Sb saistīšanai. Sb(III) ir daudz vieglāk koagulējams nekā Sb(V). Izmantojot pareizo pH intervālu un koagulanta koncentrāciju, iespējams saistīt līdz pat 98% Sb. Šīs metodes priekšrocības ir zemas uzstādīšanas izmaksas un procesa stabilitāte, taču trūkums ir liels piesārņotu dūņu daudzums. Nozīmīgs traucēklis ir arī paaugstināts fosfora un humīnskābju saturs ūdenī.

Reversā osmoze ir viena no metodēm, ko izmanto ūdens attīrīšanai. Savienojumi tiek atdalīti izmantojot daļiņu izmērus vai atšķirīgu potenciālu. Ar šo metodi var saistīt līdz 80% Sb(V) pH intervālā 3-10. Sb(III) attīrīšanas efektivitāte samazinās pieaugot pH, parasti attīrīšanas efektivitāte ir 30-60%. Šīs metodes priekšrocība ir augsta ūdens attīrīšanas spēja, taču metodei ir augstas izmaksas, nepieciešama priekšapstrāde un rodas koncentrēti atkritumprodukti [30].

Šķīdumu ekstrakcija arī ir bieži lietota attīrīšanas tehnika, taču ir nepieciešami šķīdinātāji, kas šo procesu sadārdzina. Jonu apmaiņas metodēs nav nepieciešams izmantot atdalīšanas kolonnas, taču to trūkums ir zema selektivitāte un ilgs attīrīšanas laiks [31]. Pie tam jonu apmaiņas materiāli parasti ir diezgan dārgi [32].

Adsorbcijai tiek izmantotas dažādas vielas sākot no sintētiskiem materiāliem līdz biomasai. Adsorbcijas metodes tiek uzskatītas par efektīvākajām smago metālu, kā arī citu savienojumu koncentrācijas samazināšanai, taču svarīgas ir tādas īpašības, piemēram, liela īpatnējā sorbenta virsma, kā arī pietiekami augsta saistīšanās spēja starp adsorbātu un sorbenta virsmu [32]. Kā lielāko trūkumu adsorbcijas metodēm var minēt dažu materiālu lielās izmaksas, kā arī sorbcijai

patērēto laiku [31]. Lai novērstu iepriekš minētos trūkumus, aizvien biežāk tiek izmantoti dažādi bioloģiski materiāli. Šo materiālu galvenās priekšrocības ir zemas izmaksas, nav tehnoloģisku ierobežojumu to izmantošanai, kā arī šādi materiāli tiek uzskatīti par videi draudzīgākajiem [32].

Antimona savienojumu adsorbēcija ir pētīta uz dažādiem materiāliem: smiltīm, aktivētās ogles, metālu oksīdiem, silikagēla, celulozes polimēriem, ķērpjiem [32], apelsīnu audzēšanas blakusproduktiem [32], rīsu sēnalām [33] un citiem. Tiek izmantoti arī dažādi minerāli, piemēram, adsorbēcijai var izmantot kaolinītu [34], gibsītu [35], diatomītu [36], montmorilonītu, kas apstrādāts ar virsmaktīvām vielām [37], akagnītu [38], kā arī gētītu [10].

Bioloģiskie materiāli pārsvarā tiek uzlaboti, pievienojot metālisko elementu savienojumus, piemēram, no apelsīnu blakusproduktiem gatavotam gēlam pievienoti Zr un Fe savienojumi, lai paaugstinātu sorbcijas kapacitāti. Zr izvēlēts, jo tam piemīt spēja samazināt traucējošo jonu ietekmi, bet Fe – pateicoties tā salīdzinoši zemajām izmaksām [31].

Antimona (III) sorbcija uz neapstrādātiem ķērpjiem pie pH 3 sasniedz 81,4 mg/g, ja sorbenta koncentrācija ir 20 g/L [32]. Uz neapstrādātām rīsu sēnalām arī novērts sorbcijas pieaugums, palielinoties sorbenta koncentrācijai [33].

Kaolinīts ir mālu minerāls, kurš satur gan Al, gan Si oksīdus. Izmantojot šo sorbentu, antimona (V) sorbcija nepārsniedz 30%. Jāatzīmē, ka tika izmantoti ļoti zemas koncentrācijas antimona (V) šķīdumi (0,05-3,0 mg/L), un pieaugot izejas šķīduma koncentrācijai, ir vērojama sorbcijas palielināšanās [34].

Gibsīts ir minerāls, kura pamatā ir alumīnija hidroksīds ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Pētījums pierāda, ka arī alumīnija hidroksīdiem ir salīdzinoši augsta spēja sorbēt gan Sb(V), gan Sb(III) savienojumus [35].

Diatomīts (silikātu izcelsmes minerāls) sorbcijai tiek izmantots, jo tas ir viegls un ar augstu porainību, tā sorbcijas kapacitāte sasniedz 35 mg/g, ja tiek izmantots Sb(III) saistīšanai [36].

Tā kā mālu minerāliem ir raksturīgs liels īpatnējās virsmas laukums, tad ir pētīta arī montmorilonīta spēja sorbēt antimona savienojumus. Izmantojot, gan parastu montmorilonītu, gan ar virsmaktīvām vielām apstrādātu montmorilonītu, antimona (III) sorbcijas kapacitāte pārsniedz 95%, kaut gan augstāka tā ir modificētam materiālam [37].

Gētīts ir dabiskas izcelsmes dzelzs oksohidroksīdu (FeOOH) saturošs minerāls. Pētījumā noskaidrots, ka Sb(V) sorbcijas līdzsvars iestājas vidēji pēc 8-12 stundām, kas ir atkarīgs no sorbenta un sorbāta koncentrācijas [10].

Akagnīts ir ļoti smalks gēfīta paveids. Tā augsto sorbcijas kapacitāti nosaka liels virsmas laukums. Akagnīta sorbcijas kapacitāte, saistot Sb(V), sasniedz 60 mg/g [38].

1.5. Antimona sorbciju ietekmējošie parametri

Sorbciju ietekmējošiem parametriem ir būtiska nozīme sorbenta pielietošanas iespēju un sorbcijas mehānismu izpētē. Sorbcijas kapacitāte raksturo sorbenta spēju sorbēt vielu, un šķīdumos tā ir atkarīga no sorbāta un sorbenta ķīmiskajām īpašībām, temperatūras, šķīduma pH, un jonu spēka [39]. Galvenās sorbenta īpašības, kas ietekmē sorbciju ir poru izmēri, īpatnējās virsmas laukums, polaritāte un virsmas ķīmiskā daba.

Virsmas spraugums ir viena no īpašībām, kas var ietekmēt šķīdinātāja izvēli sorbcijas eksperimentos. Jo lielāks ir kāda šķīdinātāja virsmas spraugums, jo sliktāk notiks sorbcija uz cietas vielas virsmas. Lai samazinātu virsmas spraugumu, var izmantot virsmaktīvās vielas [37, 40].

Specifiska ir elektrolītu sorbcija no ūdens šķīdumiem. Elektrolītu sorbciju ietekmē jona lādiņš – joni ar lielāku lādiņu adsorbēsies labāk, jo tos spēcīgāk pievelk uz sorbenta virsmas lādētie mikrorajoni. Liela nozīme ir arī jona rādiusam – lielāki joni sorbēsies labāk. Bez minētajiem parametriem pastāv arī vēl citi, kas ietekmē sorbciju [31, 40].

Sorbcijas izoterms tiek lietotas, lai noteiktu sorbenta maksimālo sorbcijas kapacitāti. Sorbcijas eksperimentu rezultātus attēlo grafiski, attēlojot sorbciju (mg/g) pret analizējamās vielas līdzsvara masas koncentrāciju šķīdumā (mg/L). Katra sorbcijas eksperimenta laikā šķīduma pH, temperatūru, jonu spēku un cietās fāzes koncentrāciju uztur nemainīgu [36]. Adsorbcijas izoterms apraksta sorbenta virsmas īpašības, mijiedarbību starp adsorbātu un sorbentu. Lielāko daļu izotermu apraksta Lengmīra vai Freindliha vienādojumi, no kuriem iespējams aprēķināt sorbcijas parametrus, lai varētu salīdzināt dažādu sorbentu efektivitāti. Lengmīra izoterms vienādojums ir viens no plašāk lietotajiem vienādojumiem, kur tiek pieņemts, ka sorbcija notiek konkrētos homogēnos sorbcijas centros. Lengmīra vienādojums (1.1. vienādojums) tiek izmantots, lai aprakstītu līdzsvaru starp sorbētajiem metāla joniem un metāla joniem šķīdumā.

Lengmīra izoterms vienādojums parasti tiek linearizēts. Izmantojot regresijas analīzē iegūto vienādojumu, iespējams aprēķināt modeļa konstantes. Vispopulārākais, kā arī atbilstošākais eksperimentālajiem datiem ir Lengmīra (I) vienādojums (1.2. vienādojums)

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (1.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K q_m} \quad (1.2)$$

q_e – adsorbētais daudzums, mg/g;

C_e – adsorbāta līdzsvara masas koncentrācija, mg/L;

q_m un K – Lengmīra konstantes, kas attiecīgi ir saistītas ar sorbcijas kapacitāti un sorbcijas enerģiju [36]. Literatūrā lielāko daļu antimona sorbcijas izotermu raksturo tieši Lengmīra vienādojums [32, 33, 35].

Freindliha vienādojums (1.3) raksturo saistību starp sorbētajiem joniem un joniem šķīdumā, modeļa pamatā tiek pieņemts, ka sorbenta virsma ir heterogēna un ar atšķirīgu sorbcijas centru sorbcijas spēju [36].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.3)$$

kur, K_F un $1/n$ – empīriskas konstantes, kas atkarīgas no dažādiem reakcijas faktoriem.

K_F raksturo adsorbcijas kapacitāti, taču n – adsorbcijas intensitāti [36].

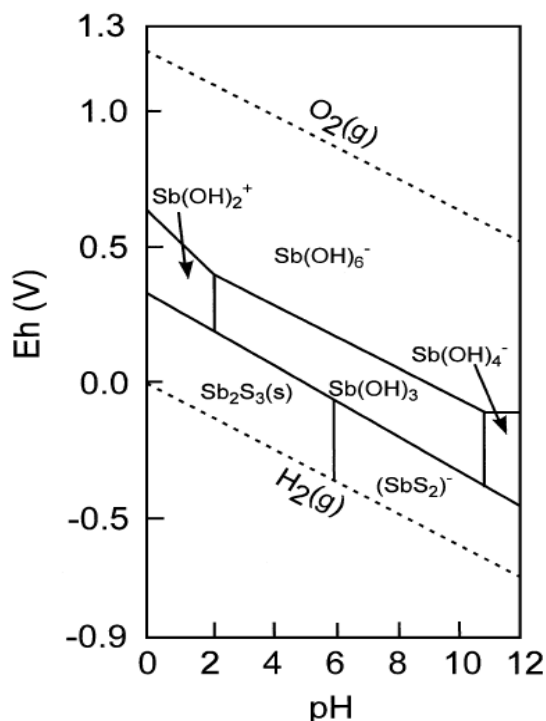
Antimona daudzumu, kādu sorbents spēj sorbēt, ietekmē antimona oksidēšanās pakāpe un koncentrācija, sorbenta daudzums, dzelzs saturs, pH un sorbenta virsmas laukums, kā arī dažādi traucējošie joni, piemēram, fosfātjoni, arsēna savienojumi [4].

Ja izmanto dzelzs savienojumus – dzelzs oksīdus, oksohidroksīdus, antimona adsorbcijas kapacitāte ir augstāka nekā sorbcijai izmantojot mangāna vai alumīnija savienojumus. Augstāka sorbcijas kapacitāte uz dzelzs savienojumiem ir novērota trīsvērtīgajiem antimona savienojumiem [31].

1.6. pH ietekme uz antimona sorbciju

Vides pH ir svarīgs faktors gan ūdens, gan arī notekūdeņu attīrīšanas procesos, jo tas ietekmē to, kura no antimona formām ir dominējošā, kā arī ietekmē cietās daļiņas virsmas lādiņu [4]. Ūdens šķīdumos antimons parasti ir kādā no Sb (V) vai Sb (III) formām. Galvenie faktori, kas nosaka antimona atrašanās formu ir skābekļa klātbūtne un pH. Antimona savienojumu formas atkarībā no pH un reducēšanās un oksidēšanās apstākļiem redzamas 1.5. attēlā. Ja ir stipri reducējoši apstākļi, tad antimons parasti atrodas Sb (III) formā, piemēram, antimona (III) sulfīdu anjonu veidā $[SbS_2]^-$, ja pH ir virs 6, un, ja reducēšanās apstākļi ir vājāki, Sb (III) saistās ar hidroksilgrupām [4]. Ūdens šķīdumos Sb(III) sastopams kā $[SbO]^+$ un $[Sb(OH)_2]^+$, ja $pH < 3$, savukārt, $[HSbO_2]$ un $[Sb(OH)_3]$ ir dominējošās formas pH intervālā 3-10. Ja $pH > 10$, tad Sb(III) sastopams $[SbO_2]^-$ anjona formā [36]. Optimālais pH intervāls Sb(III) saistīšanai literatūrā tiek

minēts no 4-7 [31, 33, 36]. Ja $\text{pH} < 4$, tad palielinās $[\text{SbO}]^+$ un $[\text{Sb(OH)}]^+$ katjonu konkurence ar hidroksonijs joniem par sorbcijas vietām, taču zemāka Sb(III) sorbcija tiek skaidrota ar konkurences palielināšanos starp OH^- un $[\text{SbO}_2]^-$ anjoniem [36].



1.5. att. Antimona savienojumu formas ūdenī atkarībā no pH [4]

Antimona (V) savienojumi sastopami oksidējošos apstākļos. Antimonam (V) iedarbojoties ar hidroksilgrupām rodas nestabila skābe – antimonskābe $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Šī skābe ir relatīvi stipra, taču to nav iespējams izdalīt no šķīduma. Pamatojoties uz šīs skābes disociāciju ļoti skābā vidē ($\text{pH} < 2$) Sb (V) atrodas $[\text{SbO}]^+$ katjona formā, vidēji skābā vidē, neitrālā un bāziskā vidē galvenā forma ir $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ jeb SbO_3^- . Gan katjona (SbO^+), gan anjona ($[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$) formas ūdens vidē ir relatīvi maz šķīstošas [9].

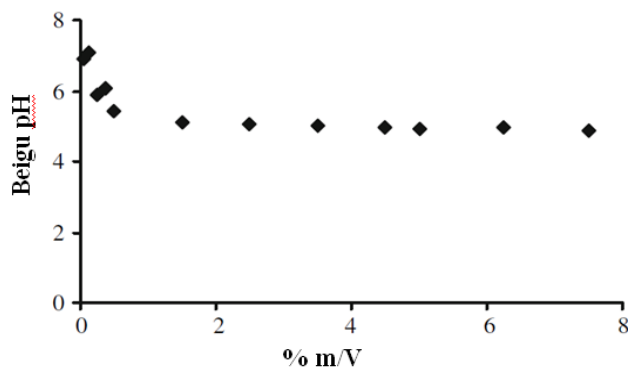
Līdz šim literatūrā aprakstītie pētījumi, kuros tiek izmantoti dažādu materiālu sorbenti, norāda, ka maksimālā antimona (V) sorbcijas kapacitāte pie konkrētiem apstākļiem tiek sasniegta pH intervālā 2-6, kur dominējošā Sb (V) forma ir $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ [4].

Šķīduma pH ietekmē ne tikai elementa atrašanās formas šķīdumā, bet arī sorbenta aktīvo sorbcijas centru jonizācijas spēju. Sorbenta virsmas lādiņš ir nozīmīgs parametrs, kas var raksturot protonēšanās un deprotonēšanās īpašības ūdens šķīdumā, kā arī var būt noderīgs, lai izskaidrotu sorbcijas mehānismu. Šķīduma pH, pie kura sorbenta virsmas lādiņš ir neitrāls jeb nulle, sauc par nulles lādiņa punktu (*point of zero charge*, pH_{zpc}). Šajā pH pozitīvo un negatīvo

virsmas lādiņu skaits ir vienāds. Zinot sorbenta pH_{zpc} , ir iespējams izvirzīt hipotēzes par funkcionālo grupu jonizāciju un to iedarbību ar metāla formām šķīdumā. Ja šķīduma pH ir lielāks par pH_{zpc} , tad sorbenta virsma ir negatīvi lādēta, un mijiedarbība iespējama ar pozitīvi lādētām metālisko elementu formām, savukārt, ja pH ir zemāks par pH_{zpc} , tad sorbenta virsma ir lādēta pozitīvi un iespējama mijiedarbība ar negatīvi lādētām daļiņām.

Sorbenta pH_{zpc} vērtības ir iespējams noteikt dažādiem materiāliem, piemēram, oksīdiem, hidroksīdiem, dažādiem heterogēniem materiāliem, augsnēm, bioloģiskas izcelsmes materiāliem, piemēram, dārzeņu atliekām [41].

Sorbenta pH_{zpc} vērtības ir iespējams noteikt, izmantojot dažādas metodes. Par klasiskām metodēm tiek uzskatīta masas titrēšana un grimšana (*immersion*), taču iespējams izmantot arī potenciometrisko titrēšanu. Masas titrēšanas metodē tiek izmantoti dažāda iesvara sorbenti, kas elektrolīta šķīdumā tiek kratīti 24 h, lai iestātos pH līdzsvars. Par pH_{zpc} tiek pieņemts pH, kas, pieaugot sorbenta masai, nemainās, to nosaka grafiski (*1.6. attēls*) [41].



1.6. att. pH_{zpc} noteikšana vīnogu stiebriem, izmantojot masas titrēšanu [41]

Grimšanas metodes pamatā ir pH izmaiņas laikā. Eksperimentam izmanto vienāda iesvara sorbentu, aplej ar elektrolīta šķīdumu un iestāda sākuma pH, pēc tam krata 24 h, lai iestātos līdzsvars, pēc tam vēlreiz tiek mērīts pH. Par pH_{zpc} tiek pieņemts sākuma pH, kura izmaiņas ir vismazākās [41].

Potenciometriskai titrēšanai tiek izmantoti trīs dažādi sorbenta iesvari, ko aplej ar elektrolīta šķīdumu, un krata 24 h, lai iestātos līdzsvars. Pēc tam sorbenta virsma tiek deprotonēta ar nelielu daudzumu 1 M KOH, un maisot veic titrēšanu ar 0,1 M HNO₃. Tādu pašu eksperimentu atkārto ar tīru elektrolīta šķīdumu. Pēc tam tiek iegūtas potenciometriskās titrēšanas līknes. Par pH_{zpc} tiek

pieņemts pH, kur titrēšanas līkne paraugam bez sorbenta krusto sorbenta potenciometriskās titrēšanas līkni [42]. *Fiol et al.* savā pētījumā secina, ka, izmantojot visas iepriekš minētās metodes, iegūtās pH_{zpc} vērtības vienam sorbentam (vīnogu stiebriem) ir ļoti tuvas [41].

1.7. Traucējošo jonu un jonu spēka ietekme uz antimona sorbciju

Antimona sorbciju ūdens vidē iespējams ietekmē citi matricā esošie joni, tāpēc ir svarīgi novērtēt to ietekmi. Lai to noskaidrotu, tiek veikti sorbcijas eksperimenti, dažādu anjonu un/vai katjonu klātbūtnē. Šādi eksperimenti ir nepieciešami, lai labāk raksturotu sorbenta izmantošanas iespējas, laboratorijas apstākļus pēc iespējas vairāk pietuvinot reālajiem apstākļiem vidē. Piemēram, publicētie arsēna pētījumu rezultāti, liecina, ka fosfātu un silikātu klātbūtne samazina arsēna koagulācijas efektivitāti, ja kā koagulants tiek izmantots dzelzs hlorīds. Līdzīgi arī sulfāti, karbonāti un humīnskābes samazina arsēna koagulācijas efektivitāti. Tā kā antimona fizikālās un ķīmiskās īpašības ir ļoti līdzīgas, tad sagaidāms, ka līdzīgs rezultāts tiks iegūts arī sorbējot antimona savienojumus [11]. Salīdzinoši maz pētījumu veltīti antimona sorbcijas efektivitātei traucējošo jonu klātbūtnē. Pētījumā, kur Sb (V) sorbcijai izmantotas Harro upes smiltis, tika konstatēts, ka lielākā daļa anjonu samazina Sb (V) sorbcijas kapacitāti. Visvairāk antimona sorbcijas kapacitāte samazinās citrātu, sulfātu, tiosulfātu, jodīdu un tartrātu jonu klātbūtnē. Šādā gadījumā sorbenta sorbcijas spēja nepārsniedz 17 % no sākotnējās sorbcijas kapacitātes (bez traucējošo jonu klātbūtnes) [43]. Ir zināms, ka Sb (V) ļoti skābā vidē ar hlorīdiem var veidot $Sb(OH)Cl_5^-$ jonus [4], taču sorbcijas eksperimentos hlorīdu traucējošā ietekme ir novērtēta kā zema [43]. Visbiežāk metālu sorbcijas spēju samazinājuma cēlonis ir kompleksu veidošanās starp kompleksus veidojošiem reaģentiem, piemēram, tartrātiem un citrātiem. Metāla šķīstošās formas koncentrācija samazinās, veidojas citas metālu formas, kas tālāk neiesaistās sorbcijas procesā. Traucējošo jonu ietekme uz antimona sorbciju tiek skaidrota atšķirīgi; antimonam un tā kompleksiem piemīt zemāka adsorbcijas tieksme nekā citiem anjoniem, līdz ar to citi anjoni spēj aizvietot sorbēto antimonu uz sorbenta virsmas.

Ir pētīta arī antimona sorbcija katjonu klātbūtnē. Lielākā daļa katjonu, izņemot Al (III) un Pb (II) samazināja antimona sorbcijas kapacitāti. Lielākais sorbcijas kapacitātes samazinājums bija vērojams Zr (IV), V (V), Fe (III), Cr (III), Zn (II), Ca (II) un Mg (II) klātbūtnē. Autors uzskata, ka šiem katjoniem varētu būt lielāka tieksme sorbēties uz smilts sorbentiem nekā antimonam, aizņemot vairāk sorbcijas vietu, kā arī antimonam varētu tikt aizvietots ar šiem

katjoniem. Lai panāktu augstāku sorbcijas efektivitāti, būtu svarīgi samazināt traucējošo jonu klātbūtni šķīdumā, piemēram, veicot priekšattīrīšanu [43].

Tāpat kā traucējošo jonu ietekme, arī jonu spēka ietekme uz antimona savienojumu sorbciju ir pētīta salīdzinoši maz. Ir konstatēts, ka Sb (V) sorbcijas kapacitāte uz kaolinīta samazinās pieaugot jonu spēkam. Selenātu un selenītu adsorbcija uz dzelzs oksīdiem atkarībā no jonu spēka ir parādījusi, ka ir iespējams atšķirt, vai veidojas iekšējās vai ārējās sfēras anjonu kompleksi. Sorbcija, kuru neietekmē jonu spēka izmaiņas, ir makroskopisks pierādījums tam, ka notiek iekšējās sfēras kompleksu veidošanās. Iekšējās sfēras kompleksi ir noturīgāki par ārējās sfēras kompleksiem. Anjoni, kas veido ārējās sfēras kompleksus ir daudz jutīgāki vāji adsorbējošu jonu, piemēram, nitrātu klātbūtnē [34]. Sorbcijas kapacitāte samazinās elektrostatisko spēku ietekmē. Savukārt, anjoni, kas veido iekšējās sfēras kompleksus nav jutīgi pret jonu spēka izmaiņām, vai to sorbcijas kapacitāte pieaug, pieaugot jonu spēkam [44]. Ir konstatēts, ka pie mazāka jonu spēka (0,01-0,05M) izmaiņu ietekme ir lielāka, un antimona sorbcijas kapacitāte uz kaolinīta samazinās straujāk. Ja jonu spēka izmaiņas ir 0,05 - 0,1M, tad antimona sorbcijas kapacitātes izmaiņas ir nelielas [34].

Ir pētīta arī arsēna sorbcija atkarībā no jonu spēka. Palielinoties jonu spēkam, palielinās arsēna sorbcijas kapacitāte, kas liecina par to, ka arsēns veido iekšējās sfēras kompleksus uz silīcija un dzelzs oksīdu maisījuma [42].

1.8. Antimona sorbcijas kinētika

Sorbcija ir viena no biežāk izmantotajām metodēm, ko iespējams izmantot gan ūdeņu, gan arī augsnes piesārņojuma mazināšanai. Kinētikas eksperimentos iegūto datu apstrāde un analīze var sniegt nozīmīgu informāciju gan par sorbcijas procesa ātrumu, gan sorbcijas mehānismu un tajā dominējošajiem procesiem

Lai raksturotu sorbcijas kinētiku ir izstrādāti dažādi matemātiskie modeļi, kurus var iedalīt kā adsorbcijas reakciju un adsorbcijas difūzijas modeļus. Adsorbcijas difūzijas modeļu pamatā tiek ņemta vērā ārējā difūzija (līdz sorbenta virsmai), iekšējā difūzija (sorbenta porās) un adsorbcija, sorbāta desorbcija un ķīmiskā mijiedarbība ar sorbcijas centriem. Adsorbcijas reakciju modeļi ir attīstījušies no ķīmisko reakciju kinētikas, tie balstās uz adsorbcijas procesu kopumu, neizdalot atsevišķi iepriekšminēto adsorbcijas difūzijas modeļu pamatus.

Mūsdienās lielākoties sorbcijas kinētikas raksturošanai tiek izmantoti adsorbcijas reakciju modeļi [35, 37, 45]. Tos iedala divās daļās:

- a) pseido-pirmās pakāpes;
- b) pseido-otrās pakāpes reakciju modeļi.

Pseido-pirmās pakāpes sorbcijas ātruma vienādojums

Lagegrens (*Lagegren*) bija pirmais (1898. gadā), kas ieviesa pseido-pirmās pakāpes ātruma vienādojumu, kas raksturo šķidrās-cietas fāzes adsorbcijas kinētikas procesu, kur tiek ņemta vērā adsorbcijas kapacitāte. Lagergena vienādojums (*1.4 vienādojums*)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t) \tag{1.4}$$

kur:

q_e un q_t – sorbcijas kapacitātes līdzsvarā un pēc noteikta laika (min), mg/g;

k_{p1} – pseido-pirmās pakāpes ātruma vienādojuma konstante, min⁻¹.

Integrējot vienādojumu 1.4, iegūst

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_{p1}t \tag{1.5}$$

Šo vienādojumu izmantots, lai raksturotu notekūdeņu attīrīšanas iespējas [46].

Pseido-otrās pakāpes sorbcijas ātruma vienādojums

Šis vienādojums tika izstrādāts 1995. gadā, pētot divvērtīgo metālu jonu adsorbciju uz kūdras. Modelī tiek pieņemts, ka eksistē ķīmiskās saites, kas veidojas starp divvērtīgo metālu joniem un polārajām funkcionālajām grupām uz kūdras, piemēram, aldehīdiem, ketoniem, karbonskābēm, fenoliem, kas ir atbildīgi par kūdras katjonu apmaiņas kapacitāti. Tā kā veidojas ķīmiskās saites, tad sorbcijas ātrumu ietekmē, galvenokārt, ķīmiskie procesi, piemēram, elektronu apmaiņa starp sorbenta virsmu un metāla joniem šķīdumā. Adsorbcijai jānotiek pēc Lengmīra sorbcijas modeļa.

Sorbcijas ātrumu uz kūdras var izteikt ar vienādojumu 1.6:

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k_{p2}[(P)_0 - (P)_t]^2 \tag{1.6}$$

kur:

$(P)_0$ – līdzsvara sorbcijas vietas uz kūdras;

$(P)_t$ – aizņemto aktīvo sorbcijas vietu skaits noteiktā laikā (t);

k_{p2} – pseido-otrās kārtas vienādojuma konstante.

Tā kā sorbcijas virzošais spēks ($q_e - q_t$) ir proporcionāls brīvo sorbcijas vietu skaitam, tad vienādojumu var pārveidot formās (1.7 vienādojums un 1.8 vienādojums)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q_t)^2 \tag{1.7}$$

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_{p2} dt \quad (1.8)$$

Integrējot pēdējo vienādojumu pie robežnosacījumiem, iegūst vienādojumu 1.9:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{p2} t \quad (1.9)$$

ko var pārveidot

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.10)$$

un

$$V_0 = k_{p2} q_e^2 \quad (1.11)$$

kur

V_0 – sākotnējais adsorbcijas ātrums (mg/(g·min)).

Vienādojuma konstantes ir nosakāma eksperimentāli, grafikā atliekot t/q_t pret t [46].

Tipisks adsorbcijas process sastāv no difūzijas uz sorbenta virsmas, difūzijas starp sorbenta daļiņām, kā arī masas pārneses. Fizikālajā adsorbcijā masas pārnese ir ļoti ātra, tāpēc tās ietekme uz sorbcijas kinētiku ir niecīga. Adsorbcijas kinētika ir tieši atkarīga no virsmas difūzijas un difūzijas starp daļiņām, tāpēc adsorbcijas difūzijas modeļi parasti raksturo virsmas difūziju un/vai difūziju starp daļiņām. Šķīdru-cietu vielu adsorbcijas sistēmā šķīduma sorbcijas ātrums cietajā fāzē ir vienāds ar ātrumu, kas nepieciešams, lai šķīdums pārvarētu sorbenta virsmas spraigumu balstoties uz masas līdzsvara likumu [46].

1.9. Antimona sorbcijas termodinamika

Temperatūra ir viens no faktoriem, kas ietekmē adsorbcijas kapacitāti un ātrumu [47]. Temperatūras ietekmē mainās antimona daļiņu kustības ātrums un mainās sorbenta virsmas īpašības (poru izmēri, īpatnējās virsmas laukums). Šo iemeslu dēļ svarīgi noskaidrot temperatūras ietekmi uz sorbciju, lai izvēlētos sorbentus varētu efektīvi izmantot antimona savienojumu saistīšanai. Par sorbcijas procesa norisi var spriest nosakot termodinamiskos parametrus – Gibbsa enerģiju, entalpiju un entropiju. Termodinamikas teorija nosaka to, ka izolētā sistēmā enerģiju nevar iegūt, ne arī zaudēt un entropija ir virzošais spēks. Lai noteiktu, vai process ir spontāns, jāņem vērā sorbcijas enerģija un entropija [45]. Termodinamiskie parametri parāda nozīmīgākos aspektus, lai uzlabotu sorbcijas tehnoloģiju attīstību, kas, savukārt, nodrošinātu maksimālas sorbenta sorbcijas spējas, kā arī dotu jaunu informāciju par sorbcijas mehānismiem, ko varētu izmantot procesu modificēšanā un optimizēšanā [47].

Gibsa brīvās enerģijas izmaiņa ir galvenais spontanitātes kritērijs. Noteiktajā temperatūrā reakcija notiek spontāni, ja Gibsa enerģijas maiņa ir negatīva [45]. Gibsa brīvo enerģiju (ΔG°), standartentalpijas maiņu (ΔH°) un standartentropijas maiņu (ΔS°) iespējams aprēķināt pēc sekojošām formulām (1.12, 1.13 un 1.14).

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (1.12)$$

$$\ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.13)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}, \quad (1.14)$$

kur R – universālā gāzu konstante, 8,314 J/mol·K;

T – temperatūra, K;

K – Lengmīra izoterma konstante L/mol.

Entalpijas un entropijas maiņu nosaka, izmantojot linearizētā Lengmīra modeļa taisnes vienādojumu, kur slīpums atbilst entalpijas maiņai, savukārt taisnes vienādojuma brīvais loceklis atbilst entropijas maiņai.

Palielinoties temperatūrai, sorbcija var gan samazināties, gan palielināties. Ja temperatūrai paaugstinoties, sorbcijas kapacitāte palielinās, sorbcijas process ir endotermisks. Ir vairāki faktori, kas var ietekmēt sorbcijas palielināšanos, paaugstinoties temperatūrai. Piemēram, palielinoties temperatūrai, adsorbāta molekulu difūzijas ātrums palielinās. Temperatūras paaugstināšanās arī var izsaukt sorbenta poru izmēra izmaiņas, kā arī palielināt sorbcijas vietu skaitu. Augstās temperatūrās iespējama dažu iekšējo saišu pārraušana, kas atrodas pie sorbenta daļiņu ārējām sienām, tādējādi palielinot sorbcijas vietu skaitu. Temperatūras palielināšanās var ietekmēt antimona jonu izmērus, saistīšanās tieksmi ar sorbenta virsmu, lādiņu un līdz ar to arī virsmas potenciālu [48].

Pozitīvas entropijas maiņas vērtības norāda uz sorbenta tieksmi saistīt sorbāta jonus. Pozitīvas entropijas vērtības norāda arī uz nesakārtotības palielināšanos cietās fāzes/šķīduma mijiedarbībā adsorbcijas procesa laikā [45]. Antimona (III) sorbcija uz ķērpjiem, pamatojoties uz termodinamikas datiem 20, 30, 40, un 50 °C temperatūrā, tiek raksturota kā spontāna un endotermiska [36].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotie reaģenti un materiāli

- Kālija heksahidroksantimonāts $\text{KSb}(\text{OH})_6$ (Fluka Analytical, tīrība $\geq 99,0\%$)
- Kālija antimonitartrāts $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7\text{KSb} \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ (ES, analītiski tīrs)
- Gāgu purva kūdra – kūdras slāņa dziļums 26-52 cm, Gāgu purvs atrodas Saldus rajona Zirņu pagastā, šim purvam raksturīgs augstā tipa spilvju-sfagnu kūdras veids.
- Modificēti sorbenti, izstrādāti „Kursa darba I” ietvaros [49]
 - Fe-modificēta Gāgu purva kūdra
 - Fe-modificētas skaidas
 - Fe-modificēti salmi
 - Fe-modificētas niedres
 - Fe-modificētas sūnas – *Sphagnum sp.*
- Sorbents AN-221 (Reahim), rūpnieciski ražots
- Kūdras graftpolimērs, sintezēts Latvijas Universitātē [49].
- Kālija nitrāts (Penta, analītiski tīrs)
- Nātrija hlorīds (Standard, analītiski tīrs)
- Nātrija nitrāts (Stanchem, analītiski tīrs)
- Nātrija sulfāts (Penta, analītiski tīrs)
- Kālija nātrija tartrāta tetrahidrāts (Penta, analītiski tīrs)
- Nātrija metasilikāta pentahidrāts (Sigma-Aldrich, tīrība $\geq 97,0\%$)
- Nātrija karbonāts (Chempur, analītiski tīrs)
- Nātrija oksalāts (Penta, analītiski tīrs)
- Nātrija hidrogēnfosfāta dodekahidrāts (Reahim, analītiski tīrs)
- Nātrija hidroksīds (Lachema, analītiski tīrs)
- Sālsskābe, 36 % (Penta, analītiski tīrs)
- Amonija persulfāts (ES, analītiski tīrs)
- Amonija rodanīds (ES, analītiski tīrs)
- Dzelzs (III) hlorīda heksahidrāts (Stanchem, analītiski tīrs)
- Dietilamīns (ES, analītiski tīrs)
- Polietilēnimīns (Aldrich, analītiski tīrs)

- N,N-metilēn-bis-akrilamīds (Sigma-Aldrich, tīrība 99 %)
- Glicidilmetakrilāts (Fluka Analytical, tīrība $\geq 97,0$ %)
- Cikloheksāns (Sigma- Aldrich, tīrība ≥ 99 %)
- Benzoilperoksīds (Aldrich, 70 %, $M = 61000$ g/mol)
- Propān-2-ols (ES, tīrība 99,9 %)
- Polivinilspirts Mowiol 10-98 (Aldrich Chemistry, analītiski tīrs)
- Dimetilamīns (40 % šķīdums, Aldrich Chemistry)
- Kālija bromīds (infrasarkanās spektroskopijas Prod. 140182B, SpectrosoL)
- Slāpekļskābe 65 % (Penta, analītiski tīra)
- Antimona atomabsorbcijas standartšķīdums (Merck, 1000 mg/L Sb (Sb_2O_3 šķīdināts 3M HCl))

2.2. Izmantotā aparatūra

- Atomabsorbcijas spektrometrs PerkinElmer AAnalyst 200 ar liesmas atomizāciju, metodes noteikšanas robeža – 0,4 mg/L, kvantificēšanas robeža – 1,4 mg/L
- Analītiskie sviri KERN ALJ 220 – 4, ar precizitāti $\pm 0,1$ mg, $m_{\max} = 220$ g
- pH metrs HANNA instruments pH 213, ar precizitāti $\pm 0,01$ pH (elektrods- HANNA instruments, kods HI 1131B)
- Infrasarkanā starojuma spektrofotometrs Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR, spektru apstrāde veikta ar programmu Spectrum v 5.3.1, izšķirtspēja 4 cm^{-1} .
- Bio San PSU-20 kratītājs, maksimālais apgriezīnu skaits 250 r.p.m.
- Gallenkamp Plus II Oven žāvkapis, maksimālā temperatūra 300 °C.
- MicroBioTests Inc. Aqua Lytic termostats, temperatūrā 2 – 40 °C, stabilitāte ± 1 °C.
- Snol mufeļa krāsns, maksimālā temperatūra 1300 °C.
- Biosan Thermo Block TDB-400 plītiņa.
- Virsmas laukuma un poru izmēru analizators – Gemini 2360.
- Skenējošais elektronmikroskops JOEL ISM T – 200.

2.3. Pētījumā izmantotie sorbenti – sintēzes metodes

Fe-modificētu biosorbentu sintēze. Sintēzes pamatā ir dzelzs hidroksīda izgulsnēšana uz attiecīgā materiāla. 0,25 molus (67,55 g) $FeCl_3$ heksahidrāta izšķīdināja 250 mL dejonizēta ūdens, pievienoja 250 mL 3 M NaOH, izturēja 3 stundas. Izveidojušās $Fe(OH)_3$ nogulsnes skaloja

dekantējot 1 L vārglāzē ar apmēram 0,5 L dejonizēta ūdens. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dispersijā ielēja 100 gramus materiāla (attiecīgi kūdru, skaidas, salmus, niedres vai sūnas). Masu kārtīgi samaisīja, filtrēja un skaloja ar 250 mL dejonizēta ūdens. Pēc tam žāvēja gaisā, tad Gallenkamp Plus II Oven žāvskapī 4 stundas 60 °C temperatūrā [49].

Kūdras graftpolimēra sintēze. Sintēze veikta pēc metodes kā norādīts literatūrā [50]. 9,9 g glicidilmetakrilāta (GMA) pievienoja 0,1 g N,N- metilēn-bis-akrilamīdu (MBA) un 1 g iniciatora – benzoilperoksīda (Bz_2O_2). Šo reakcijas maisījumu pievienoja suspensijai, kas pagatavota no 10 g kūdras 100 mL destilēta ūdens. Atsevišķā vārglāzē sajauc 1 mL propān-2-ola un 12 mL cikloheksāna, to pēc tam pievienoja iepriekš pagatavotajam reakcijas maisījumam. Pagatavoto maisījumu pēc tam ielēja 500 mL kolbā, kas saturēja 75 mL 1 % polivinilspirta. Tad reakcijas maisījumu karsēja un maisīja 3 h 70 – 80 °C temperatūrā ūdens vannā. Radušās nogulsnes mazgāja ar apmēram 50 mL acetona, tad žāvēja. Pēc tam iegūtajam produktam pievienoja 150 mL 40 % dimetilamīna šķīduma, karsēja un maisīja 4 h 80 °C temperatūrā. Iegūto produktu mazgāja ar dejonizētu ūdeni, līdz tas vairs nesaturēja pārkumā esošo amīnu. Tad to apstrādāja ar 200 mL 0,2 M HCl un mazgāja ar dejonizētu ūdeni, lai atbrīvotos no hlorīdjonu pārkuma. Produktu žāvēja gaisā [51].

2.4. Sorbentus raksturojošo parametru noteikšana

Lai raksturotu izmantotos sorbentus, tika uzņemti Furjē transformācijas infrasarkanie spektri (FT-IR), izmantota skenējošā elektronu mikroskopija (SEM), veikti īpatnējās virsmas laukuma mērījumi, noteikts kopējais organisko vielu saturs, tajā skaitā veikta C, H, N analīze, kā arī noteikts dzelzs saturs modificētajos sorbentos.

Furjē transformācijas infrasarkanie spektri tika uzņemti visiem izmantotajiem sorbentiem, izmantojot Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR spektrometru. Datu apstrāde tika veikta programmā, Spectrum v 5.3.1. Paraugi tika saberzti piestā un sapsesēti tabletē kopā ar KBr. Pēc tam uzņemts spektrs robežās 4000-400 cm^{-1} ar 4 cm^{-1} izšķirtspēju.

Skānējošā elektronu mikroskopija tika veikta izmantojot mikroskopu JOEL ISM T-200. LU Bioloģijas fakultātē pētījumā sintezētajiem sorbentiem uzņēma skānējošās elektronu mikroskopa attēlus. Paraugu pārklāja ar zelta slānīti un tad ievietoja SEM paraugu turētājā. Paraugi tika mērīti sekundārā elektronu režīmā, kur mikroskopa izmantotais spriegums bija 5 kV.

Īpatnējais virsmas laukums tika noteikts izmantojot poru izmēru analizatoru Gemini2360. Tika izmantota BET metode (nosaukta pēc Brunauer, Emmett un Teller), lai aprēķinātu īpatnējo virsmas laukumu [40]. Analīze veikta *J.S. Hamilton* laboratorijā Polijā.

Organisko vielu satura noteikšana

Sagatavošana – tīģelišus 24 h izturēja HNO_3 , pēc tam tos karsēja 24 h 105°C . Tīģelišus atdzesēja, nosvēra. Katrā iesvēra 1 g parauga, karsēja 550°C 4h, atdzesēja eksikatorā un nosvēra. Aprēķināja organisko vielu saturu.

Organisko vielu satura noteikšanai pēc LOI izmantoja vienādojumu (2.1) [52]:

$$LOI_{550} = \frac{DW_{105} - DW_{550}}{DW_{105}} \cdot 100 \quad (2.1)$$

kur: LOI_{550} – organisko vielu saturs, karsējot pie 550°C (%);

DW_{105} – parauga sausais svars pirms sadedzināšanas;

DW_{550} – parauga sausais svars gramos pēc sadedzināšanas pie 550°C .

Dzelzs satura noteikšana.

Pārpelnotā masa tika izmantota Fe satura noteikšanai visos ar dzelzi modificētajos sorbentos. Paraudziņus no tīģelišiem pārnesa vārglāzē, tīģelišus izskaloja ar 3-6 mL konc. HCl un uzlēja vēl 5 mL konc. HCl vārglāzē, saskalināja un pievienoja 10 mL konc. HNO_3 , vēlreiz saskalināja un atstāja uz 24h, ja paraugs nebija izšķīdis, tad tas tika karsēts 2h 120°C . Pēc tam paraugs tika nofiltrēts un atšķaidīts ar dejonizētu ūdeni 100 mL mērkolbā. Fe saturu šķīdumā noteica izmantojot liesmas atomabsorbciometru (Perkin Elmer AAnalyst 200). Fe saturs modificētajā sorbentā tika aprēķināts ņemot vērā iesvara masu un atšķaidījuma faktoru. Pēc vienādojuma 2.2. aprēķināja dzelzs (III) oksīda masu mg uz 1 g sorbenta.

$$W_{Fe_2O_3} = \gamma_{Fe} \cdot \frac{M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.2)$$

kur: γ_{Fe} – noteiktā dzelzs koncentrācija paraugā, mg/ L;

M_{Fe} – dzelzs molmasa, 55,845 g/mol;

$M_{Fe_2O_3}$ – dzelzs (III) oksīda masa, 159,687 g/mol;

V – parauga tilpums, L;

m – sorbenta iesvars, g.

2.5. Sorbcijas eksperimenti

Antimona sorbcija uz pētītajiem materiāliem tika pētīta, izmantojot antimona šķīdumus ar dažādu masas koncentrāciju.

No kālija heksahidroksantimonāta (Sb(V)) un kālija antimoniltartrāta (Sb(III)) pagatavoja Sb šķīdumus, kuros Sb (III) un (V) masas koncentrācija bija 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000 mg/L. Kā sorbenti tika izmantoti modificēta Gāgu purva kūdra, modificētas skaidas, modificētas niedres, modificēti salmi, modificētas sūnas, kūdras graftpolimērs, rūpnieciski ražots sorbents AN-221. Eksperimenta veikšanai tika izmantoti 100 mL stikla trauciņi ar aizskrūvējamu vāciņu. Trauciņos iesvēra 0,5 g sorbenta un katru aplēja ar 40 mL noteiktas masas koncentrācijas Sb (III) vai (V) šķīdumu. Trauciņus saskalināja un maisīja 24 h istabas temperatūrā, izmantojot kratītāju. Pēc tam maisījumu filtrēja, un filtrātu analizēja, izmantojot liesmas atomabsorbcijas spektrometru.

Sb (III) un Sb (V) koncentrācija šķīdumos tika noteikta ar atomabsorbcijas spektrometru PerkinElmer AAnalyst 200. Kā starojuma avots izmantota bezelektroda izlādes antimona lampa (Perkin Elmer), antimona mērījumi tika veikti pie 217,58 nm viļņa garuma, izmantojot gaisa/C₂H₂ liesmu atomizācijai. Veikta fona korekcija. Lai veiktu kvantitatīvu Sb noteikšanu, tika izveidots kalibrēšanas grafiks, izmantojot Sb standartu.

2.6. Sorbciju raksturojošo parametru noteikšana

Kinētikas eksperimenti

Eksperimentā tika izmantota ar dzelzi modificēta Gāgu purva kūdra. Katrā 100 mL stikla trauciņā iesvēra 0,5 g sorbenta un aplēja ar 40 mL Sb (V) šķīduma ar masas koncentrāciju 200 mg/L. Trauciņus saskalināja un maisīja 298 K temperatūrā, izmantojot kratītāju. Maisījumi pa vienam tika filtrēti pēc noteikta laika (10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 min, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 18, 24, 30 h). Pēc tam filtrātu analizēja, izmantojot liesmas atomabsorbcijas spektrometru (AAS).

Kinētikas eksperimenti tika veikti arī 275, 283, un 313 K temperatūrā, lai konstatētu temperatūras ietekmi. Eksperimentam izmantoja sešus trauciņus, kur iesvēra 0,5 g sorbenta un aplēja ar 40 mL Sb (III) vai (V) šķīdumu ar masas koncentrāciju 200 mg/L. Pēc tam trauciņus saskalināja un maisīja, izmantojot kratītāju. Maisījumi pa vienam tika filtrēti pēc noteikta laika (20 min, 1, 2, 5, 8, 24 h), filtrātu analizēja, izmantojot liesmas AAS.

Termodinamikas eksperimenti

Temperatūras ietekmes novērtēšanai sorbenta/sorbāta attiecības netika mainītas (0,5 g sorbenta un 40 mL Sb (V) vai Sb (III) šķīduma), taču maisīšanu veica termostatā četrās dažādās temperatūrās: 275, 283, 298 un 313 K. Maisīšanas ilgums 24 h. Tāpat kā iepriekšējos eksperimentos, paraugus filtrēja un analizēja, izmantojot liesmas AAS. Eksperimentā tika izmantota modificēta Gāgu purva kūdra.

Nulles lādiņa punkts pH_{zpc}

Nulles lādiņa punkts (pH_{zpc}) ir viens no sorbentu raksturojošiem parametriem. Tā noteikšanai uz analītiskajiem svāriem nosvēra 0,5 g sorbenta, aplēja ar 40 mL 0,03 M KNO_3 , pēc tam, izmantojot 0,1 M NaOH un 0,1 M HCl tika iestatīts pH. Pēc tam šķīdumus maisīja 24 h, izmantojot kratītāju un beigās nomērīja pH. Grafikā atlika rezultātus – beigu pH atkarībā no sākuma pH, par pH_{zpc} pieņēma vērtību, kur iegūto līkni krusto taisne, kuras sākuma pH ir vienāds ar beigu pH [41].

Atkarība no pH

pH ietekmes novērtēšanai, tika izmantoti pieci dažādi sorbenti (modificēta Gāgu purva kūdra, modificētas skaidas, modificēti salmi, modificētas niedres, modificētas sūnas un kūdras graftpolimērs). Stikla trauciņos tika iesvērts 0,5 g sorbenta, apliets ar 40 mL Sb (V) vai Sb (III) šķīdumu ar masas koncentrāciju 200 mg/L, pēc tam iestatīts pH, izmantojot 0,1 M NaOH un 0,1 M HCl, pH intervālā 3-10. Pēc tam maisījumu kratīja 24 h kratītājā, nofiltrēja, ar pH metru nomērīja pH pēc sorbcijas. Pēc tam filtrātu analizēja ar liesmas AAS. Rezultātu izvērtēšanai, tika izmantots pH pēc sorbcijas.

Jonu spēka ietekme

Jonu spēka ietekmes novērtēšanai tika izmantoti trīs dažādu koncentrāciju nātrija nitrāta šķīdumi (izmantots 0,001 M, 0,01 M un 0,1 M $NaNO_3$), kā sorbents tika izmantota modificēta Gāgu purva kūdra. Trauciņos iesvēra 0,5 g sorbenta, aplēja ar atbilstošajiem šķīdumiem, tā, lai beigās šķīdumu, Sb (V) koncentrācija šķīdumos būtu 25 – 400 mg/L. Sagatavojot šķīdumus, tika ņemts vērā atšķaidījums. Šķīdumus kratīja 24 h, izmantojot kratītāju, nofiltrēja un filtrātu analizēja ar liesmas AAS.

Traucējošo jonu ietekme

Traucējošo jonu ietekmes izpētei tika izmantoti astoņi traucējošo jonu šķīdumi ar masas koncentrāciju 10 mg/L. Tika sagatavoti NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, Na_2CO_3 , $Na_2C_2O_4$ un $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ šķīdumi, kā arī Sb (III) un (V) šķīdumi ar masas koncentrāciju 10–600 mg/L. Trauciņos iesvēra 0,5 g sorbenta (modificēta Gāgu purva

kūdra), aplēja ar attiecīgu tilpumu traucējošo jonu šķīdumu un Sb (III) vai (V) šķīdumu. Šķīdumus maisīja 24 h, nofiltrēja un filtrātu analizēja ar liesmas AAS.

2.7. Datu analīzes metodes

Iegūto datu apstrāde tika veikta izmantojot MS Excel programmatūru. Tika aprēķinātas standartnovirze un drošības intervāls pēc vienādojumiem 2.3 un 2.4.

$$S_3 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=3}(q_i - q_{vid})^2}{3-1}}, \quad (2.3)$$

kur q_i – vienā mērījumā iegūtā sorbcija, mg/g;

q_{vid} – vidējā sorbcija 3 mērījumos, mg/g.

Drošības intervālu aprēķina pēc formulas

$$q_{vid} \pm \frac{t_{0,95;3} \cdot S_3}{\sqrt{3}}, \quad (2.4)$$

kur $t_{0,95;3}=4,3027$ [53].

Veikta sorbcijas eksperimentālo datu atbilstības noteikšana teorētiskajiem Lengmīra vai Freindliha sorbcijas modeļiem.

Izmantojot mazāko kvadrātu metodi un MS Excel optimizācijas rīku Solver, tika iegūtas teorētiskās sorbcijas līknes. Optimizēšanai tika izmantots pārveidots Lengmīra (I) vienādojums (2.5. vienādojums), kur tiek pieņemts, ka izmantotajiem sorbentiem ir divi sorbcijas centri.

$$q_e = \frac{q_{m1} \cdot k_1 \cdot C_e}{1 + k_1 \cdot C_e} + \frac{q_{m2} \cdot k_2 \cdot C_e}{1 + k_2 \cdot C_e} \quad (2.5)$$

kur

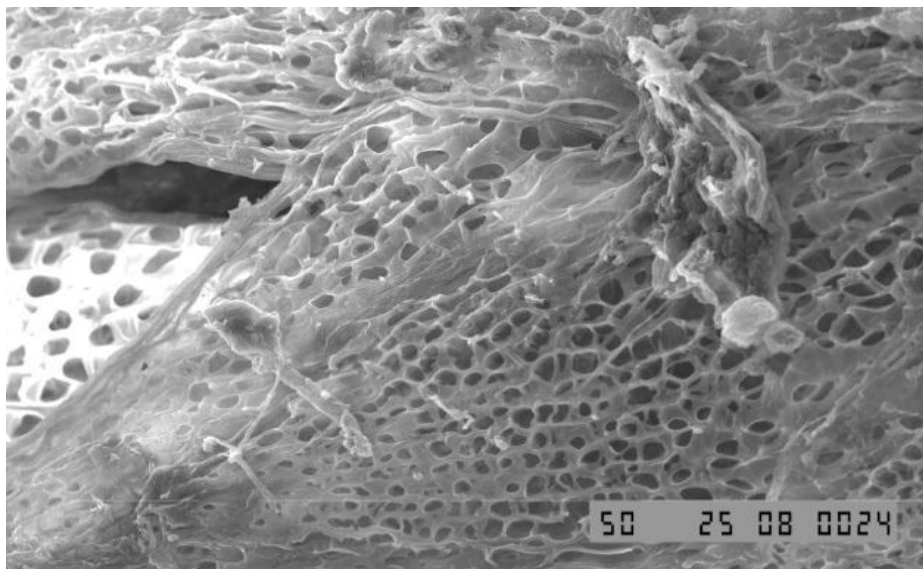
q_e – sorbētais daudzums, mg/g;

C_e – sorbāta līdzsvara masas koncentrācija, mg/L

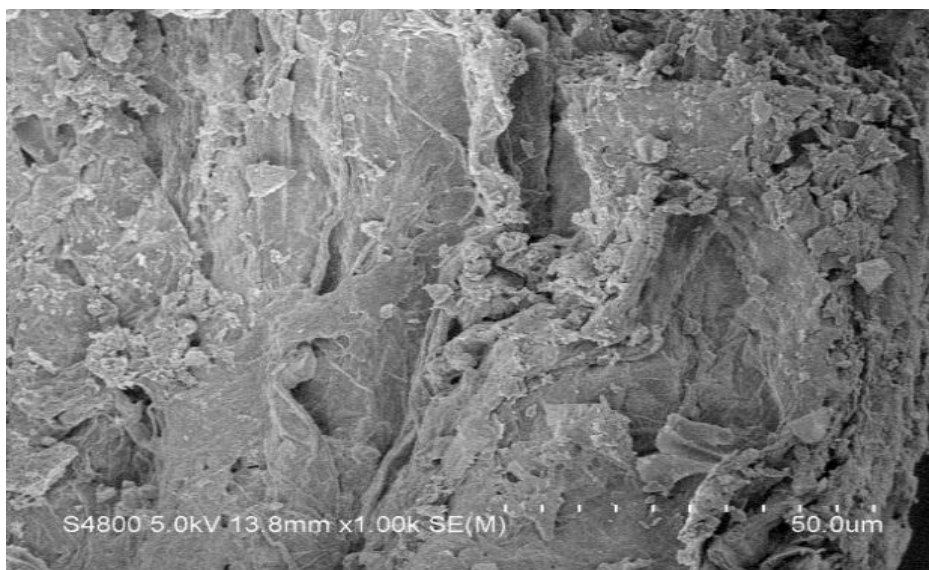
q_{m1} , q_{m2} un k_1 , k_2 – Lengmīra konstantes, kas attiecīgi ir saistītas ar sorbcijas kapacitāti un sorbcijas enerģiju

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Pētījumā tika izmantoti pieci ar dzelzs oksohidroksīdu (FeOOH) modificēti biomateriālu sorbenti – modificēta Gāgu purva kūdra, modificētas sūnas (*Sphagnum sp.*), modificēti salmi, modificētas skaidas un modificētas niedres. Fe-modificētu biosorbentu sintēzes pamatā ir dzelzs hidroksīda izgulsnēšana uz attiecīgā materiāla. No sintētiskiem sorbentiem tika izmantots rūpnieciski ražots sorbents (AN-221) un kūdras graftpolimērs, kas sintezēts Latvijas Universitātē [51]. Sorbenta efektivitāti nosaka tā īpašības, piemēram, sorbenta virsmas morfoloģija ietekmē sorbenta īpatnējās virsmas laukumu. Lai raksturotu sorbentu virsmas morfoloģiju, tika veikta skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) analīze. Tika konstatēts, ka virsmas struktūra ir poraina, nelīdzena un nevienmērīga. Salīdzinot neapstrādātas un modificētas Gāgu kūdras SEM attēlus (3.1. un 3.2.), redzams, ka neapstrādātas kūdras SEM attēlā ir saskatāmas augu atlieku porainā struktūra, savukārt pēc modificēšanas poru tilpums ir pildīts ar FeOOH. Pārējo izmantoto sorbentu virsmas īpašības ir līdzīgas [49].

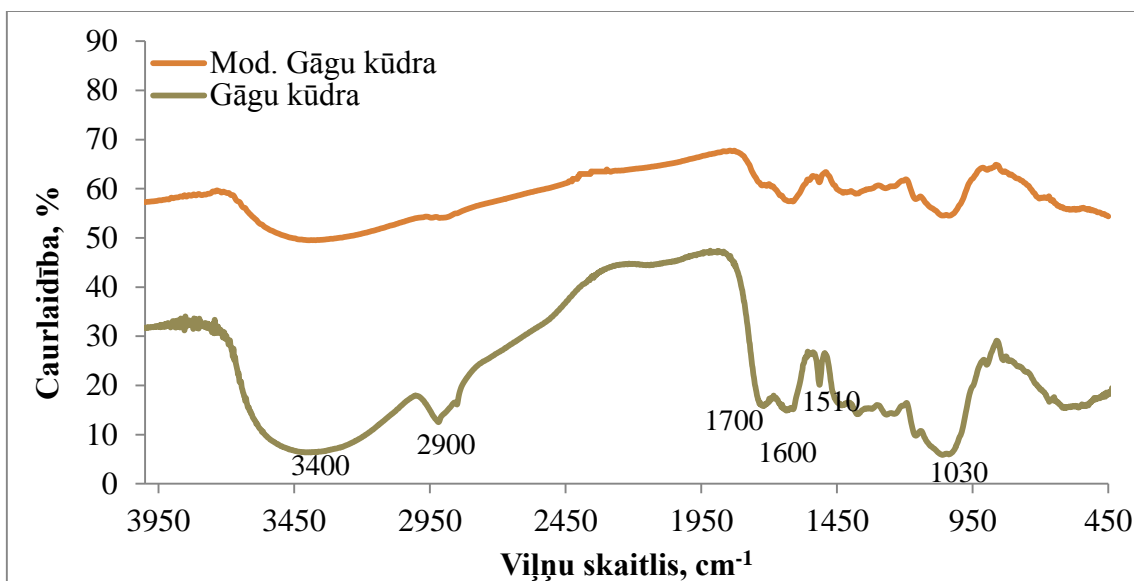


3.1. att. Neapstrādātas kūdras SEM attēls [51]



3.2. att. **Modificētas kūdras SEM attēls**

Galveno funkcionālo grupu raksturošanai, tika izmantoti Furjē transformācijas infrasarkanie spektri (FT-IS). Šī metode ir piemērota dažādu funkcionālo grupu kvalitatīvai pierādīšanai. Veicot FT-IS analīzi modificētai un nemodificētai Gāgu purva kūdrai (3.3. att.), tika konstatētas atšķirības viļņu skaitļa robežās $1700\text{-}450\text{ cm}^{-1}$, bet kopīga ir plata josla viļņu skaitļa robežās $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, kas atbilst fenolu un karbonskābju hidroksilgrupām. Pēc modificēšanas nav redzams signāls pie viļņu skaitļiem 2900 cm^{-1} un 1700 cm^{-1} . Signāls pie 2900 cm^{-1} atbilst alifātisko savienojumu metilēngrupu signālam ($2900\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$), bet signāls pie 1700 cm^{-1} atbilst karbonskābju un esteru ($1700\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$) karbonil- grupas signālam [54]. Pie 1510 cm^{-1} raksturīgas aromātisko nitro savienojumu N-O saites asimetriskas valences svārstības. Modificētas kūdras sorbentam signāls pie 1510 cm^{-1} ir mazāk intensīvs salīdzinājumā ar neapstrādātu kūdru. Iegūtie rezultāti sakrīt ar Rodrigez-Lucena et al. iegūtajiem rezultātiem, kur ir konstatēta zemāka atsevišķu signālu intensitāte [55]. Izmaiņas skaidrojamas ar to, ka modificēšanas rezultātā veidojas dzelzs fenolāti un karboksilāti. Nelielas atšķirības ir vērojamas starp dažādiem modificētiem sorbentiem, ko ietekmē izmantotais materiāls [49]. Kopumā FT-IS spektri dod nozīmīgu informāciju par izmaiņām modificēšanas procesā, par sorbentu sastāvā esošajām funkcionālajām grupām, tomēr tie nedod pilnīgu priekšstatu par materiāla uzbūvi.



3.3. att. Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektri modificētai un neapstrādātai Gāgu purva kūdrai

Sorbentu raksturošanai papildus tika izmantoti elementanalīzes dati, kopējais organisko vielu daudzums, īpatnējās virsmas laukums, dzelzs oksīda saturs un pH_{zpc} , šo parametru vērtības var izmantot attiecīgā materiāla sorbcijas rezultātu interpretācijai. Izmantoto sorbentu raksturīgākās īpašības apkopotas 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Sorbentu sastāvs un īpašības

Sorbents	Org. vielas, %	N, %	C, %	H, %	O, %	Fe ₂ O ₃ , mg/g	pH _{zpc}	Īpatnējās virsmas laukums (BET metode), m ² /g
Mod. Gāgu kūdra	72,6	0,5	33,4	4,7	61,4	466,0	4,7	44,16
Mod. Skaidas	83,8	0,1	29,5	4,4	66,0	276,0	5,5	45,13
Mod. Niedres	79,4	0,4	31,2	4,6	63,8	271,2	6,0	40,31
Mod. Sūnas	80,6	0,5	31,4	4,7	63,4	237,6	3,2	19,14
Mod. Salmi	79,3	-	-	-	-	315,1	5,3	-
Kūdras graftpolimērs	99,9	4,4	49,9	7,6	38,1	2,5	4,7	0,51

3.1. Sorbcijas eksperimentu rezultātu novērtējums

Gan antimona (III), gan antimona (V) koncentrācija piesārņotos ūdeņos var būt ļoti dažāda, tāpēc ir nepieciešami sorbenti, kuru sorbcijas kapacitāte ir augsta plašās koncentrāciju robežās. Šajā pētījumā tiek izmantotas stipri augstākas antimona koncentrācijas, nekā ir dabas ūdeņos, lai varētu noteikt maksimālo sorbentu sorbcijas kapacitāti. Sorbcijas kapacitāte nosaka sorbenta efektivitāti, ko novērtē izmantojot dažādu koncentrāciju šķīdumus, nemainot pārējos sorbciju ietekmējošos parametrus. Eksperimentos sorbēto antimona daudzumu (q_e) mg/g aprēķināja pēc vienādojuma (3.1):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (3.1)$$

kur, C_0 – sākuma masas koncentrācija mg/L;

C_e – līdzsvara masas koncentrācija, mg/L;

m – sorbenta iesvars, g;

V – šķīduma tilpums, L.

Aprēķinu piemērs, izmantojot modificētu Gāgu purva kūdru, iesvars ir 0,5000 g, tilpums 40 mL, Sb (III) sākuma un līdzsvara koncentrācijas ir attiecīgi 365 mg/L un 18,6 mg/L.

$$q_e = \frac{365 \text{ mg/L} - 18,6 \text{ mg/L}}{0,5000 \text{ g}} \cdot 0,04 \text{ L} = 27,7 \text{ mg/g}$$

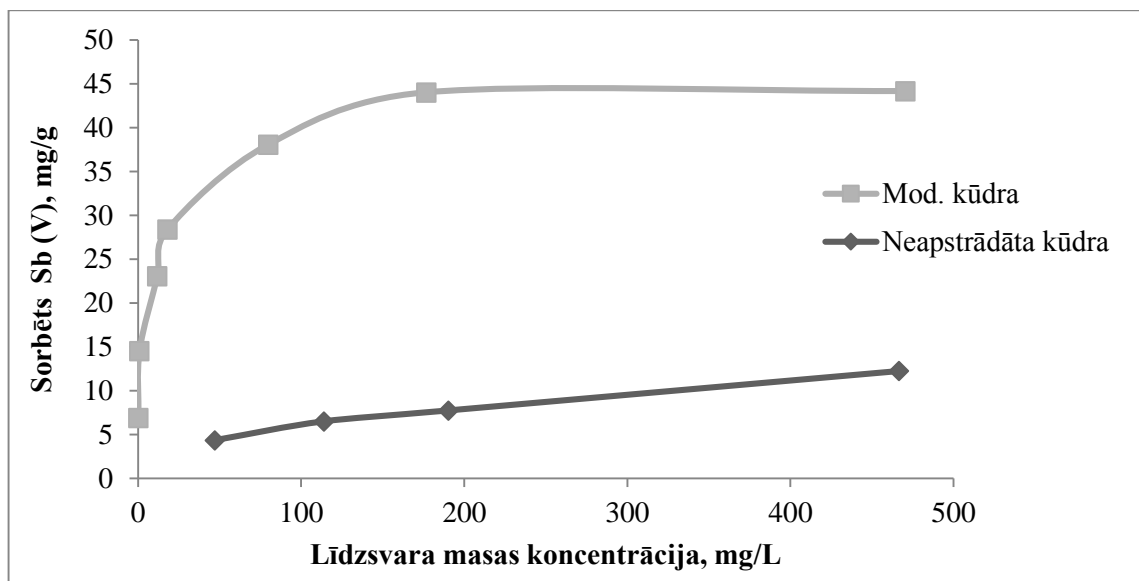
Veicot sorbcijas eksperimentu atkārtojumus, tika novērtēta eksperimentālo rezultātu ticamība, 3.2. tabulā apkopoti Sb(V) sorbcijas eksperimentu rezultāti un drošības intervāliem, izmantojot modificētu Gāgu purva kūdru. Pārējo modificēto materiālu sorbcijas atkārtojamība bija līdzīga.

3.2. tabula

Aprēķinu rezultāti, izmantojot modificētu Gāgu purva kūdru (Sb (V) sorbcija)

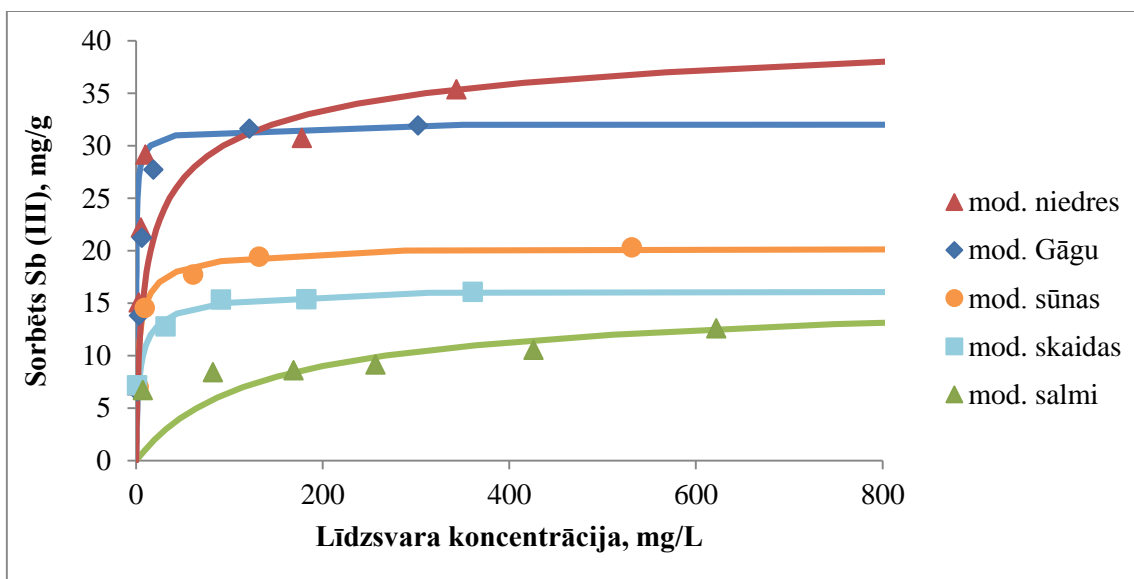
C_0 , mg/L	q_{e1} , mg/g	q_{e2} , mg/g	q_{e3} , mg/g	Vidējais, mg/g	S_3	Drošības intervāls
100	8,2	6,9	8,8	8,0	1,0	± 2,5
200	15,8	14,5	16,8	15,7	1,2	± 2,9
300	22,4	24,5	23,7	23,5	1,0	± 2,5
400	27,1	28,4	28,6	28,0	0,8	± 2,0
600	35,3	38,1	36,9	36,7	1,4	± 3,5
800	40,4	44,0	43,1	42,5	1,9	± 4,6

Modificējot biomateriālus ar dzelzs oksohidroksīdu var ievērojami paaugstināt materiāla sorbcijas spēju. Kā redzams 3.4. attēlā, modificētas kūdras sorbcija, salīdzinot ar neapstrādātu materiālu, ir četras reizes augstāka. Līdzīga sakarība ir vērojama visiem pārējiem modificētiem materiāliem, gan antimona (III), gan antimona (V) sorbcija uz modificēta materiāla ir augstāka nekā uz neapstrādāta materiāla.



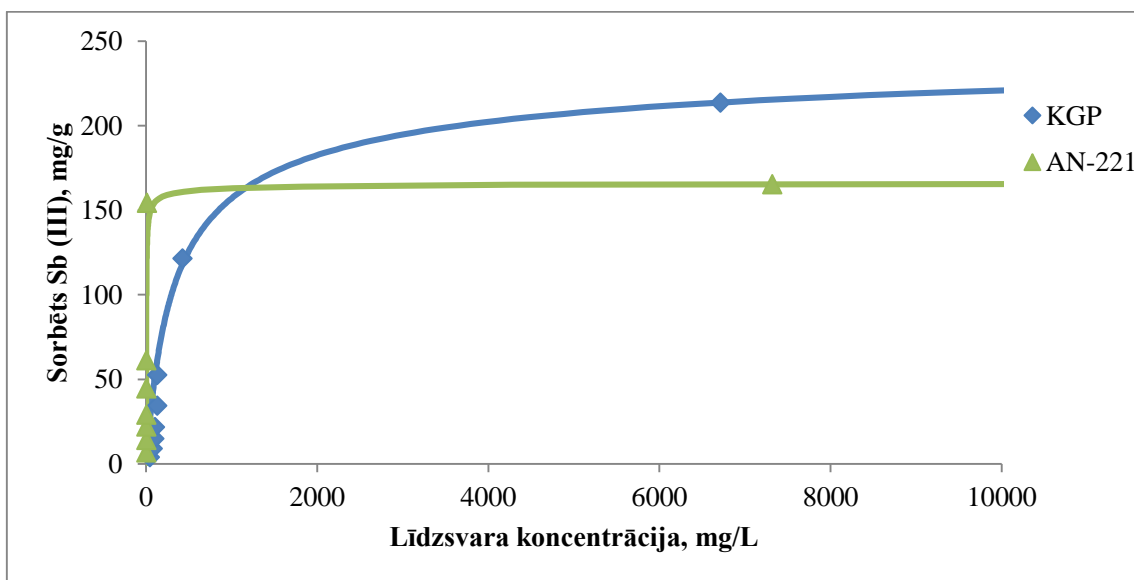
3.4. att. Sb (V) sorbcija uz neapstrādātas un ar FeOOH modificētas Gāgu purva kūdras

Antimona (III) sorbcijas izoterms ir apkopotas 3.5. un 3.6. attēlā. No modificētajiem materiāliem visaugstākā sorbcija novērota modificētām niedrēm un modificētai Gāgu purva kūdrai, attiecīgi 35,4 mg/g un 32,0 mg/kg. Pārējo modificēto materiālu sorbcijas kapacitāte nepārsniedz 20 mg/g.



3.5. att. Sb (III) sorbcija uz ar FeOOH modificētiem biomateriāliem

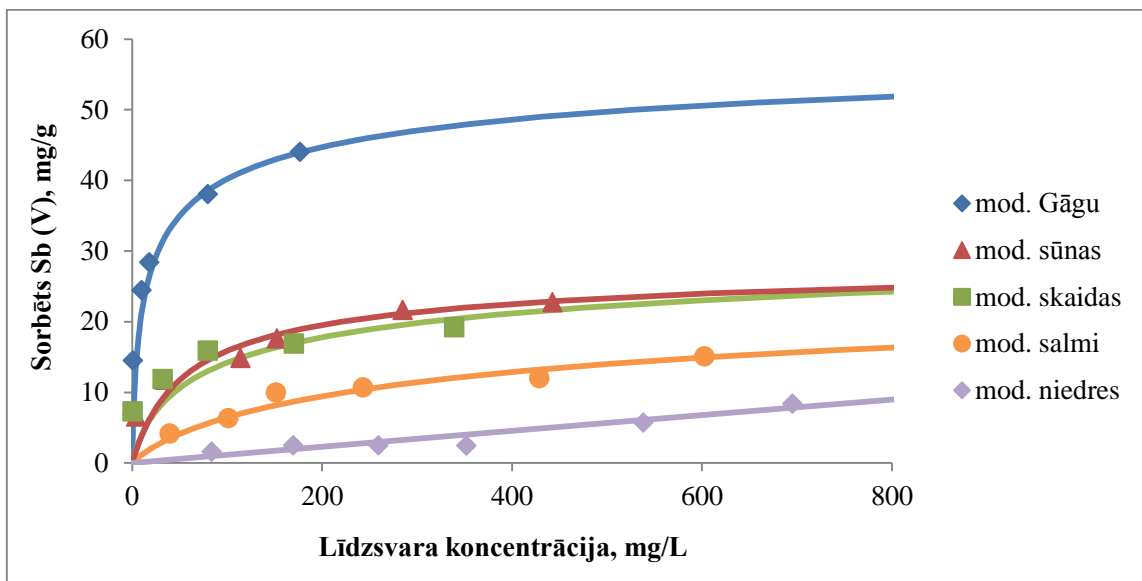
Salīdzinot antimona (III) sorbciju uz modificētiem biomateriāliem ar sorbciju uz sintētiskā kūdras graftpolimēra (KGP) un rūpnieciski ražota sorbenta AN-221, tad modificēto biomateriālu sorbcija ir krietni zemāka. Rūpnieciski ražotā sorbenta AN-221 sorbcija ir 165 mg/g, bet kūdras graftpolimērs spēj sorbēt līdz 215 mg/g Sb (III).



3.6. att. Sb(III) sorbcija uz sintētiskiem sorbentiem

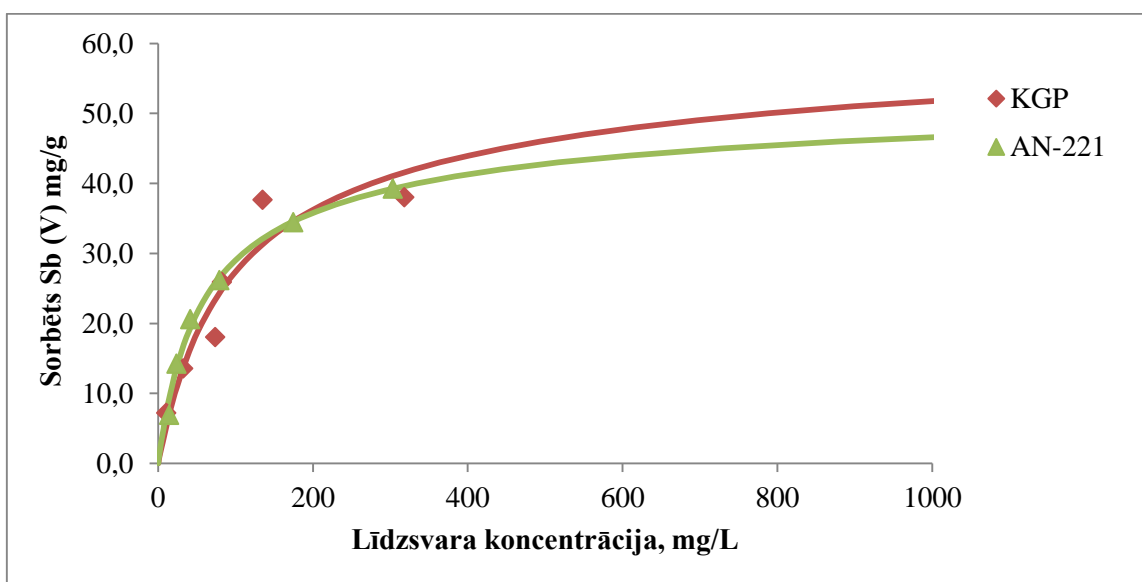
Augstākā antimona (V) sorbcija no modificētajiem materiāliem (3.7. attēls) tika konstatēta modificētas Gāgu purva kūdras sorbentam – 44,0 mg/g, kas ir augstāka nekā antimona (III)

sorbcija. Pretēji antimona (III) sorbcijai, modificētas niedres ir sliktākais sorbents antimona (V) saistīšanai, to sorbcija nepārsniedz 10 mg/g. Antimona (V) sorbcija uz pārējiem modificētiem materiāliem ir līdzīga antimona (III) sorbcijai.



3.7. att. Sb (V) sorbcija uz ar FeOOH modificētiem biomateriāliem

Salīdzinot biomateriālu sorbciju ar sintētisko materiālu sorbciju (3.8. attēls), ir redzams, ka tā ir nedaudz augstāka, taču salīdzināma ar modificēto Gāgu purva kūdras sorbentu. To, ka sorbenta sorbcijas spēja samazinās, pieaugot šķīduma koncentrācijai, ietekmē Fe/Sb attiecība sistēmā, palielinoties Sb koncentrācijai, samazinās brīvo sorbcijas centru skaits uz sorbenta.



3.8. att. Sb(V) sorbcija uz sintētiskiem sorbentiem

Sorbcijas izotermas parasti atbilst kādam no galvenajiem sorbcijas izotermu tiem. Salīdzinot eksperimentālos datus ar Freindliha un Lengmīra teorētiskajām sorbcijas izotermām, tika noteikts, ka visu izmantoto sorbentu antimona (V) sorbcijas izotermas labāk atbilst teorētiskajam Lengmīra sorbcijas modelim, izņēmums ir modificētas sūnas, kas labāk atbilda Freindliha teorētiskajam sorbcijas modelim. Savukārt visas antimona (III) sorbcijas izotermas labāk atbilst teorētiskajam Lengmīra modelim.

Salīdzinot datus ar literatūras datiem, tad ir konstatēts, ka antimona sorbcija notiek pēc abiem teorētiskajiem modeļiem, piemēram, Lengmīra modelis atbilst antimona sorbcijai uz ķērpjiem [32], savukārt, Freindliha modelis labāk raksturojis antimona sorbciju uz minerāliem [37, 43, 56]. Izmantojot teorētisko modeļu vienādojumu lineārās formas un korelācijas koeficientus, tika noteikts, kuram sorbcijas modelim atbilst labāk katra materiāla sorbcija. Atbilstība konkrētam sorbcijas modelim un korelācijas koeficients apkopoti 3.3. tabulā.

3.3. tabula

Sb (III) un Sb (V) sorbcijas izotermu atbilstība teorētiskajiem Lengmīra vai Freindliha sorbcijas modeļiem

Nr. p. k.	Sorbents	Sb (V)	Sb (III)
		Sorbcijas modelis (korelācijas koeficients (R^2))	
1.	Mod. Gāgu kūdra	Lengmīra (0,993)	Lengmīra (0,9999)
2.	Mod. sūnas	Freindliha (0,991)	Lengmīra (0,9998)
3.	Mod. skaidas	Lengmīra (0,97)	Lengmīra (0,99)
4.	Mod. salmi	Lengmīra (0,96)	Lengmīra (0,97)
5.	Mod. niedres	Freindliha (0,8)	Lengmīra (0,993)
6.	Kūdras graftpolimērs	Lengmīra (0,93)	Lengmīra (0,9)
7.	AN-221	Lengmīra (0,992)	Lengmīra (0,9998)

Tā kā izmantotie sorbenti nav homogēni, tad tika pieņemts, ka sorbentiem piemīt vismaz divi sorbcijas centri, veicot optimizāciju pēc 2.5. vienādojuma, tika iegūtas Lengmīra modeļa konstantes q_{m1} , q_{m2} un k_1 , k_2 , kas attiecīgi nosaka katra sorbcijas centra sorbcijas kapacitāti un sorbcijas enerģiju. Iegūtie optimizācijas rezultāti apkopoti 3.4. tabulā.

Iegūtās Lengmīra sorbcijas modeļa konstantes

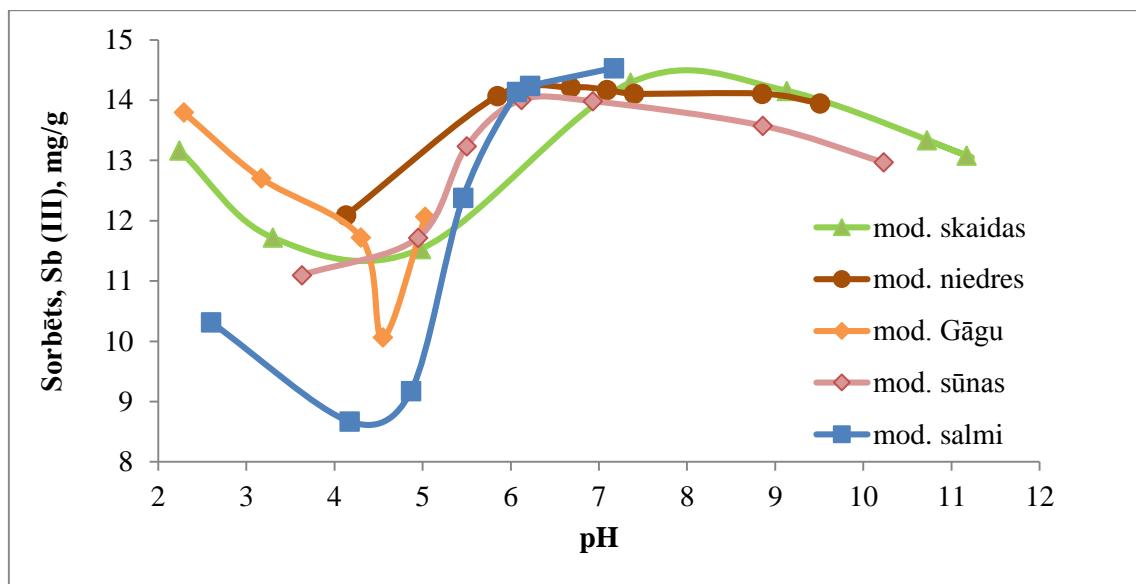
Nr.	Sorbents	Sb forma	Mazāko kvadrātu summa	q_{m1}	k_1	q_{m2}	k_2
1.	Mod. Gāgu	Sb (III)	7,53	32,95	0,2500	0	0
2.	Mod. skaidas		0,28	9,82	0,0552	6,73	75
3.	Mod. salmi		0,62	36,88	0,0003	7,31	5
4.	Mod. sūnas		2,27	20,02	0,2300	0	0
5.	Mod. niedres		22,48	34,29	0,3329	0	0
6.	Mod. Gāgu	Sb (V)	2,27	31,23	0,0320	16,78	6,43
7.	Mod. skaidas		3,62	17,38	0,0032	11,08	3,03
8.	Mod. salmi		3,94	17,38	0,0050	1,29	2,01
9.	Mod. sūnas		2,17	22,33	0,0036	9,54	0,46
10.	Mod. niedres		4,59	41,78	0,0003	0	0

Kopumā ar FeOOH modificēto materiālu sorbcija varētu būt skaidrojama ar stabilo Sb-O-Fe saišu veidošanos uz to norāda iegūtās q_{m1} un k_1 vērtības. Sb (III) sorbcijas gadījumā vislielākā sorbcija enerģija (k_1) piemīt modificētam niedrēm, kam seko modificēta Gāgu purva kūdra. Ievērojami zemāka sorbcijas enerģija ir modificētām skaidām un salmiem. Tas, galvenokārt, arī izskaidro iegūtos sorbcijas rezultātus (3.5. attēls). Sb (V) sorbcijas gadījumā visaugstākā sorbcijas enerģija ir modificētai Gāgu purva kūdrai. Kaut arī modificētām niedrēm teorētiski ir iespējama augsta sorbcijas kapacitāte (q_{m1}), to sorbcijas enerģija, salīdzinot ar pārējiem sorbentiem, ir niecīga. Sb (V) gadījumā liela nozīme ir arī otrajam sorbcijas centram, ko raksturo konstantes q_{m2} un k_2 . Kā otro sorbcijas centru var pieņemt izmantoto sorbenta matricu. Sb (V) gadījumā antimona sorbcija relatīvi labi notiek arī uz neapstrādāta sorbenta, izņemot modificētas niedres, taču Sb (III) sorbcija ir relatīvi laba tikai uz neapstrādātām skaidām un salmiem. Kopumā sorbciju uz modificētajiem biomateriāliem nosaka Sb-O-Fe saišu veidošanās un iespējamie sorbcijas centri izmantotajā matricā.

3.2. pH ietekme uz antimona sorbciju

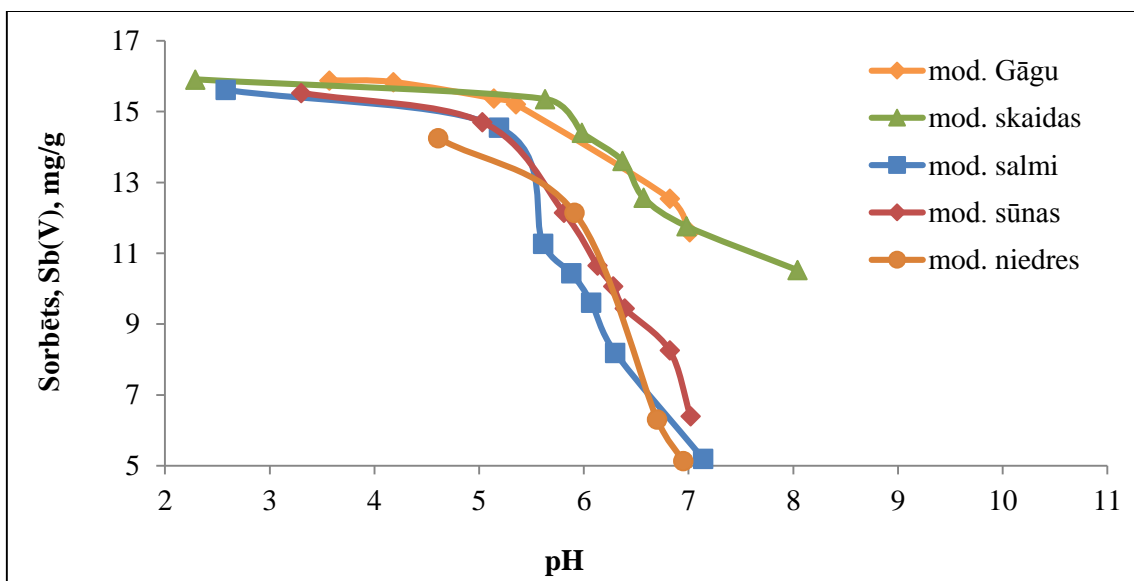
Viens no svarīgākajiem faktoriem, kas ietekmē antimona sorbciju ir pH. Šķīduma pH nosaka, antimona (III) un (V) atrašanās formas. Ūdens šķīdumos Sb(III) sastopams kā $[SbO]^+$ un $[Sb(OH)_2]^+$, ja $pH < 3$, savukārt, $[HSbO_2]$ un $[Sb(OH)_3]$ ir dominējošās formas pH intervālā 3-10. Ja $pH > 10$, tad Sb(III) sastopams $[SbO_2]^-$ anjona formā [36]. Plašā pH diapazonā (2-10) antimons (V) atrodas $[Sb(OH)_6]^-$ formā. 3.9. attēlā redzams, ka Sb (III) sorbcija ir vislabākā, ja pH vērtība

ir intervālā 6-10. Šajā pH intervālā Sb (III) atrodas neitrālā formā, tas varētu liecināt par to, ka sorbcijas procesā nenotiek katjonu un anjonu mijiedarbība. Tā kā pētījumā kā Sb(III) savienojums tika izmantots kālija antimoniltartrāts, tad ūdens šķīdumā veidojas arī $[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]^{2-}$ anjons, un Sb (III) sorbcijas procesā, tāpat kā Sb (V), notiek katjonu un anjonu mijiedarbība ar sorbcijas centriem.



3.9. att. Sb (III) sorbcijas atkarība no pH (Sb (III) sākuma koncentrācija 200 mg/L)

Optimālais pH intervāls Sb(III) saistīšanai literatūrā tiek minēts no 4-7 [31, 33, 36]. Ja $\text{pH} < 4$, tad palielinās $[\text{SbO}]^+$ un $[\text{Sb}(\text{OH})]^+$ katjonu konkurence ar hidroksonijs joniem par sorbcijas vietām, taču zemāka Sb(III) sorbcijas kapacitāte sārmainā vidē tiek skaidrota ar konkurences palielināšanos starp OH^- un $[\text{SbO}_2]^-$ anjoniem [36]. Šajā pētījumā iegūtie rezultāti sakrīt ar literatūras datiem (3.9. attēls).

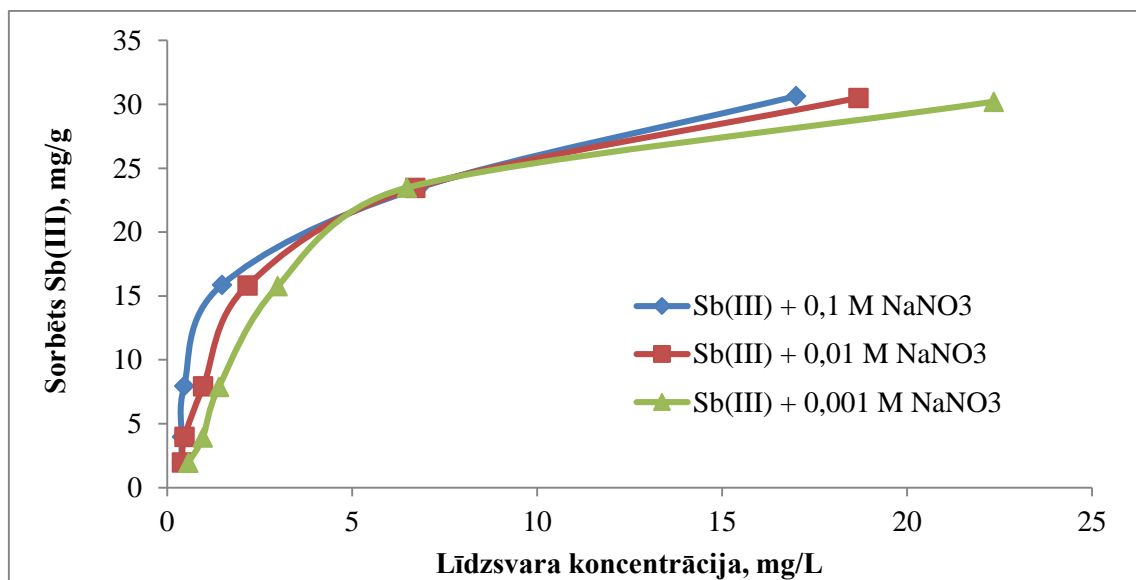


3.10. att. Sb (V) sorbcijas atkarība no pH (Sb (V) sākuma koncentrācija 200 mg/L)

Vislabākā Sb (V) sorbcija visiem modificētajiem sorbentiem ir pH intervālā 2–5. Paaugstinoties pH vērtībai Sb (V) sorbcijas kapacitāte strauji samazinās (3.10. attēls), šo tendenci iespējams skaidrot, izmantojot vienu no sorbentus raksturojošiem parametriem – pH_{zpc} vērtību. Sorbenta virsmas pH raksturo nulles lādiņa punkta pH (pH_{zpc}). Zem pH_{zpc} saistās anjona formas, jo virsma ir lādēta pozitīvi, savukārt virs pH_{zpc} virsmas lādiņš kļūst negatīvs, un sorbents nodrošina katjonu sorbciju. Iegūtie pH_{zpc} rezultāti apkopoti 3.1. tabulā. pH_{zpc} vērtības ir izmantojamas, lai izskaidrotu sorbentu tieksmi sorbēt Sb (V) savienojumus atkarībā no pH. Modificētas Gāgu purva kūdras sorbenta sorbcijas kapacitāte sāk samazināties pirms tiek sasniegts pH 5. Tas skaidrojams ar to, ka virs pH_{zpc} virsmas lādiņš kļūst negatīvs, un mijiedarbība starp $[Sb(OH)_6]^-$ joniem un sorbentu samazinās, pieaugot pH, sorbcijas kapacitāti samazina arī konkurence ar OH^- joniem. Modificētu skaidu pH_{zpc} ir visaugstākais, līdz ar to arī sorbcijas kapacitāte saglabājas nedaudz plašākās pH robežās – līdz pH 6. Iegūtie dati lielā mērā sakrīt ar citā pētījumā iegūtajiem datiem, kur vara jonu sorbcijai tika izmantoti bioloģiskas izcelsmes sorbenti. Tomēr, ne vienmēr virsmas pH_{zpc} spēj izskaidrot sorbenta sorbcijas kapacitātes atkarību no pH, jo jāņem vērā bioloģisko materiālu nehomogenitāte, kā arī citi sorbciju ietekmējošie faktori, piemēram, dominējošās funkcionālās grupas uz sorbenta virsmas un sorbenta daļiņu izmēri [41].

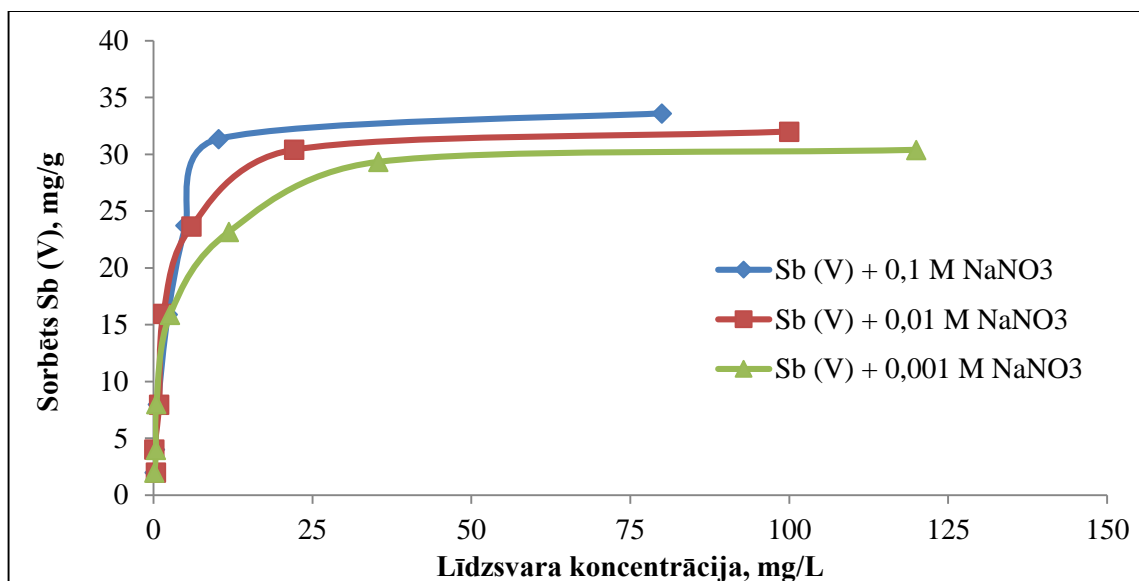
3.3. Traucējošo jonu un jonu spēka ietekme uz antimona sorbciju

Iekšējās vai ārējās sfēras kompleksu veidošanos sorbcijas procesā var izskaidrot ar jonu spēka palīdzību. Iegūtie rezultāti liecina, ka, pieaugot jonu spēkam no 0,001 M NaNO₃ līdz 0,1 M NaNO₃, gan antimona (III), gan antimona (V) sorbcijas kapacitāte pieaug (3.11. un 3.12. attēls). Sorbcija, kuru neietekmē jonu spēka izmaiņas, vai arī notiek sorbcijas kapacitātes paaugstināšanās, ir makroskopisks pierādījums tam, ka notiek iekšējās sfēras kompleksu veidošanās. Iekšējās sfēras kompleksi ir noturīgāki par ārējās sfēras kompleksiem [34].



3.11. att. Sb (III) sorbcija uz modificētas Gāgu purva kūdras atkarībā no jonu spēka (Sb (III) sākuma koncentrācija 200 mg/L)

Gan antimona (III), gan antimona (V) sorbcijas procesā veidojas iekšējās sfēras kompleksi, jo palielinoties jonu spēkam, sorbcijas kapacitāte palielinās, tas ir pretēji citā pētījumā iegūtajiem datiem, kur sorbcijai tika izmantots kaolinīts [34].



3.12. att. Sb (V) sorbcija uz modificētas Gāgu purva kūdras atkarībā no jonu spēka (Sb (V) sākuma koncentrācija 200 mg/L)

Antimona (V) sorbcija no atkarībā no jonu spēka ir līdzīga arsēnam, kura sorbcijas kapacitāte uz silīcija un dzelzs oksīdu maisījuma palielinās pieaugot jonu spēkam. Tas tiek skaidrots ar to, ka sorbējot anjonus, sorbenta virsma kļūst negatīvi lādēta, savukārt, palielinoties Na⁺ jonu daudzumam, tas tiek kompensēts, un tiek izmantots vairāk sorbcijas vietu. Arsēna sorbcijas laikā veidojas stabili iekšējās sfēras kompleksi Fe-O-As [44]. Tā kā arsēna ķīmiskās īpašības ir ļoti līdzīgas antimona ķīmiskajām īpašībām, tad var pieņemt, ka antimona (V) sorbcijas procesā veidojas Fe-O-Sb iekšējās sfēras kompleksi.

Antimona sorbcijas kapacitāti, toksiskumu un bioloģisko pieejamību vidē var ietekmēt ūdenī esošie joni. Lai raksturotu pētījumā izmantojamo sorbentu spējas sorbēt antimona savienojumus dabiskos apstākļos, svarīgi veikt sorbcijas pētījumus dažādu citu jonu klātbūtnē. Lai noskaidrotu anjonu ietekmi uz sorbcijas procesu tika izmantoti hlorīdu, nitrātu, karbonātu, tartrātu, sulfātu, silikātu, oksalātu un fosfātu joni, iegūtie rezultāti liecina, ka visi izmantotie anjoni samazina antimona (V) sorbcijas kapacitāti uz modificētas Gāgu purva kūdras sorbenta (3.13. attēls). Vislielāko ietekmi uz antimona (V) sorbcijas procesu atstāj fosfāti, taču hlorīdu un nitrātu klātbūtne sorbcijas kapacitāti ietekmē mazāk.

Lai uzskatāmi varētu salīdzināt iegūtos rezultātus, ņemot vērā antimona koncentrāciju sākotnējā šķīdumā, sorbenta iesvaru un sorbcijas eksperimentā izmantoto šķīduma tilpumu, tika aprēķināta maksimālā iespējamā sorbcija. Savukārt, izmantojot maksimālo iespējamo un reāli

iegūto sorbciju, tika aprēķināta, kāda ir sorbētā antimona masas daļa procentos (3.2. vienādojums).

$$W_q = \frac{q_e \cdot 100\%}{c_0 \cdot V/m} \quad (3.2)$$

kur, q_e – eksperimentā iegūtā sorbcija (pēc vienādojuma 3.1), mg/g;

c_0 – sākuma masas koncentrācija mg/L;

m – sorbenta iesvars, g;

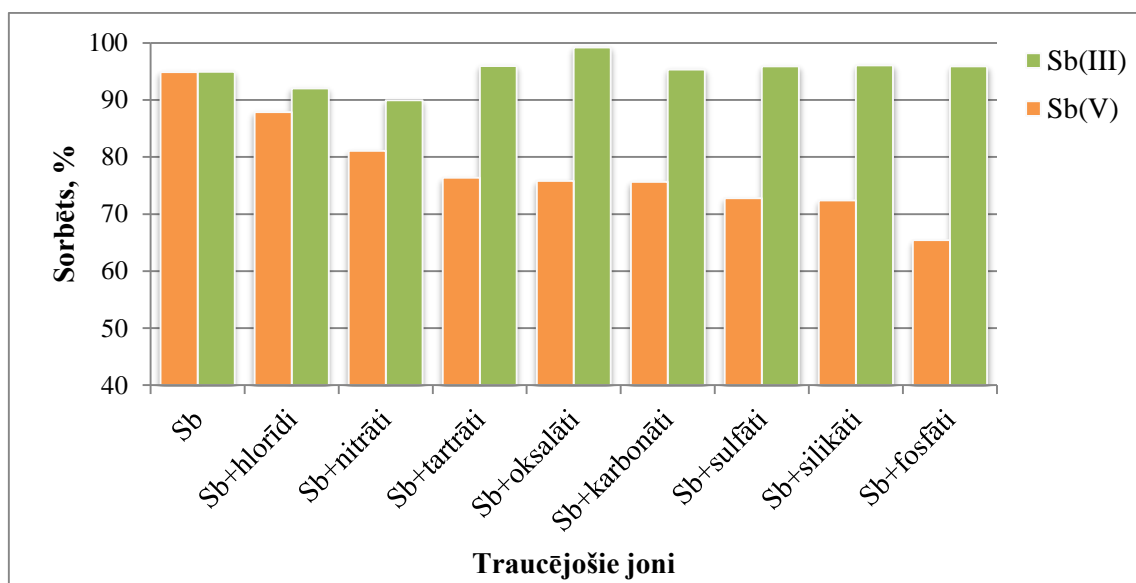
V – šķīduma tilpums, L.

Aprēķinu piemērs, izmantojot modificētu Gāgu purva kūdru, iesvars ir 0,5000 g, tilpums 40 mL, Sb (III) sākuma koncentrācija ir 365 mg/L un eksperimentā iegūtā sorbcija ir 27,7 mg/g:

$$w_q = \frac{27,7 \text{ (mg/g)} \cdot 100\%}{365 \text{ (mg/L)} \cdot 0,04\text{L}/0,5000\text{g}} = 94,9\%$$

Ja Sb (V) sākuma koncentrācija ir 400 mg/L, tad antimona (V) sorbcijas kapacitāte sasniedz 95 % no teorētiski iespējamās, savukārt, hlorīdu un nitrātu klātbūtnē tā samazinās līdz 88 % un 81 % attiecīgi, bet fosfātu klātbūtnē tā nedaudz pārsniedz 65 % no teorētiski iespējamās sorbcijas kapacitātes. Literatūrā minēts, ka, sorbcijai izmantojot Harro upes smiltis, traucējošo jonu klātbūtnē antimona sorbcijas kapacitāte ir tikai 17 % no maksimālās sorbcijas kapacitātes [43].

Antimona (III) sorbciju citu jonu klātbūtnē ietekmē nebūtiski. Ir novērota sorbcijas kapacitātes paaugstināšanās oksalātu un tartrātu klātbūtnē, kas liecina par Sb (III) kompleksu veidošanos.

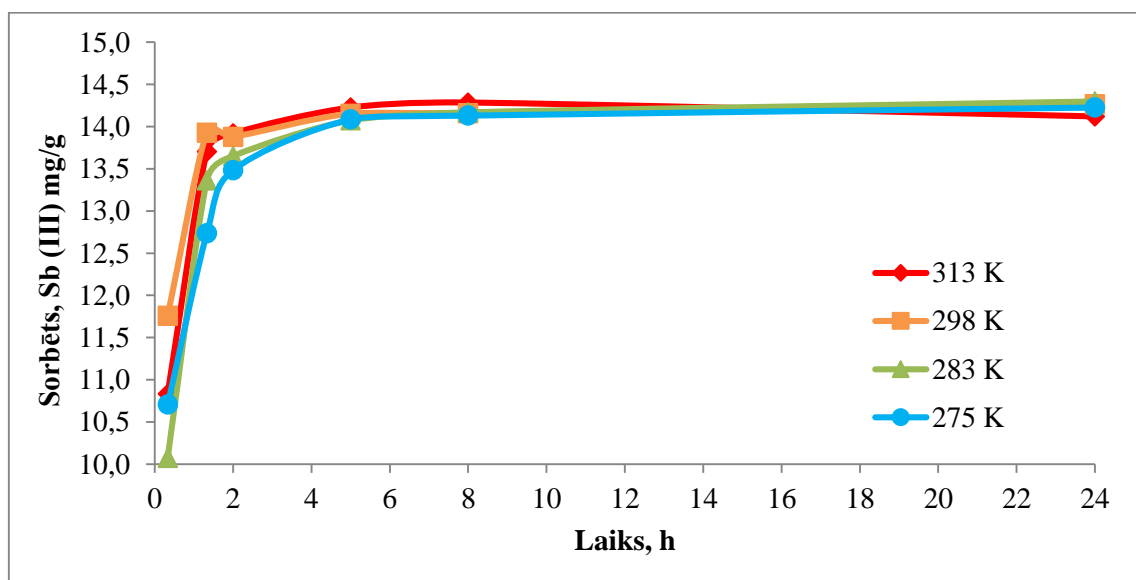


3.13. att. Traucējošo jonu ietekme uz Sb (V) un Sb (III) sorbciju (Sb sākuma koncentrācija – 400 mg/L, sorbcijas laiks 24h)

Antimona (V) sorbcijas rezultāti traucējošo jonu klātbūtnē sakrīt ar literatūras datiem, piemēram, ja antimona sorbcijai izmantojot bentonītu, novērots, ka anjoni, kuru lādiņš ir -1, sorbcijas kapacitāti neietekmē, vai arī to ietekme ir niecīga, savukārt anjonu, kuru lādiņš ir -2 vai -3 ietekme ir izteiktāka. Sorbcijas kapacitāte samazinās, jo šiem joniem ir lielāka tieksme saistīties ar sorbenta virsmu salīdzinājumā ar $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, samazinot brīvo sorbcijas vietu skaitu uz sorbenta virsmas [56]. Ar tartrātiem iespējama antimona kompleksu veidošanās [43].

3.4. Antimona sorbcijas kinētika

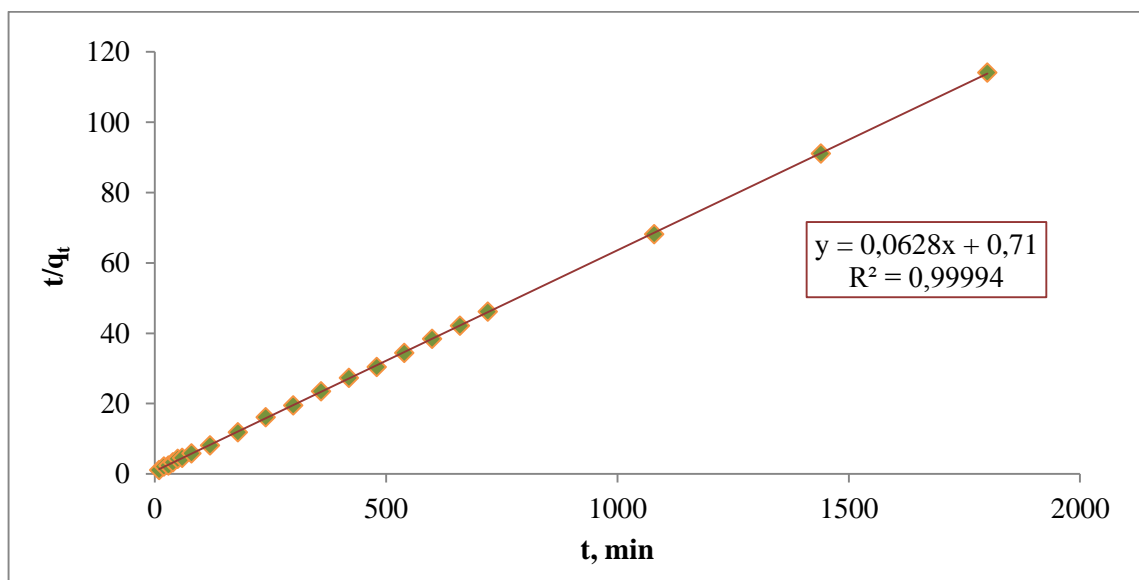
Sorbcijas kinētika dod ne tikai nozīmīgu informāciju par to, cik ātri notiek process jeb kad tiek sasniegts sorbcijas maksimums, bet arī šie dati dod nozīmīgu informāciju par sorbcijas procesa mehānismu. Sorbcijas kinētikas eksperimentiem tika izvēlēts modificētas Gāgu purva kūdras sorbents. Iegūtie rezultāti (3.14. attēls) parāda, ka antimona (III) sorbcija strauji pieaug 6 stundu laikā, pēc tam tā ir sasniegusi sorbcijas līdzsvaru (14,3 mg/g), ja antimona sākuma koncentrācija ir 200 mg/L.



3.14. att. Sb (III) sorbcijas kinētika uz modificētas Gāgu purva kūdras sorbenta (Sb (III) sākuma masas koncentrācija – 200 mg/L)

Lai labāk varētu izprast sorbcijas mehānismus, tiek pielietoti sorbcijas kinētikas modeļi. Biežāk lietotie kinētikas modeļi ir Lagergena jeb pseido-pirmās pakāpes kinētikas modelis un pseido-otrās pakāpes kinētikas modelis. Pseido-pirmās pakāpes modelis raksturo, galvenokārt

masas pārneši, savukārt, pseido-otrās pakāpes modelī tiek ņemts vērā arī sorbcijas ķīmiskais raksturs, piemēram, elektronu apmaiņa un ķīmisko saišu veidošanās.



3.15. att. Sb (V) sorbcijas kinētikas atbilstība pseido-otrās pakāpes kinētikas modelim (mod. Gāgu purva kūdra, Sb sākuma koncentrācija 200 mg/L, temperatūra 298K)

Tika pārbaudīta iegūto eksperimentālo datu atbilstība pseido-pirmās un pseido-otrās pakāpes sorbcijas kinētikas modeļiem. Izvērtējot iegūtos datus tika secināts, ka gan Sb (III), gan Sb (V) sorbcija vairāk atbilst teorētiskajam pseido-otrās pakāpes kinētikas modelim, kas liecina par to, ka sorbcijas procesā nozīmīga ir ķīmisko saišu veidošanās un elektronu mijiedarbība. Sb (V) sorbcijas atbilstība pseido-otrās pakāpes modelim ir ar korelācijas koeficientu $r^2=0,99994$ (3.15. attēls). Izmantojot iegūtos taisnes vienādojumus dažādās sorbcijas temperatūrās ir iespējams aprēķināt sorbcijas sākuma ātrumu, kā arī sorbcijas ātruma konstantes no vienādojumiem 3.3 un 3.4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.3)$$

$$V_0 = k_{p2} q_e^2 \quad (3.4)$$

kur

q_e un q_t – adsorbcijas kapacitātes līdzsvarā un pēc noteikta laika (min), mg/g;

t – sorbcijas laiks, min;

k_{p2} – pseido-otrās pakāpes kinētikas modeļa konstante, g/mg·min;

V_0 – sākotnējais adsorbcijas ātrums (mg/g·min).

Aprēķina piemērs Sb (V) 298 K temperatūrā

Vienādojuma 3.3 $1/V_0$ atbilst taisnes vienādojuma brīvajam loceklim, savukārt $1/q_e$ atbilst taisnes slīpumam, no tā var aprēķināt, ka:

$$V_0 = \frac{1}{0,71} = 1,4 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$$

$$q_e = \frac{1}{0,0628} = 15,9 \text{ mg/g}$$

Pseido-otrās pakāpes konstanti aprēķina pēc vienādojuma 3.4.

$$k_{p2} = \frac{V_0}{q_e^2} = \frac{1,4 \text{ mg/g} \cdot \text{min}}{(15,9 \text{ mg/g})^2} = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$$

Iegūtie antimona (V) sorbcijas kinētikas dati liecina, ka sākotnējais sorbcijas ātrums 298 K temperatūrā ir 1,4 mg/g minūtē, taču tas samazinās palielinoties sorbcijas laikam. Sākotnējais sorbcijas ātrums ir atkarīgs no sākotnējās šķīduma koncentrācijas, molekulu mijiedarbības ātruma, brīvo sorbcijas vietu skaita un temperatūras. Antimona sorbcijas izpētē uz ķērpjiem un montmorilīnīta arī konstatēta atbilstība pseido-otrās pakāpes kinētikas modelim, taču kinētikas modeļa konstantes ir lielākas, kas liecina par to, ka maksimālā sorbcijas kapacitāte tiek sasniegtas ātrāk. Atšķirības nosaka arī tas, ka pētījumos tiek izmantota zemāka antimona koncentrācija ($\mu\text{g/L}$ robežās) [32, 37].

Antimona (III) kinētikas aprēķinu rezultāti apkopoti 3.5. tabulā.

3.5. tabula

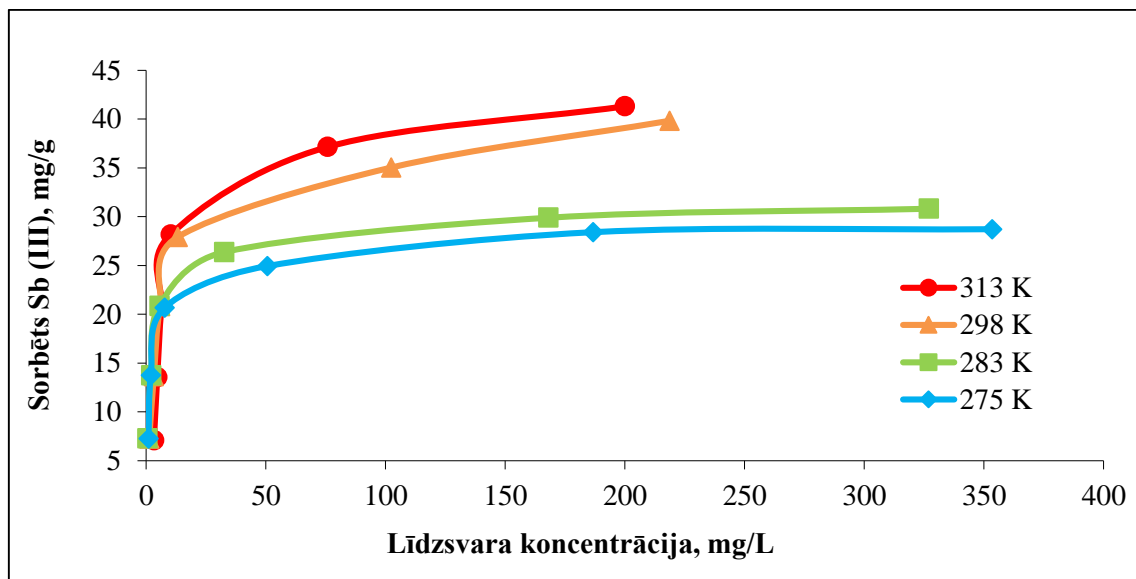
Sb(III) sorbcijas kinētikas raksturlielumi

T, K	V_0 , mg/g·min	k_{p2} , g/mg·min
275	125	$1,70 \cdot 10^{-4}$
283	128	$1,73 \cdot 10^{-4}$
298	244	$3,32 \cdot 10^{-4}$
313	556	$7,70 \cdot 10^{-4}$

Kinētikas modeļa konstante pieaug palielinoties temperatūrai. Pētot Sb (V) sorbcijas kinētiku uz manganīta, noteikts, ka tā atbilst pseido-otrās pakāpes kinētikas modelim un kinētikas modeļa konstante k_{p2} pieaug, palielinoties sorbcijas temperatūrai [57].

3.5. Antimona sorbcijas termodinamika

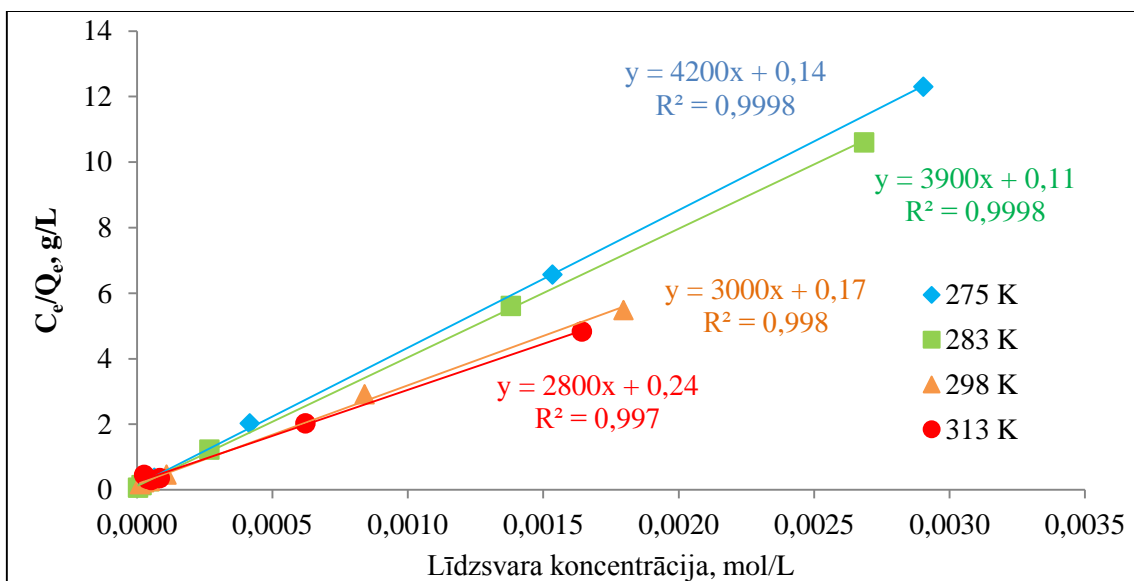
Antimona (III) un (V) sorbcijas termodinamika tika pētīta 275 K, 283 K, 298 K un 313 K temperatūrās, kā sorbents tika izmantota modificēta Gāgu purva kūdra, sorbenta/sorbāta attiecības netika mainītas. Sb (III) sorbcijas izoterms dažādās temperatūrās ir redzamas 3.9. attēlā. Ir skaidri izteikta sakarība, ka pieaugot temperatūrai, pieaug sorbcijas kapacitāte. Šāda tendence tika novērota arī Sb (V) termodinamikas pētījumos [58]



3.16. att. Sb(III) sorbcija uz modificētas Gāgu kūdras sorbenta atkarībā no temperatūras

Iegūtās sorbcijas izoterms atbilst Lengmīra modelim (3.16. attēls). Modeļa konstantes (K un q_m) noteiktas no linearizētā Lengmīra modeļa jeb attēlojot C_e/Q_e attiecību pret C_e , kur Q_e – adsorbētais antimona daudzums mg/g un C_e – līdzsvara masas koncentrācija, mg/L. Lai atvieglotu tālākos aprēķinus, masas koncentrācijas pārrēķinātas uz molārajām koncentrācijām. Izmantojot taisnes vienādojumus (3.17. attēls), noteica q_m un K , kur slīpums atbilst lielumam $\frac{1}{q_m}$, bet taisnes

vienādojuma brīvais loceklis atbilst lielumam $\frac{1}{K \cdot q_m}$.



3.17. att. Lengmīra izotermas lineārā forma Sb (III) sorbcijai uz modificētas Gāgu kūdras sorbenta

Iegūtos lielumus tālāk izmantoja termodinamisko parametru aprēķināšanai. Brīvā Gibbsa enerģija (ΔG°), standartentropija (ΔS°) un standartentalpija (ΔH°) tika aprēķinātas, izmantojot vienādojumus (3.5, 3.6 un 3.7).

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (3.5)$$

$$\ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.6)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}, \quad (3.7)$$

kur R – universālā gāzu konstante, 8,314 J/mol·K;

T – temperatūra, K;

K – Lengmīra izotermas konstante L/mol.

Aprēķinātās Lengmīra modeļa konstantes un noteiktie termodinamikas parametri apkopoti 3.6. tabulā

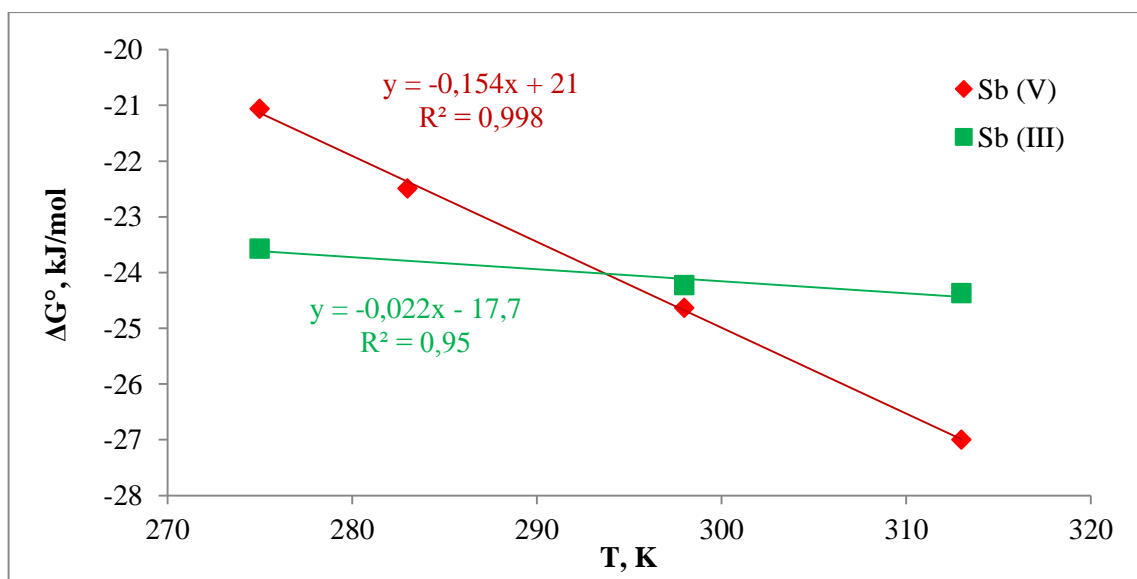
Aprēķinātās Lengmīra sorbcijas modeļa konstantes un termodinamiskie parametri

T (K)	Q _m (mol/g)		K (L/mol)		ΔG° (kJ/mol)		ΔH° (kJ/mol)		ΔS° (J/mol·K)	
	Sb (III)	Sb (V)	Sb (III)	Sb (V)	Sb (III)	Sb (V)	Sb (III)	Sb (V)	Sb (III)	Sb (V)
275	2,4·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻⁴	30000	10000	-23,6	-21,1	17,8	22,0	141	156
283	2,6·10 ⁻⁴	3,5·10 ⁻⁴	35455	14150	-24,6	-22,5				
298	3,3·10 ⁻⁴	3,7·10 ⁻⁴	17647	20769	-24,2	-24,6				
313	3,6·10 ⁻⁴	3,9·10 ⁻⁴	11667	32125	-24,4	-27,0				

Brīvā Gibbsa enerģija ir procesa spontanitātes kritērijs, ko nosaka konstantā temperatūrā. Process notiek spontāni, ja brīvās Gibbsa enerģijas vērtība ir negatīva. Antimona (V) gadījumā brīvās Gibbsa enerģijas vērtības samazinās, pieaugot temperatūrai (3.6. tabula, 3.18. attēls), tas nozīmē, ka pieaugot temperatūrai palielinās procesa spontanitāte, kas saistāma gan ar pieaugošo daļiņu kustības ātrumu šķīdumā, gan sorbenta virsmas izmaiņām (poru paplašināšanās, sorbcijas vietu skaita palielināšanās). Antimona (III) sorbcija arī notiek spontāni, taču, pieaugot temperatūrai, brīvās Gibbsa enerģijas izmaiņas ir nelielas.

Piemērs brīvās Gibbsa enerģijas aprēķināšanai pēc 3.5. vienādojuma (Sb (III); 298 K temperatūra):

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = -8,314(\text{J/mol} \cdot \text{K}) \cdot 298(\text{K}) \cdot \ln(17647) = -24,2 \text{ kJ/mol}$$



3.18. att. Gibbsa enerģijas atkarība no temperatūras, izmantojot modificētas Gāgu purva kūdras sorbentu

Standartentalpija norāda to, vai process ir eksotermisks vai endotermisks. Ja tās vērtība ir negatīva, tad process ir eksotermisks, taču ja standartentalpijas vērtība ir pozitīva, tad process ir endotermisks. Antimona (III) un (V) sorbcija uz modificētā Gāgu purva kūdras sorbenta notiek endotermiski. Piemērs standartentalpijas aprēķināšanai pēc 3.3 vienādojuma (Sb III):

$$\ln\left(\frac{30000}{11667}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{8,314}\left(\frac{1}{275} - \frac{1}{313}\right)$$

$$\Delta H^\circ = 17,8 \text{ kJ/mol}$$

Entropijas izmaiņa parāda visu reducēto siltumu summu, ko sistēma ir uzņēmusi līdzsvarotā procesā. Tā parāda, cik liela ir sorbenta tieksme saistīt Sb (V) un Sb (III) savienojumus. Pozitīva entropijas vērtība liecina par nesakārtotības pieaugumu, kas veicina sorbcijas patvaļīgu norisi [45]. Piemērs standartentropijas aprēķināšanai pēc 3.4 vienādojuma (Sb III):

$$\Delta S^\circ = \frac{17,8 \text{ (kJ/mol)} - (-24,2 \text{ (kJ/mol)})}{298\text{K}} = 141 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)}$$

Līdzīgi rezultāti iegūti antimona (III) un (V) sorbcijas izpētē uz diatomīta, rīsu sēnalām un ķērpjiem [32, 33, 36] – negatīva brīvā Gibbsa enerģija, un pozitīva standartentropija, kas liecina par to, ka process ir spontāns un endotermisks.

Temperatūras ietekmē var mainīties sorbenta poru izmēri un daļiņu kustības ātrums, kas, savukārt, palielina sorbcijas centru skaitu. Augstās temperatūrās iespējama dažu iekšējo molekulāro saišu pārraušana uz sorbenta virsmas, tādējādi palielinot sorbcijas centru skaitu. Temperatūras palielināšanās, var ietekmēt antimona jonu izmērus, kā arī tā saistīšanās tieksmi ar sorbenta virsmu, lādiņu un virsmas potenciālu, tāpat kā tas ir novērots arsēnam [48].

SECINĀJUMI

1. Ar dzelzs savienojumiem modificēti biomateriāli izmantojami antimona (III) un (V) sorbcijai, turklāt sorbcijas kapacitāte modificētiem materiāliem ir ievērojami augstāka nekā neapstrādātiem.
2. Antimona (III) savienojumu sorbcijas kapacitāti, galvenokārt, ietekmē mijiedarbība ar biomateriālu modificēšanai izmantotajiem dzelzs savienojumiem (iespējams pateicoties Sb-O-Fe saites veidošanās reakcijai), savukārt, Sb (V) sorbciju ietekmē arī sorbenta matrica.
3. Antimona (III) sorbcijas optimālais pH intervāls ir 5-7, bet Sb(V) – pH 2-6, kas skaidrojams ar antimona atrašanās formu šķīdumā un sorbenta virsmas īpašībām.
4. Pieaugot temperatūrai gan Sb (III), gan Sb (V) sorbcijas kapacitāte pieaug, taču Sb (III) sorbcija ir mazāk atkarīga no temperatūras.
5. Antimona (III) un (V) sorbcijas kinētika atbilst pseido-otrās pakāpes kinētikas modelim, kas liecina, ka sorbcijas procesā, atšķirībā fizikālās sorbcijas, dominē hemosorbcija.
6. Jonu spēka ietekme uz antimona savienojumu sorbciju norāda uz to, ka sorbcijas procesā veidojas stabili iekšējās sfēras kompleksi.
7. Antimona (III) sorbciju traucējošo jonu klātbūtne gandrīz neietekmē, savukārt, antimona (V) sorbcija samazinās, pieaugot jona lādiņam.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Sunder, S.; Chakravarty, J. Antimony toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2010**, *7*, 4267-4277.
2. Antimony – Sb. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/sb.htm> (skatīts 15.03.2014.).
3. Antimony. <http://www.webelements.com/antimony/> (skatīts 10.03.2014.).
4. Filella, M.; Belzile, N.; Chen, Y. W. Antimony in the environment: review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, **2007**, *59*, 265-285.
5. Hongzhe, S. *Biological chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*; Willey, 2011; 383.
6. Biver, M. Some kinetic aspects of the mobilization of antimony from natural sources. Ph. D. Thesis, Rupert Karls University, Heidelberg, 2011.
7. Barry, J.J.; Matos, G. R.; Menzie, W.D. U.S. Mineral dependence—statistical compilation of U.S. and world mineral production, consumption, and trade, 1990–2010, 2013. <http://pubs.usgs.gov/of/2013/1184/> (skatīts 12.01.2014).
8. He, M.; Wang, X.; Wu, F.; Fu, Z. Antimony pollution in China. *Sci. Total Environ.*, **2012**, *421-422*, 41–50.
9. Leuz, A. K. Redox reactions of antimony in the aquatic and terrestrial environment. Ph. D. Thesis, Swiss federal Institute of Technology, Zurich, 2006.
10. Martinez-Llado, X.; Pablo, J.; Gimenez, J.; Ayora, C., Marti, V.; Rovira, M. Sorption of antimony (V) onto synthetic goethite in carbonate medium. *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2008**, *26*, 289–300.
11. Wu, Z.; He, M.; Guo, X.; Zhou, R. Removal of antimony (III) and antimony (V) from drinking water by ferric chloride coagulation: Competing ion effect and the mechanism analysis. *Sep. Purif. Technol.*, **2010**, *76*, 184–190.
12. WHO. Antimony in Drinking-water http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf (skatīts 05.01.2014.).
13. Wilson, S.C.; Lockwood, P.V.; Ashley, M.P.; Tighe, M. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environ. Pollut.*, **2010**, *158*, 1169–1181.

14. Filella, M.; Williams, P. A.; Belzile, N. Antimony in the environment. Knowns and unknowns. *Environ. Chem.*, **2009**, *6*, 95-105.
15. Duester, L.; Schukat, A.; Pelzer, J.; Ecker, D.; Heil, C.; Schud, H.; Ternes, T.; Heninger, P. Antimony release from Manmade construction materials in Hydraulic engineering – A source of surface water contamination? *Book of abstracts*. International workshop on antimony in the environment. Jena, 21-24 August, **2011**, p16.
16. Australian Government, Department of the Environment. Antimony and compounds. <http://www.npi.gov.au/resource/antimony-and-compounds> (skatīts 17.01.2014).
17. Agency for Toxic Substances and Disease registry. *Toxicological profile for antimony and compounds*. **1992**. 160.
18. Ozaki, H.; Watanabe, I.; Kuno, K. As, Sb and Hg distribution and pollution sources in the roadside soil and dust around Kamikochi, Chubu Sangaku National Park, Japan. *Geochem. J.*, **2004**, *38*, 473 – 484.
19. International Agency for Research on Cancer. Agents Classified by the IARC Monographs <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsGroupOrder.pdf> (skatīts 04.05.2014.)
20. Sánchez-Martínez, M.; Pérez-Corona, T.; Cámara, C.; Madrid, Y. Migration of antimony from PET containers into regulated EU food simulants. *Food Chem.*, **2013**, *141*, 816–822.
21. Steinnes, E. Antimony deposition in Norway in time and space. *Book of abstracts*. International workshop on antimony in the environment. Jena, 21-24 August, **2011**, p23.
22. Nash, M.J.; Maskall, J.E.; Hill, S. Methodologies for determination of antimony in terrestrial environmental samples. *J. Environ. Monit.*, **2000**, *2*, 97-109.
23. Niedzielski, P.; Siepak, M. Analytical Methods for Determining Arsenic, Antimony and Selenium in Environmental Samples. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2003**, *12*, 653-667.
24. Waller, P.A.; Pickering, W. Determination of antimony (III) and (V) by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Talanta*, **1995**, *42*, 197-204.
25. Wagner, W.; Sander, S.; Henze, G. Trace analysis of antimony (III) and antimony (V) by adsorptive stripping voltammetry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, *354*, 11-15.
26. Toghil, K.E.; Lu, M.; Compton, R.G. Electroanalytical determination of antimony. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2011**, *6*, 3057 – 3076.
27. Ferreira, S.L.C.; Santos, W.N.L.; Santos, I.F.; Junior, M.M.S.; Silva, L.O.B.; Barbosa, U.A.; Santana, F.A.; Queiroz, A.F.S. Strategies of sample preparation for speciation analysis of

- inorganic antimony using hydride generation atomic spectrometry. *Microchem. J.*, **2014**, *114*, 22–31.
28. Lintschinger, J.; Koch, I.; Serves, S.; Feldmann, J.; Cullen, W.R. Determination of antimony species with high-performance liquid chromatography using element specific detection. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *359*, 484–491.
29. Miravet, R.; Hernandez-Nataren, E.; Sahuquillo, A.; Rubio, R.; Lopez-Sanchez, J.F. Speciation of antimony in environmental matrices by coupled techniques. *Trends Anal. Chem.*, **2010**, *29*, 28-39.
30. U. S. Department of the Interior Bureau of Reclamation. Antimony Fact Sheet <http://www.usbr.gov/pmts/water/publications/reportpdfs/Primer%20Files/08%20-%20Antimony.pdf> (skatīts 04.05.2014.).
31. Biswas, B. K.; Inoue, J.; Kawakita, H.; Ohto, K.; Inoue, K. Effective removal and recovery of antimony using metal-loaded saponified orange waste. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *172*, 721–728.
32. Uluozlu, O. D.; Sari, A.; Tuzen, M. Biosorption of antimony from aqueous solution by lichen (*Physcia tribacia*) biomass. *Chem. Eng. J.*, **2010**, *163*, 382–388.
33. Khalid, N.; Ahmad, S.; Toheed, A.; Ahmed, J. Potential of rice husks for antimony removal. *Appl. Radiat. Isot.*, **2000**, *52*, 31-38.
34. Xi, J.; He, M.; Lin, C. Adsorption of antimony(V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid. *Environ. Earth Sci.*, **2010**, *60*, 715–722.
35. Rakshit, S.; Sarkar, D.; Punamiya, P.; Datta, R. Antimony sorption at gibbsite–water interface. *Chemosphere*, **2011**, *84*, 480–483.
36. Sari, A.; Citak, D.; Tuzen, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from a aqueous solution using low-cost natural diatomite. *Chem. Eng. J.*, **2010**, *162*, 521–527.
37. Anjum, A.; Datta, M. Adsorptive removal of antimony (III) using modified montmorillonite: A study on sorption kinetics. *J. A. S. M. I.*, **2012**, *2*, 167-175.
38. Kolbe, F.; Weiss, H.; Morgenstern, P.; Wennrich, R.; Lorenz, W.; Schurk, K.; Stanjek, H.; Daus, B. Sorption of aqueous antimony and arsenic species onto akaganeite. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *357*, 460–465.
39. Mohan, D.; Pittman A.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *142*, 1-53.
40. Čakste J. *Fizikālā ķīmija*. Sorbcija.; Rīga: P. Stučkas Latvijas Valsts universitāte, 1984, 84.

41. Fiol, N.; Villaescus, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies *Environ. Chem. Lett.* **2009**, *7*, 79–84.
42. Cardenas-Peña, A.M.; Ibanez, J.G.; Vasquez-Medrano, R. Determination of the point of zero charge for electrocoagulation precipitates from an iron anode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, *7*, 6142 – 6153.
43. Hasany, S.M.; Chaudhary, M.H. Sorption potential of haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Appl. Radiat. Isot.* **1996**, *47*, 467 – 471.
44. Mahmood, T.; Din, S.U.; Naeem, A.; Mustafa, S.; Waseem, M.; Hamayun, M. Adsorption of arsenate from aqueous solution on binary mixed oxide of iron and silicon. *Chem. Eng. J.*, **2012**, *19*, 90–98.
45. Ho, Y.; Ofomaja, A.E. Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. *Process Biochem.*, **2005**, *40*, 3455-3461.
46. Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.; Zhang, Q.; Zhang, W.; Zhang, Q. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, **2009**, *10*, 716-724.
47. Ramesh, A.; Lee, D.J.; Wong, J.W.C. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low cost adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *291*, 588-592.
48. Partey, F.; Norman, D.; Ndur, S.; Nartey, R. Arsenic sorption onto laterite iron concentrations: Temperature effect. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *321*, 493-500.
49. Jankēvica, M. Antimona (V) sorbcijas izpēte uz sintētiskiem un modificētiem biomateriālu sorbentiem. **2013**. Kurša darbs, LU, Rīga.
50. Anirudhan, T.S.; Jalajamony, S. Cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the extraction of arsenic (V) from aqueous media. *J. Environ. Manage.*, **2010**, *91*, 2201-2207.
51. Ansone, L. Arsēna savienojumu sorbcijas izpēte uz sintētiskiem un modificētiem kūdras sorbentiem. Maģistra darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2011.
52. Heiri, O.; Lotter, A.F.; Lemcke, G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.*, **2001**, *25*, 101-110.
53. Jansons, E.; Meija, J. *Kļūdas kvantitatīvajās noteikšanās*; Rasa ABC; Rīga, 2002; 160.

54. Coates, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R.A. Ed.; John Wiley and Sons Ltd.: Chichester, 2000; pp 10815 – 10837.
55. Rodriguez-Lucena, P.; Lucena, J.; Hernandez-Apaolaza, L. Relationship between the structure of Fe-Lignosulfonate complexes determined by FTIR spectroscopy and their reduction by the leaf Fe reductase. *Proceedings*, International Plant Nutrition Colloquium XVI, California, USA, August 26-30, 2009.
56. Xi, J.; He, M.; Lin, C. Adsorption of antimony (III) and antimony (V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition. *Microchem. J.*, **2011**, *97*, 85–91.
57. Wang, X.; He, M.; Lin, C.; Gao, Y.; Zheng, L. Antimony (III) oxidation and antimony (V) adsorption reactions on synthetic manganite. *Chem. Erde*, **2012**, *72*, 41–47.
58. Jankēvica, M. Fizikālķīmisko parametru ietekme uz antimona (V) sorbciju, izmantojot sintētiskus un modificētus biomateriālu sorbentus. **2013**. Kursa darbs, LU, Rīga.

PATEICĪBAS

Vislielāko pateicību gribu izteikt darba vadītājam prof. Mārim Kļaviņam, darba konsultantiem prof. Andrim Actiņam (par palīdzību datu apstrādē un analīzē) un doktorantei Lindai Ansonei-Bērtiņai (par padomiem un atbalstu). Pateicību izsaku arī Konstantīnam Viliguram, Diānai Borovikovai un Vides kvalitātes monitoringa laboratorijas personālam.

Darbs tapis ar ESF projekta „Atbalsts maģistra studiju programmu īstenošanai Latvijas Universitātē” finansiālu atbalstu.

Maģistra darbs „Antimona (III, V) sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem” izstrādāts LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītājs profesors, Dr. habil. chem. Māris Kļaviņš: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents asoc. profesors, Dr.chem. Pēteris Mekšs: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Vija Gutāne
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)