

# UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

**Přírodovědecká fakulta**

Katedra fyzikální chemie



## **STUDIUM ODSTRANĚNÍ ANTIMONU Z VOD POMOCÍ NANOČÁSTIC NULAMOCNÉHO ŽELEZA**

Study of Antimony Removal Using Zero Valent Iron Nanoparticles

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Autor práce:

Nikola Kočovská

Vedoucí práce:

doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

Studijní program:

B 1407 Chemie

Studijní obor:

Aplikovaná chemie

Olomouc 2019

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a ostatní zdroje, které jsem k této práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Olomouci dne .....

.....

Nikola Kočovská

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu práce panu doc. RNDr. Robertovi Pruckovi, Ph.D. za jeho odborné vedení při vypracování této práce a za pomoc s vyřešením každého problému. Dále bych chtěla poděkovat také celé Katedře fyzikální chemie na Univerzitě Palackého, která mi umožnila studium aplikované chemie a byla mým zázemím po celou dobu studia. V neposlední řadě můj vděk patří paní laborantce Karle Slavičkové, která byla vždy ochotná a trpělivá při mé práci v laboratoři. Na závěr bych chtěla ještě poděkovat mé rodině, snoubenci a přátelům, kteří mi byli velkou oporou.

## Bibliografická identifikace

Autor	Nikola Kočovská
Název práce	Studium odstranění antimonu z vod pomocí nanočástic nulamocného železa
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2019
Abstrakt	<p>Předkládaná bakalářská práce měla za cíl prozkoumat odstranění antimonu ve formě Sb(III) a Sb(V) pomocí nanočástic nulamocného železa (nZVI). Teoretická část obsahuje kapitoly týkající se těžkých kovů, antimonu a metod jeho odstranění z životního prostředí spolu s vlastnostmi nulamocného železa a jeho využitím v sanačních technologiích. Experimentální část popisuje postup odstranění Sb(III) a Sb(V) z vody pomocí nZVI. Je analyzován vliv různých koncentrací přidaného nZVI na efektivitu odstranění těchto forem antimonu z vody. Velká část experimentální části je věnována zkoumáním vlivu některých anorganických iontů běžně se vyskytujících ve vodách (chloridy, dusičnany, sírany, uhličitany a fosforečnany) na efektivitu odstranění antimonu ve formě Sb(III) a Sb(V). Původní koncentrace obou forem antimonu byla <math>10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}</math> a zbytková koncentrace byla následně stanovována metodou atomové absorpční spektrometrie.</p>
Klíčová slova	antimon, nulamocné železo, nZVI, znečištění vod, těžké kovy, vliv anorganických iontů, chloridy, dusičnany, sírany, uhličitany, fosforečnany, sorpce
Počet stran	52
Jazyk	český

## Bibliographic Identification

Author	Nikola Kočovská
Title	Study of Antimony Removal Using Zero Valent Iron Nanoparticles
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.
The year of the presentation	2019
Abstract	<p>The aim of this bachelor thesis was to study removal of antimony species Sb(III) and Sb(V) using nano zero-valent iron (nZVI). Theoretical part comprises mainly chapters dealing with heavy metals, antimony and its removal techniques from the environment together with the properties of nano zero-valent iron and its use in remediation technologies. The experimental part describes the process of removal Sb(III) and Sb(V) from water using nZVI. The impact of different added nZVI concentrations on the efficiency of removing these forms of antimony from water is analyzed. Much of the experimental part deals with the investigation of the effect of inorganic ions commonly found in water (chlorides, nitrates, sulphates, carbonates and phosphates) on the efficiency of antimony removal in Sb(III) and Sb(V) forms. The original concentration of both forms of antimony was <math>10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}</math> and the residual concentration was subsequently determined by atomic absorption spectrometry.</p>
Keywords	antimony, zero valent iron, nZVI, water pollution, heavy metals, impact of inorganic ions, chlorides, nitrates, sulphates, carbonates, phosphates, sorption
Number of pages	52
Language	Czech

# Obsah

1	ÚVOD .....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	10
2.1	Těžké kovy a životní prostředí .....	10
2.1.1	Historie .....	10
2.1.2	Charakteristika a vlastnosti .....	10
2.1.3	Výskyt v přírodě.....	10
2.1.4	Zdroje těžkých kovů zapříčiněny lidskou činností .....	11
2.1.5	Metody odstranění těžkých kovů z životního prostředí .....	12
2.2	Antimon.....	14
2.2.1	Charakteristika a všeobecné vlastnosti .....	14
2.2.2	Výskyt v přírodě.....	14
2.2.3	Toxicita a zdravotní rizika .....	15
2.2.4	Využití.....	16
2.2.5	Obsah antimonu v různých sférách životního prostředí.....	17
2.2.6	Oxidační stupně sloučenin antimonu.....	18
2.2.7	Metody odstranění antimonu z vody.....	19
2.3	Adsorpce.....	20
2.3.1	Faktory ovlivňující adsorpci.....	20
2.3.2	Adsorpční rovnováha (adsorpce roztoků na pevných látkách) .....	21
2.3.3	Adsorpční izotermy .....	22
2.3.4	Klasifikace adsorpčních izoterem .....	25
2.4	Sorbenty na bázi železa .....	27
2.4.1	Nanočástice nulamocného železa (nZVI).....	27
2.5	Interakce antimonu s nZVI .....	30
2.6	Vliv ostatních iontů na odstranění antimonu pomocí nZVI .....	31
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	32
3.1	Chemikálie a přístrojové vybavení .....	32
3.1.1	Použité chemikálie .....	32
3.1.2	Přístroje .....	32
3.2	Pracovní postup.....	32
3.2.1	Příprava vzorků .....	32
3.2.2	Příprava kalibračních standardů pro AAS .....	33
3.2.3	Stanovení koncentrace Sb metodou AAS .....	33
3.3	Výsledky a diskuze .....	34
3.3.1	Vliv koncentrace nZVI na odstranění Sb u Sb(III) a Sb(V).....	34

3.3.2	Vliv iontů vyskytujících se ve vodách na odstranění Sb.....	36
4	ZÁVĚR .....	46
5	SUMMARY.....	47
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	48

# 1 ÚVOD

Ideální stav, kdy bychom nepotřebovali vodu chránit před znečištěním, protože bychom žádné neprodukovali, asi nikdy nenastane. Musíme se proto pokoušet hledat nejvhodnější kompromis mezi intenzitou využití krajiny a mírou produkovaného znečištění a především se starat o účinnou eliminaci vyprodukované zátěže.<sup>1</sup> V minulosti se bralo jako samozřejmost, se kterou bylo nutné počítat, že výrobním procesům, nejen chemickým, je nutné obětovat čistotu vody. Cílem tedy bylo vyrábět, a to i za cenu obětí na životním prostředí.

V současné době se sledování kvality vod věnuje daleko větší pozornost, než tomu bylo kdysi a svůj podíl na zlepšení má i postupná modernizace čistících technologií a taktéž i výrobních procesů. Avšak i přesto je v určitých případech výhodnější výrobu zrušit a produkt nakupovat v regionech, kde jsou nároky na ochranu vod nižší než v Evropské unii, nebo v regionech, kde protékají velké řeky, v nichž se chemické odpady snadno zředí, nebo v regionech na mořském břehu, kde se zatím zdá, že absorpční kapacita oceánu v příjmu odpadních látek je téměř nekonečná. I přes to, že na Zemi je vody přibližně 1,34 miliard km<sup>3</sup>, není to však pravda. I absorpční kapacita oceánů je omezená a přímořské státy trvale zvyšují nároky na čistotu moří a oceánů.<sup>2,3</sup>

Pojem „nový“ environmentální polutant označuje antropogenní kontaminanty, které jsou uvolňovány do životního prostředí řádově desítky let, nicméně o jejich osud a působení na přírodu se lidé začali zajímat relativně nedávno. Jedním z nejběžnějších znečišťovatelů vody jsou tzv. perzistentní organické polutanty (POP). Do této skupiny patří již řadu let nechvalně známý insekticid DDT (dichlordifenyltrichlorethan), dále např. polychlorované bifenyly (PCB), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH) a také celá řada organických pesticidů. V posledních letech se k novým polutantům přidaly polybromované retardátory hoření (BFR), přípravky pro osobní hygienu, detergenty a také léčiva.<sup>4</sup> Další skupinou látek, které se do vody dostávají a znečišťují ji, jsou látky anorganické a to díky přírodním procesům stejně jako procesům antropologickým. Jednou z nejzákladnějších látek je dusík, který se ve vodě vyskytuje v mnoha podobách. Fosfor je jednou z dalších znečišťujících látek, který se do vody dostává hnojením půdy, průmyslem a taky domácnostmi.<sup>5</sup>

Mezi vodní polutanty se také řadí těžké kovy, které patří k nejdéle známým toxickým látkám pro životní prostředí. V malých dávkách se těžké kovy v životním prostředí vyskytují přirozeně. Přítomnost vyšších koncentrací těchto kovů je většinou zapříčiněna lidskou činností, což je spjato s pokrokem v průmyslu i zemědělství, s větší produkcí odpadů, se zvyšováním životní úrovně a používáním chemických přípravků. Nesmíme



opomenout ani automobilovou dopravu či hojně používání pigmentů a barviv. Těmi nejnebezpečnějšími kovy z této skupiny jsou olovo, rtuť, kadmium, arsen, selen a v neposlední řadě antimon.<sup>6</sup>

Ještě na počátku 90. let 20. století bylo možné antimon považovat za málo studovaný analyt. Za posledních několik let však zájem o antimon značně narostl, což lze přičíst faktu, že byl zařazen do seznamu mezi prioritní polutanty.<sup>7</sup> Výrazně na sebe upozornil v polovině devadesátých let v souvislosti se syndromem náhlého úmrtí novorozenců.<sup>8</sup> Pro stanovení antimonu je možné použít různé analytické metody, ze kterých k nejpoužívanějším patří techniky atomové absorpční spektrometrie (AAS), technika generování hydridů (HG-AAS) a technika elektrotermické atomizace (ETA-AAS). Je to především kvůli jejich analytické specifitě, citlivosti, přesnosti a rychlosti.<sup>9</sup>

Díky tomu, že v posledních letech vzrostl zájem o antimon a byl zařazen mezi prioritní polutanty, vzrostl také zájem o to, jak antimon z vody odstranit.<sup>7</sup> Jedny z nejvýznamnějších metod se v poslední době stávají reakce, ve kterých hraje roli železo. Jde hlavně o sorpci a následnou redukci do stavu, ve kterém je antimon méně toxický. Při sorpci může být antimon zabudován do struktury sorbentu, adsorbován na povrchu nebo může docházet k jeho spolusrážení. Tyto metody jsou běžné v různých odvětvích průmyslu a jejich použití vzrůstá jak pro čištění podzemních vod, tak i kontaminované půdy.<sup>10</sup> Při dekontaminaci v podzemních vodách je velmi efektivní nulamocné železo (nanoscale zero-valent iron – nZVI). Odstraňuje mnoho kontaminantů, jako např. organohalogenové pesticidy, dusičnany a těžké kovy. Nanoželezo se vyznačuje typickou core – shell strukturou. Jádro tvoří zejména elementární železo, které poskytuje elektrony při reakci s polutanty životního prostředí. Obal převážně tvoří oxidy, nebo hydroxidy železa. Komerčně je nanoželezo dostupné ve formě vodné suspenze, suspenze v minerálním oleji, nebo jako prášek.<sup>11</sup>

Cílem této bakalářské práce bylo prozkoumat proces odstranění antimonu v oxidačních stavech Sb(III) a Sb(V) z vod pomocí nanočástic nulamocného železa (nZVI). Součástí předkládané práce jsou také výsledky sledování vlivu některých iontů, které se běžně ve vodách vyskytují, jsou to ionty chloridové, uhličitanové, dusičnanové, síranové a fosforečnanové. Uvedené ionty byly použity v různých koncentracích a zbytková koncentrace antimonu ve vzorcích byla následně stanovena metodou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (FA-AAS).

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Těžké kovy a životní prostředí

Těžké kovy provázejí lidstvo zřejmě po celou dobu jeho existence, avšak výrazný zájem o tyto kovy a jejich chování v životním prostředí vzrostl hlavně díky jejich rozsáhlému průmyslovému využití. Z toho také vyplývá neúměrné zatěžování životního prostředí stále se zvyšujícím množstvím produkovaných odpadů, které často obsahují tento typ znečišťujících látek v nadlimitním množství.<sup>6</sup>

#### 2.1.1 Historie

Existují záznamy o použití olova z doby okolo 2000 let př. n. l., tento kov byl hojně používán i v době antiky. Ve starém Egyptě byl využíván např. arsen jako aditivum do barev. Velmi dlouho je známé i škodlivé působení některých kovů na člověka a ostatní organismy, některé sloučeniny olova, antimonu a mědi označuje jako jedy už Ebersův papyrus (cca 1500 let př. n. l.), jeden z nejstarších existujících souborů lékařských záznamů. Naopak řada kovů byla objevena mnohem později. Příkladem může být kadmium, které bylo poprvé získáno až v roce 1817 ze zinkové rudy, ve které se vždy vyskytuje jako doprovodný prvek. Lze proto předpokládat, že kovy patří k nejdéle známým toxickým látkám vůbec.<sup>6</sup>

#### 2.1.2 Charakteristika a vlastnosti

Těžké kovy jsou chemické prvky, mezi které patří zejména přechodné kovy, některé polokovy, lanthanoidy a aktinoidy (jsou to především měď, zinek, olovo, rtuť, kadmium, chrom, nikl, mangan a železo, z polokovů pak selen, arsen a antimon). Termínem těžké kovy se označují takové kovy, které jsou nebezpečné pro životní prostředí i lidský organismus. Některé z těchto kovů však lidský organismus v nízkých dávkách potřebuje pro své fungování. Tyto prvky se nazývají kovy esenciální. K nim patří např. zinek, chrom či železo. Další skupinu tvoří kovy toxické, které při překročení určité koncentrace působí škodlivě ať už na člověka nebo ostatní biotické složky prostředí. Existuje mnoho různých definic, některé vyčleňují těžké kovy podle hustoty, jiné podle protonového čísla nebo atomové hmotnosti či podle toxicity. Jejich specifická hmotnost je vyšší než  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  (např. Cd, Hg, Pb).<sup>6,12,13</sup>

#### 2.1.3 Výskyt v přírodě

Těžké kovy se přirozeně vyskytují v různých formách, a to v elementární (ryzí) formě, ve formě sloučenin nebo v komplexu s organickými či anorganickými ligandy. Mohou také přecházet z jedné formy do druhé, v přírodě však nadále přetrvávají,

nedochází u nich k degradaci, jako je tomu u látek organických, proto je třeba počítat s jejich postupnou akumulací v životním prostředí. V určitých nízkých koncentracích jsou přirozenou součástí zemské kůry. Sloučeniny kovů se mohou vyskytovat ve všech skupenstvích (pevném, kapalném, plynném) a mohou tvořit i aerosoly.<sup>6,12</sup> V životním prostředí se kovy pohybují v geochemických a biologických cyklech. Mají schopnost putovat atmosférou na velké vzdálenosti, proto je můžeme nalézt i tisíce kilometrů daleko od jejich původního zdroje. Prostřednictvím biologických cyklů přecházejí do živých částí ekosystémů a do organismů. Migrační cykly kovů mohou být přirozené (přírodní) nebo mohou mít antropogenní původ.<sup>6</sup>

#### 2.1.4 Zdroje těžkých kovů zapříčiněny lidskou činností

Zdrojů existuje mnoho vzhledem k mnohostrannému využití nejrůznějších sloučenin těžkých kovů. Jedná se především o různá odvětví průmyslu i zemědělství, která mohou být jak lokálními, tak i celoplošnými zdroji těchto kovů. Přehled nejdůležitějších zdrojů kontaminace těmito kovy, které se nejčastěji vyskytují v životním prostředí, je uveden v tabulce.<sup>6</sup>

**Tabulka 1:** Nejdůležitější zdroje kontaminace životního prostředí těžkými kovy.<sup>6</sup>

<b>Těžký kov</b>	<b>Zdroje kontaminace</b>
<b>Olovo</b>	úpravny rud, hutě, rafinerie, chemický průmysl, akumulátory, pigmenty do barev, zemědělství, automobilový provoz, spalování fosilních paliv
<b>Arsen</b>	zpracování rud, aditiva do skla, zemědělství, kouření, veterinární léčiva, ochranné prostředky na dřevo
<b>Selen</b>	zpracování rud, komunální odpady, spalování fosilních paliv, povrchové úpravy kovů, polovodiče
<b>Měď</b>	elektrotechnický materiál, slitiny, komunální odpad, chemický průmysl, zemědělství, měděné dráty a plechy
<b>Zinek</b>	galvanizace, pigmenty do barev a keramických glazur, slitiny, zemědělství, kouření, komunální odpad
<b>Kadmium</b>	doprovodný kov v zinkových a olověných rudách, zemědělství, pigmenty pro barvy a plasty, baterie, spalování fosilních paliv, kouření
<b>Rtuť</b>	zpracování rud, zemědělství, elektrochemie, katalytické procesy, baterie, lékařství, spalování fosilních paliv
<b>Chrom</b>	chemický průmysl, pigmenty do barev, ochranné prostředky na dřevo, zpracování kůže, výroba cementu, pokovování slitin
<b>Nikl</b>	úpravny rud, hutě, rafinerie, baterie, pokovování, slitiny, kosmetické přípravky

### **2.1.5 Metody odstranění těžkých kovů z životního prostředí**

V průběhu posledních let dochází k čím dál většímu využívání těžkých kovů v různých průmyslových odvětvích. Vzhledem k jejich toxicitě je proto nezbytné tyto kovy z životního prostředí eliminovat nebo alespoň snížit jejich koncentraci.<sup>14</sup> K tomuto účelu slouží poměrně mnoho metod. Jedny z neúčinnějších a nejvíce používaných jsou například adsorpce, membránová separace, srážecí metody, elektrochemické metody, iontová výměna a další. Každá metoda je vhodná pro určitý typ aplikace.<sup>15,16</sup>

#### **Adsorpce**

Adsorpce je efektivní metodou odstranění těžkých kovů z průmyslových odpadních vod. Adsorpční proces nabízí výhody účinné regenerace adsorbentů desorpcí, minimální produkce kalu, jednoduchosti provozu a navíc je tato metoda relativně nízkonákladová. Adsorpční účinek závisí na podmínkách sorpčního prostředí a těmto podmínkám musí být přizpůsobeny i vlastnosti použitého materiálu jakožto sorbentu. Z velkého množství testovaných sorbentů se jako vhodné jeví materiály na přírodní bázi. Jde například o oxidy kovů (Fe, Al, Mn, Si), aktivní uhlí, jíly, rašelinu, zeolity a dokonce i odpady ze zpracování kovů (strusky a popílký). Dále mohou být použity i biopolymery získávané z odpadní živočišné i rostlinné biomasy, konkrétně huminové látky, chitin-chitosan a polysacharidy.<sup>14,15,17</sup>

#### **Membránová separace**

Technika membránové separace je poměrně nová technologie úpravy vody a stále se vyvíjí. Tato metoda je založena na selektivním transportu jedné složky roztoku přes polopropustnou membránu vlivem různých vlastností dělených látek. Podle těchto kritérií potom přizpůsobujeme typ membrány (např. iontově selektivní, pórovitá nebo neporézní). Membránové filtrační procesy jsou rozděleny do čtyř kategorií: mikrofiltrace (MF), ultrafiltrace (UF), nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO). Výhody tohoto procesu jsou nižší tvorba pevných odpadů, minimální spotřeba chemikálií a malý požadavek pracovního prostoru. Ačkoliv je tato metoda velice šetrná, má také své nevýhody, kterými jsou například vysoké náklady na počáteční investice, údržbu a provoz. Také díky tomu, že na membránu působí řada dějů proti transportu (např. hromadění a koncentrace zachycované látky na membráně, což vede ke vzniku koncentračního gradientu proti směru separace), je nutno použít mnohem více energie a ne vždy je tato technologie dostatečně efektivní.<sup>14,15,18</sup>

#### **Srážecí metody**

Tato nejčastější metoda odstraňování těžkých kovů z vody využívá nerozpustnosti některých kovových solí ve vodě. Je založena na disociaci rozpustných iontových kovových sloučenin ve vodném prostředí a jejich přeměně na sloučeniny méně rozpustné.

Jedná se o velmi jednoduchou a z hlediska nákladů efektivní metodu, avšak faktory jako jsou nízká hodnota pH a přítomnost jiných iontů ovlivňují účinnost procesu. Jako srážecí činidla se používají látky, které jsou dobře dostupné, popřípadě jsou využívány i vedlejší produkty jiných technologií. Je to především hydroxid vápenatý, používaný k vysrážení hydroxidů a uhličitan, popřípadě soda, pokud má uhličitan kovu ve vodě nižší rozpustnost než jeho hydroxid. Mohou se také využívat různé sulfidy, ke kterým mají kovy vysokou afinitu a je tedy možno srážet kovy i z prostředí, ve kterém jsou přítomné komplexotvorné látky. Dále pak fosforečnany nebo organické látky (např. dialkyldithiokarbanáty).<sup>14,18</sup>

### **Elektrochemické metody**

Elektrochemické metody využívají především funkce koagulace, flokulace, flotace, oxidace a mikroelektrolýzy. Při čištění odpadních vod se často současně provádí proces elektrické koagulace, flokulace, flotace a elektrooxidace. Elektrokoagulace je založena na elektrolytické oxidaci anodových materiálů a generování koagulantu in-situ (na původním místě). I přes to, že se tato technologie ukázala jako velice účinná pro odstranění těžkých kovů z vody (účinnost 96 – 100 %), je potřeba provést další studie této techniky, aby bylo možné zhodnotit ekonomický aspekt procesu.<sup>15,16</sup> Další důležitou elektrochemickou metodou je elektroextrakce (angl. electrowinning). Tuto techniku můžeme označit také jako elektroforézu kovů z jejich rud, které byly uvedeny do roztoků nebo zkapalněny. Elektrický proud prochází z inertních anod elektrolytem s rozpuštěným kovem ke katodě, na které se daný kov vylučuje. Na anodě obvykle dochází k vyloučení plynu – ve většině případů kyslíku. Tato metoda je velmi rozšířena v oblasti hutního průmyslu a těžby, kde se používá při vyplavování solí z důlní drenáže. Využívá se přitom k získání Ag, Au, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Sn a Zn. Bohužel se některé kovy, například astat nebo nikl, nevylučují na katodě, ale zůstávají v elektrolytu. Navíc může v některých případech dojít ke zpětnému rozpuštění. Nevýhodou procesu je také koroze, která vyžaduje častou výměnu elektrod.<sup>14,18</sup>

### **Iontová výměna**

Mechanismus výměny iontů je podobný adsorpci. Rozdíl je však v tom, že adsorpce je proces fyzikální, kdežto iontová výměna je proces chemický. Iontoměniče neboli ionexy jsou látky schopné vyměňovat ionty mezi ionexovou fází a roztoky elektrolytů na základě disociace. Jsou to makromolekulární látky, ve kterých jsou pevně zabudovány funkční skupiny – ty disociací poskytují fixované ionty. Interakce probíhá tak, že konec makromolekuly ionexu s disociovanou funkční skupinou přitahuje z prostředí určitý ion a nahradí ho svým iontem příslušného náboje. Jako ionexy používáme organické molekuly na bázi kopolymerů styrenu, kyseliny akrylové a polyethylenaminů, tedy syntetických organických pryskyřic. Tato technologie je účinná i v nízkých koncentracích iontů a

disponuje velkou objemovou kapacitou. Bohužel je však relativně nákladná, iontově neselektivní, velmi citlivá na hodnotu pH roztoku a navíc je při vysokých koncentracích iontů neúčinná.<sup>14,15,16,18</sup>

## 2.2 Antimon

V minulosti byl dopad antimonu na životní prostředí výrazně podceňovaný, ale environmentální obavy z něj výrazně vzrostly, protože průmyslové emise mají za následek jeho zvyšující se koncentraci v životním prostředí.<sup>19</sup> Tam se dostává jednak z přírodních zdrojů (vulkanická činnost, zvětrávání hornin), ale zejména z antropogenních činností (spalování fosilních paliv, těžba uhlí a nerostných surovin, výroba olova, mědi, skla, keramiky, barviv, ohňostrojů, polovodičů aj.).<sup>7</sup>

### 2.2.1 Charakteristika a všeobecné vlastnosti

Antimon je stříbrolesklý kovový až polokovový prvek s nádechem modré barvy, který je však vzhledem ke svým vlastnostem a toxicitě často zařazován mezi těžké kovy.<sup>19</sup> V životním prostředí se řadí mezi kumulativní prvky.<sup>20</sup> Jeho latinský název je stibium (chemická značka prvku je Sb) a nachází se v 15. (V. A) skupině periodické soustavy prvků společně s dusíkem, fosforem, arsenem a bismutem.<sup>21</sup> Může se vyskytovat ve formě anorganických i organických sloučenin. V anorganických sloučeninách může mít oxidační stupně -III, 0, +III, +IV a +V (viz níže: Sloučeniny antimonu a jeho oxidační stupně), v organických sloučeninách to můžou být především metylované a fenylované formy.<sup>9,19</sup> Antimon má elektronovou konfiguraci [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>3</sup>, která poukazuje na stabilitu oxidačních stavů Sb(III) a Sb(V).<sup>22</sup>

Existuje několik alotropických modifikací tohoto prvku: šedý kovový antimon a nekovové formy žlutého a černého antimonu. Kovový antimon je na vzduchu za normálních podmínek stálý a při zvýšené teplotě reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu antimonitého Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Žlutý antimon můžeme získat zaváděním kyslíku do kapalného SbH<sub>3</sub> (stiban) při teplotě -90 °C, přičemž nad -80 °C černá a přechází na modifikaci černého antimonu, který při obyčejné teplotě se vzduchem oxiduje a může dokonce explodovat.<sup>19</sup>

### 2.2.2 Výskyt v přírodě

Antimon se v přírodě vyskytuje většinou spolu se sírou a arsenem.<sup>23</sup> Ložiska jeho nerostů jsou součástí běžných geologických ložisek rud (měděných, stříbrných a olověných) s převahou světových zásob na území Číny (4,3 milionů tun, 86 % celosvětové těžby).<sup>8,19</sup> Další naleziště rud antimonu se nachází v Mexiku, Bolívii, Jižní Africe, Rusku a dokonce i na Slovensku.<sup>24</sup> Můžeme ho najít také společně se zinkem, zlatem nebo bismutem.<sup>25</sup>

Nerosty, které se v přírodě vyskytují, jsou například antimonit (stibnit)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (který jako jediný našel využití v průmyslu), senarmontit  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (také nazývaný jako antimonový květ) či valentit (kde  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  krystalizuje v romboické soustavě).<sup>8,26,27</sup>



**Obrázek 1:** Sběratelský vzorek antimonitu z Rumunska.<sup>28</sup>

Ze stříbrných rud můžeme uvést jako příklad minerál dyskrazit  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ , avšak jak bylo zmíněno výše, běžnější jsou sloučeniny se sírou, jako jsou například pyrargyrit  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , pyrostilpnit (stejné složení jako pyrargyrit, avšak s rozdílem v krystalové soustavě) nebo stephanit  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . Také existují sloučeniny s niklem, příkladem je ullmanit  $\text{NiSbS}$  a breithauptit  $\text{NiSb}$ . Olověným minerálem antimonu je boulangerit  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ . Mezi nerosty měděné patří tetraedrity (sulfidy antimonu), příkladem je chalkostibit  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ .<sup>27,29</sup> V přírodě je možné narazit i na smíšené rudy a jiné minerály s příměsí olova, mědi, či jiných prvků, jsou to například bourmonit, jamesonit, polybazit nebo zinckenit. V přírodě se však antimon vyskytuje především ve formě jednoduchého antimonitu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .<sup>27</sup>

### 2.2.3 Toxicita a zdravotní rizika

Toxicita antimonu a jeho fyziologické účinky jsou závislé na jeho chemických formách, přítomnosti potenciálních ligandů, rozpustnosti jednotlivých sloučenin a oxidačním čísle, ve kterém se antimon nachází. Elementární antimon je toxičtější než jeho sloučeniny. U těch jsou přibližně 10x toxičtější sloučeniny antimonité  $\text{Sb(III)}$  v porovnání s antimoničnými  $\text{Sb(V)}$ . Organické formy antimonu jsou méně toxické v porovnání s anorganickými solemi.<sup>7,19,23</sup> Vdechování antimonu a jeho sloučenin má nepříznivý vliv především na plíce, játra a ledviny. Může vést k pneumokonióze (onemocnění dýchacího systému způsobeno dlouhodobou inhalací minerálního prachu<sup>30</sup>) a fibróze kostní

dřeně.<sup>19,31</sup> Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (z angl. International Agency for Research on Cancer) zařadila  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  do skupiny mezi karcinogeny. Dalším orgánem, který je vystaven toxicitě antimonu, je srdce.  $\text{SbH}_3$  (stiban) nepříznivě působí na nervový systém a erytrocyty.  $\text{Sb(III)}$  vykazuje vysokou afinitu k erytrocytům a SH-skupinám, které jsou součástí buněk, zatímco erytrocyty jsou pro  $\text{Sb(V)}$  skoro nepropustné.<sup>7,23</sup> Sloučeniny antimonu mají velmi škodlivý vliv také na těhotenství, což může vést až k potratům, v horším případě i ke ztrátě plodnosti.<sup>19</sup>

Odpad obsahující antimon a jeho sloučeniny může vyvolat zánět kůže, oční rohovky a spojivky, ale i zánět žaludku (gastritida). Existují důkazy, že po otravě antimonem není organismus savců detoxikovaný metylací (jako je to u arsenu), ale stále není vysvětlen mechanismus zodpovědný za genotoxicitu způsobenou antimonem.<sup>7</sup> Popsat vliv antimonu a jeho sloučenin na zdraví člověka je však někdy velmi obtížné, protože se často vyskytuje spolu s dalšími toxickými prvky, jako jsou olovo, arsen nebo rtuť.<sup>23</sup>

#### 2.2.4 Využití

Antimon je znám už od dob Antiky, kdy se používal na čištění zlata od stříbra a mědi až do 18. století.<sup>22</sup> Využívali ho také ve starověké Číně nebo i příležitostně staří egyptané.<sup>32</sup> Antimonit se ve starověku používal k černění obočí a řas. Zajímavostí je to, že se antimon v období iatrochemie (chemie kombinovaná s medicínou na přelomu 16. a 17. století) využíval při výrobě tzv. věčných kuliček, kdy se jednalo o kuličky z kovu, ze kterých se po polknutí v žaludku či ve střevě uvolňovala působící složka (jak se dříve věřilo). Vzhledem ke kovové podstatě kuličky nedošlo k jejímu rozložení a strávení, ale vyšla ven stolicí. Posléze byla umyta a užila se znovu – proto „věčná kulička“.<sup>33</sup>

V dnešní době se Sb používá především při výrobě polovodičů, infračervených detektorů, diod a jako katalyzátor při výrobě polyetyléntereftalátu.<sup>19</sup> Dále pak při výrobě olova, mědi, keramiky, barviv, ohňostrojí aj.<sup>7</sup> Přítomnost Sb zvyšuje tvrdost, mechanickou pevnost a odolnost proti chemickým vlivům. Antimon obsahují hlavně baterie, slitiny, ložiskové kuličky a kabely.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  má mnoho využití, používá se například při protipožární úpravě materiálů, při výrobě skla, jako lubrikant v brzdových destičkách nebo jako malířské barvivo.<sup>19,22</sup>  $\text{Sb}_4\text{O}_8$  je použitelný jako oxidační katalyzátor zvláště pro dehydrogenaci alkenů (olefinů).<sup>22</sup>

Také v medicíně získal antimon své uplatnění. Organoantimonové farmaceutika se používají při léčení syfilidy a mnohých tropických parazitických chorob, které způsobují prvoci (např. spavá nemoc).<sup>22</sup> Sírné koloidy technecia a antimonu našli využití při detekci lymfatických obsahů u pacientů se zhoubnými nádory. Diantimoničnanové komplexy se rozsáhle používají v elektronové mikroskopii pro lokalizaci vápníku uvnitř buněk.



Dokonce se poměrně nedávno zjistilo, že sloučenina antimonu HPA23 (diantimoničnano-pentawolframam amonný) inhibuje reverzní transkriptázu u pacientů trpících nemocí AIDS. Další organické sloučeniny antimonu můžeme použít jako baktericidy či fungicidy.<sup>23</sup>

### 2.2.5 Obsah antimonu v různých sférách životního prostředí

S rozšiřováním využití antimonu roste i jeho koncentrace v životním prostředí. Odhaduje se, že z průmyslových činností se ročně uvolní 150 tun tohoto polutantu a z přírodních zdrojů 50 tun. Současné odhady hovoří o 10x větším celosvětovém antropogenním přírůstku (1600 tun ročně). Antropogenní zdroje zahrnují veškeré lidské aktivity od těžby až po průmyslové zpracování. Významným kontaminačním vstupem je doprava (Sb v brzdových destičkách, použití při vulkanizaci pneumatik).<sup>8</sup> Antimon se dostává také ve zvýšené míře i do potravinového řetězce, což může mít nepříznivý dopad na lidské zdraví (popsáno výše).<sup>7</sup>

#### Voda

Antimon, který je obsažen v povrchové vodě, pochází převážně z půdy a atmosférického ukládání.<sup>15</sup> Koncentrace celkového Sb ve většině přírodních vod se pohybuje v rozmezí 0,01-5  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , avšak v průmyslových oblastech a sopečných zónách může být jeho koncentrace výrazně vyšší.<sup>20</sup> Také v oblasti geotermálních vod a horkých pramenů může být obsah antimonu vyšší, a to více než 1  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , což dokazuje, že koncentrace Sb v povrchových vodách závisí hlavně na tom, jak moc vzdálené jsou zdroje znečištění, na geografické poloze a na fyzikálních a chemických podmínkách.<sup>15,19</sup> Ohrožená je také podzemní voda, která je jedním z nejdůležitějších zdrojů sladké vody pro člověka. Koncentrace antimonu v podzemních vodách se odhaduje na několik  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Nicméně do značné míry je obohacení Sb v podzemních vodách ovlivněno lidskou činností a koncentrace Sb v kontaminované zóně může dosáhnout 100  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . V povrchových vrstvách oceánů jsou obsahy Sb nízké (cca 200  $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a v průběhu oceánské cirkulace nedochází k jeho hromadění. Chování antimonu v otevřených oceánech není považováno za vysoce reaktivní.<sup>8,15,19,34</sup>

#### Půda a sedimenty

Obohacení Sb v sedimentech a půdách je ovlivněno mnoha faktory, jako je například geologické uspořádání, podzemní vody, přítomnost vulkanického popela, antropogenní zdroje a další. Obsahy antimonu v neznečištěných půdách a pravděpodobně i sedimentech jsou na úrovni  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Antimon je složkou zemské kůry, jeho koncentrace je zde asi 0,3  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , koncentrace ve spodní a horní kůře je podobná.<sup>8,15,34</sup> Půda v hornické oblasti má nejzávažnější kontaminaci antimonem.

Například v Austrálii se koncentrace Sb vyšplhala na  $39,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  v okruhu 300 metrů od těžebního dolu v Novém Jižním Walesu. Koncentrace Sb dosahovaly hodnot až  $5956 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  v okolí opuštěné rudy antimonu v Portugalsku.<sup>15</sup> Neexistuje žádná mezinárodní jednotná standardní úroveň pro Sb v půdách. Některé země si stanovují vlastní maximální přípustnou úroveň. Například v Německu je maximální povolená hladina Sb v půdách  $3,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Také o mobilitě antimonu v půdách toho není příliš mnoho známo.<sup>15,34</sup>

### Ovzduší

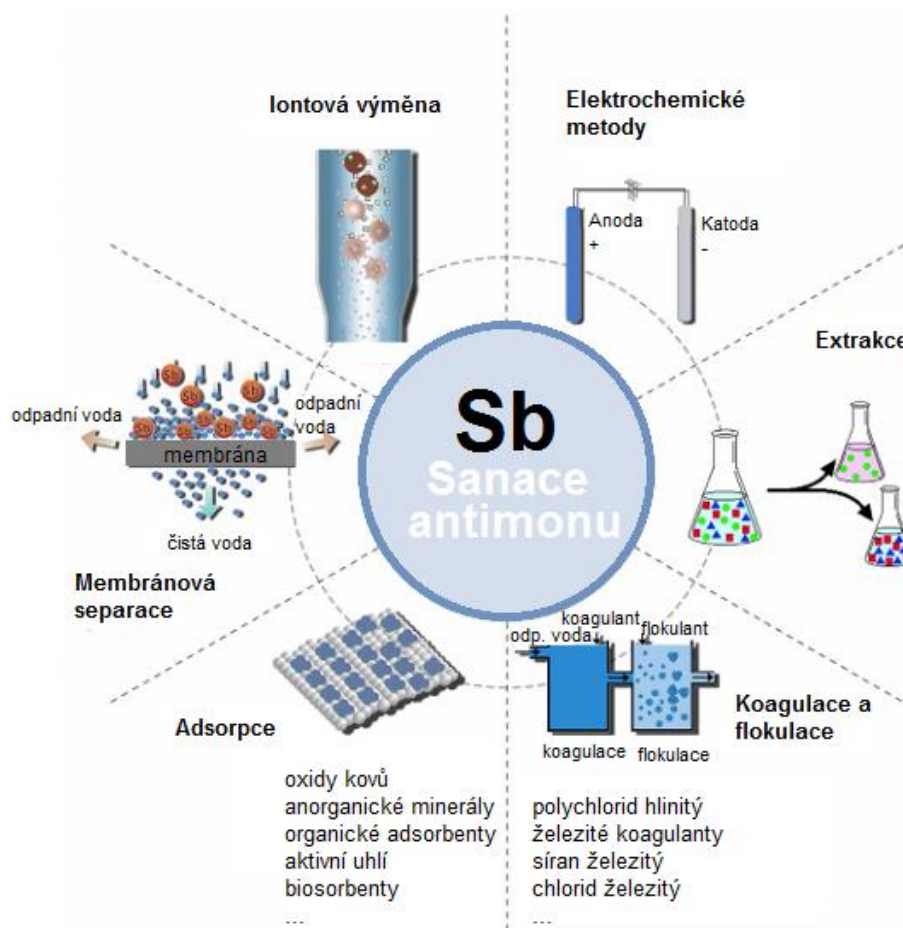
V atmosféře se antimon váže na povrchu respirabilních (vdechovatelných) částic (pod  $2,5 \mu\text{m}$  – nesedimentující velikostní frakce, respirabilní do dolních cest dýchacích), a jeho obsah se pohybuje v rozmezí  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  až  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ . Většina Sb emitovaného do ovzduší končí v půdách, kde se naváže na částice obsahující hliník, železo a mangan.<sup>8,15,19</sup> V mořském aerosolu jsou obsahy nižší než  $0,1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , nad průmyslovými oblastmi stoupají na úroveň několika  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  (obsahy v pevninském a mořském ovzduší jsou  $0,2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $0,45 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).<sup>8,19</sup> Některé země již vyvinuly environmentální normy antimonu pro atmosféru: Spojené státy stanovily, že množství Sb obsažené ve vzduchu by nemělo přesáhnout  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Zdroje Sb v atmosféře zahrnují především fosilní paliva a vulkanické erupce. Znečištění v městské atmosféře přichází především z dopravy (včetně spalování benzínu a opotřebování brzd).<sup>15</sup>

### 2.2.6 Oxidační stupně sloučenin antimonu

Jak už bylo zmíněno, antimon se může vyskytovat ve formě anorganických i organických sloučenin. Organické sloučeniny zastupují především různé metylované a fenylované formy, avšak obsahy konkrétně metyl sloučenin ve vodách jsou na velmi nízké koncentrační úrovni (méně než  $0,01 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), a proto se pozornost věnuje hlavně anorganickým formám.<sup>9,19,20</sup> V anorganických sloučeninách může mít antimon oxidační stupně -III, 0, +III, +IV a +V. S oxidačním stavem +IV se můžeme setkat pouze za určitých podmínek, protože je velmi nestálý a produkty se lehce rozkládají na trojmocné a pětímocné deriváty. Sloučeniny Sb s oxidačním číslem -III se příliš nevyskytují, je to proto, že tvorba aniontů je v tomto případě energeticky nevýhodná a běžně se s takovými sloučeninami v praxi nesetkáme.<sup>7,9,35</sup> V životním prostředí je antimon zastoupený převážně v oxidačních stavech +III a +V (kdy oxidační stav +V je více stabilní). Sb se v těchto oxidačních stavech nachází i v přírodních vodách.<sup>15,19</sup>

## 2.2.7 Metody odstranění antimonu z vody

Publikace o odstraňování antimonu z vody jsou poměrně omezené. O antimon a jeho eliminaci z vody vzrostl zájem teprve v posledním desetiletí, a to převážně díky jeho toxické a karcinogenní povaze a taky díky zvýšené koncentraci tohoto polutantu v okolí tavíren, chemických závodů a důlních oblastí. Vzhledem k chemické podobnosti antimonu a arsenu jsou způsoby odstraňování velmi blízké. V kapitole 2.1.5 (Metody odstranění těžkých kovů z životního prostředí) bylo zmíněno a popsáno několik dostupných technologií, pomocí kterých můžeme odstranit těžké kovy. Jelikož se antimon mezi těžké kovy řadí, můžeme ho těmito technikami rovněž odstranit či snížit jeho koncentraci v životním prostředí.<sup>14,15,16</sup> Velmi důležitým faktorem pro praxi je především využitelnost metody pro sanace znečištěného území, čištění pitné vody či úpravu odpadních i přírodních vod. Dalšími faktory, které ovlivňují výběr dané metody, jsou finanční a energetická náročnost, její účinnost, selektivita ale také bezpečnost. V těchto ohledech se osvědčila především adsorpce, která je účinnou technikou dekontaminace Sb. Jejím principem je nevratná chemisorpce odstraňovaného antimonu na vhodně zvoleném materiálu (sorbentu).<sup>15,16,36,37</sup>



Obrázek 2: Různé technologie sloužící k odstranění antimonu.<sup>15</sup>

## 2.3 Adsorpce

Jedná se o jev, při kterém dochází k vázání molekul a atomů na povrchu pevné fáze, ať už kapalné či plynné složky. Tuhá látka, na níž dochází k adsorpci, se nazývá adsorbent (zjednodušeně sorbent), a látka, která se adsorbuje, je označována jako adsorbát. Místo, kde dochází ke styku pevné fáze s plynnou či kapalnou fází, označujeme jako oblast tzv. fázového rozhraní. Právě zde dochází ke zvýšení koncentrace jedné fáze a to díky existenci určitých přitažlivých sil. Podle povahy těchto sil se adsorpce dělí na fyzikální a chemickou.

Při **fyzikální adsorpci** (fyzisorpci) jsou molekuly sorbující se látky na pevný povrch vázány slabými elektrostatickými silami na bázi van der Waalsových sil, které působí mezi všemi druhy částic a mají dlouhý dosah. Tato adsorpce proto není specifická a na sorbent se tak může navázat více než jedna vrstva adsorbátu. Vazby u fyzikální sorpce jsou řádově slabší než u pravé chemické vazby a jsou založeny na bipolární nebo disperzní interakci. Změnou tlaku, tepelnými pohyby nebo vibracemi mřížky může dojít k přerušení této vazby. Fyzikální adsorpce se vyznačuje vysokou rychlostí ustálení rovnováhy, je prakticky okamžitá.

V případě **chemické adsorpce** (chemisorpce) je spojení mezi adsorbentem a adsorbátem zprostředkováno chemickou vazbou, většinou kovalentní, při které dochází ke společnému sdílení valenčních elektronů. Tyto vazby jsou poměrně silné. Chemisorpce je monovrstvá, což znamená, že se na povrchu pevné fáze může navázat pouze jedna vrstva adsorbátu. Díky tomu je chemisorpce specifickou adsorpcí, protože adsorbát je schopen navázat pouze určité látky a od něj je tedy vazba závislá. Vzniká-li při adsorpci více vrstev, pak jsou tyto další vrstvy vázány už jen fyzikálními silami.<sup>38,39</sup>

Hlavní rozdíl mezi adsorpcí způsobenou chemickou vazbou a fyzikálními silami je v dodání rozdílného množství energie pro interakci adsorbentu s kontaminantem a tedy i rozdílná síla výsledné vazby. Typ adsorpce lze jednoduše určit na základě hodnot adsorpční entalpie. Pokud je hodnota entalpie nižší než  $-25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , jedná se o fyzikální sorpci. V případě, že je tato hodnota více záporná než  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , bude se jednat o chemisorpci. Pro přesnější určení typu adsorpce můžeme dnes využít například spektroskopické metody.<sup>38,40</sup>

### 2.3.1 Faktory ovlivňující adsorpci

Jestliže jsou v molekule adsorbátu přítomny disociovatelné skupiny (karboxylové, aminoskupiny aj.), pak má pH na adsorpci podstatný vliv, protože s rostoucí disociací adsorpce klesá.<sup>41</sup> Teplota má vliv na rychlost adsorpce, protože snižuje viskozitu kapaliny a zvyšuje rychlost difuze. To má význam hlavně při adsorpci z plynného prostředí, kde je

třeba rychlého dosažení rovnováhy. Při adsorpci z kapalného resp. vodného prostředí je tento faktor méně důležitý. Celkové adsorbované množství látky se při zvyšování teploty snižuje.<sup>39</sup> Dalším faktorem je přítomnost ostatních iontů. Schopnost adsorpce stoupá s počtem nábojů iontů. Bazické adsorbenty (oxidy kovů) a kladně nabitě povrchy adsorbují přednostně anionty. Adsorbenty kyselé (kyselina křemičitá, kaolin) a povrchy se záporným nábojem dávají přednost kationtům.<sup>38,39</sup> Povaha rozpouštědla má značný vliv na adsorpci. Platí zde pravidlo o afinitě látek podobné polaritě. Při použití polárního rozpouštědla (např. voda), bude adsorpce nejlépe probíhat na nepolárním sorbentu (např. aktivní uhlí). V opačném případě bude adsorpce z nepolárních rozpouštědel nejlépe probíhat na polárních (hydrofilních) sorbentech. Platí zde také Lundelinovo pravidlo: „Adsorptivita látky se u homogenních řad organických sloučenin zvyšuje s klesající rozpustností adsorbátu v roztoku, z něhož je látka adsorbována.“ Dle Traubeho se přednostně sorbují látky s větší molekulovou hmotností. Adsorbované množství organické látky na nepolárních sorbentech (např. aktivní uhlí) se zvyšuje s počtem uhlíkových atomů v uhlovodíkovém řetězci.<sup>13,41,42</sup>

### 2.3.2 Adsorpční rovnováha (adsorpce roztoků na pevných látkách)

Jakmile dojde ke styku tuhé fáze (sorbent) s roztokem látky (adsorbát), která je rozpuštěná a postupně se hromadí na povrchu tuhé fáze, koncentrace látky v kapalně fázi začne klesat. Tento trend trvá až do okamžiku, kdy jsou koncentrace látky v roztoku a na povrchu sorbentu v rovnovážném stavu (koncentrace se nemění). Tento stav můžeme vyjádřit pomocí adsorpční izoterm, kterou lze získat teoretickým odvozením či experimentálně. Pro vyjádření experimentální izoterm existují dva způsoby.<sup>13,39,41</sup>

V několika nádobách mícháme při konstantní teplotě po dobu, která je dostatečná k ustavení rovnováhy, směs roztoku a adsorbentu. Poté volíme různé počáteční koncentrace látky v roztoku  $c_0$  a stejné množství adsorbentu  $m$ .

Druhý způsob se volí častěji při čištění odpadních vod. K několika roztokům o stejné počáteční koncentraci látky v roztoku  $c_0$  přidáme stejné množství adsorbentu  $m$ .

Po dosažení adsorpční rovnováhy oddělíme sorbent z roztoku (sedimentace, filtrace či centrifugace), změříme rovnovážnou koncentraci  $c_r$  a vypočítáme adsorbované množství  $a$ .<sup>41,43</sup>

$$a = \frac{V_0(c_0 - c_r)}{m} \quad [1]$$

Kde:

$a$ ...adsorbované množství [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , resp.  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ],

$V_0$ ...objem roztoku [ $\text{dm}^3$ ],

$c_0$ ...výchozí koncentrace látky v roztoku [ $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , resp.  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ],  
 $c_r$ ...koncentrace látky v roztoku po dosažení rovnováhy [ $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , resp.  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ],  
 $m$ ...hmotnost adsorbentu [g].

### 2.3.3 Adsorpční izotermy

Adsorpční izoterma vyjadřuje závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci rozpuštěné látky v roztoku za konstantní teploty. Množství látek, které se v roztoku adsorbují na pevné látce, závisí na povaze sorbentu, rozpuštěných látek i rozpouštědla. Nejčastěji pro adsorpci z vodných roztoků vyhovuje buď Freundlichova izoterma nebo Langmuirova izoterma, kdy se obě tyto izotermy používají pro objasnění jednovrstvé adsorpce. Pro vícevrstvou adsorpci z roztoků se výjimečně používá adsorpční izoterma BET. Obecně je adsorpční izoterma vyjádřena vztahem:

$$a = f(c_r) \text{ kde } T = \text{konst.}^{43,44} \quad [2]$$

#### Freundlichova adsorpční izoterma

Jedná se o nejstarší analytické vyjádření závislosti adsorbovaného množství látky  $a$  na tuhém adsorbentu na její rovnovážné koncentraci  $c_r$  za konstantní teploty. Za předpokladu, že povrch adsorbentu má heterogenní charakter, rozložení adsorpčních míst a jejich energií je exponenciální a že se adsorbované molekuly navzájem neovlivňují. Tato izoterma nevychází z chemické rovnováhy, ale jde o experimentální odvození.

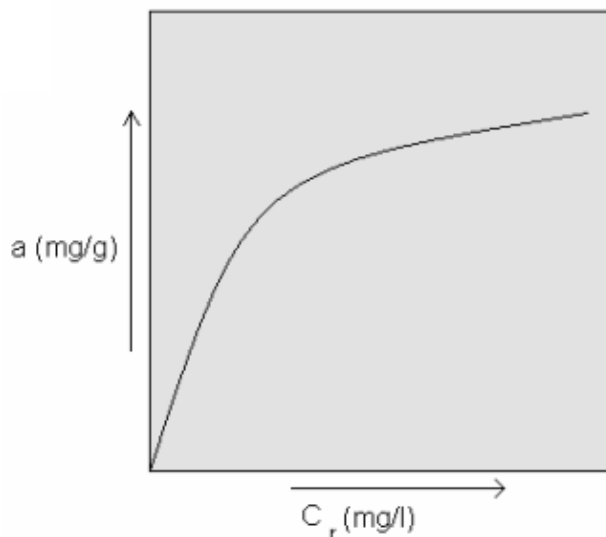
$$a = K \cdot c_r^{\frac{1}{n}} \quad [3]$$

Případně ve tvaru:

$$\log a = \log K + \frac{1}{n} \log c_r \quad [4]$$

Kde:

$a$ ...adsorbované množství [ $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , resp.  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ],  
 $c_r$ ...rovnovážná koncentrace [ $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ , resp.  $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ],  
 $n$ ...konstanta, vždy  $> 1$ , s rostoucí teplotou se blíží 1,  
 $K$ ...konstanta, klesá s rostoucí teplotou.<sup>38,41,43,44</sup>



**Obrázek 3:** Průběh Freundlichovy adsorpční izotermy.<sup>44</sup>

### Langmuirova adsorpční izoterma

Vyjádřuje závislost adsorbovaného množství látky  $a$  na povrchu adsorbentu na její rovnovážné koncentraci  $c_r$  v roztoku za konstantní teploty. Tato izoterma byla odvozena na základě několika předpokladů:

- Každé adsorpční místo zachycuje nejvýše jednu částici (vytváří se jedna vrstva molekul),
- pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu,
- adsorbované molekuly nemohou migrovat po povrchu a vzájemně se ovlivňovat.

Langmuirovu izotermu tedy můžeme vyjádřit vztahem:

$$a = a_{max} \cdot \frac{b \cdot c_r}{1 + b \cdot c_r} \quad [5]$$

Kde:

$a$ ...množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu,

$a_{max}$ ...množství adsorbované látky potřebné k pokrytí povrchu monovrstvou,

$b$ ...konstanta závislá na teplotě adsorpce,

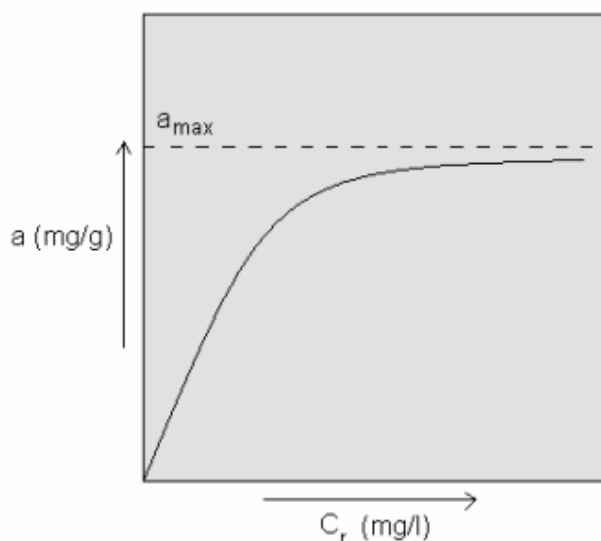
$c_r$ ...rovnovážná koncentrace látky v roztoku.<sup>42,43,44</sup>

V případě, že adsorpce bude probíhat při velmi nízkých koncentracích ( $b \cdot c_r \ll 1$ ) – lineární závislost (lineární část izotermy se nazývá Henryho oblast), bude mít rovnice tvar:

$$a = a_{max} \cdot b \cdot c_r \quad [6]$$

V opačném případě, kdy adsorpce bude probíhat při velmi vysokých koncentracích ( $b \cdot c_r \gg 1$ ) – adsorbované množství se blíží limitní hodnotě:

$$a = a_{max} \quad [7]$$



**Obrázek 4:** Průběh Langmuirovy adsorpční izotermy.<sup>44</sup>

#### Adsorpční izoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller)

Využívá se k analytickému vyjádření vícevrstvé (polymolekulární) adsorpce plynů na pevných sorbentech, avšak je aplikovatelná i na adsorpci z roztoku. Rovnice vznikla rozšířením Langmuirovy izotermy na vícevrstvou adsorpci. Bere v úvahu, že na první naadsorbované vrstvě molekul se vytváří další vrstvy působením mezimolekulárních sil mezi již naadsorbovanými molekulami a molekulami v okolní objemové fázi. Využívá se jako standardní metoda pro stanovení plochy povrchu tuhých adsorbentů. V případě, že počet adsorbovaných vrstev je neomezený, využívá se vztahu:

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot (p_{rel})]} \quad [8]$$

Pro omezený počet adsorbovaných vrstev má BET rovnice tvar:

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel})} \cdot \left( \frac{1 - (n + 1) \cdot p_{rel}^n + n \cdot p_{rel}^{n+1}}{1 + (C - 1) \cdot p_{rel} - C \cdot p_{rel}^{n+1}} \right) \quad [9]$$



Kde:

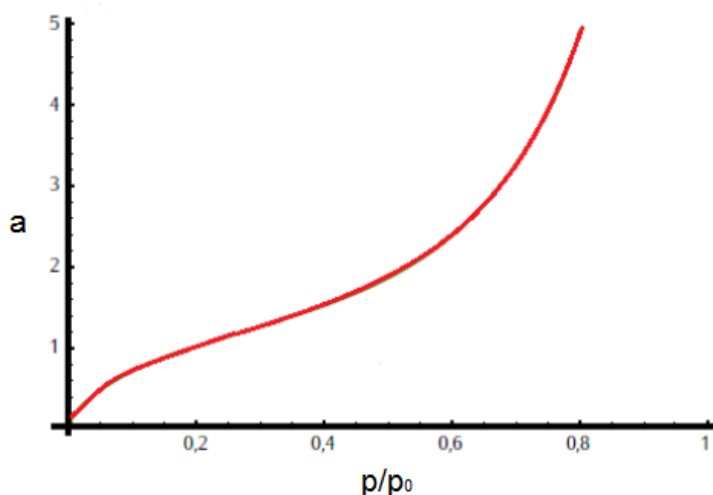
$a$ ...adsorbované množství,

$n$ ...počet vrstev, které se mohou adsorbovat na jedné straně póru adsorbentu, než dojde k setkání s vrstvou adsorbovanou na protilehlé straně,

$p_{rel}$ ...relativní tlak (tj.  $p/p_0$  – poměr rovnovážného tlaku k tenzi nasycené páry adsorbátu při dané teplotě),

$a_m$ ...množství plynu naadsorbované na jednotkové hmotnosti adsorbentu v případě, že by byl povrch pokryt úplnou monovrstvou (nemá význam maximální mezní hodnoty adsorpce jako u Langmuirovy izotermy),

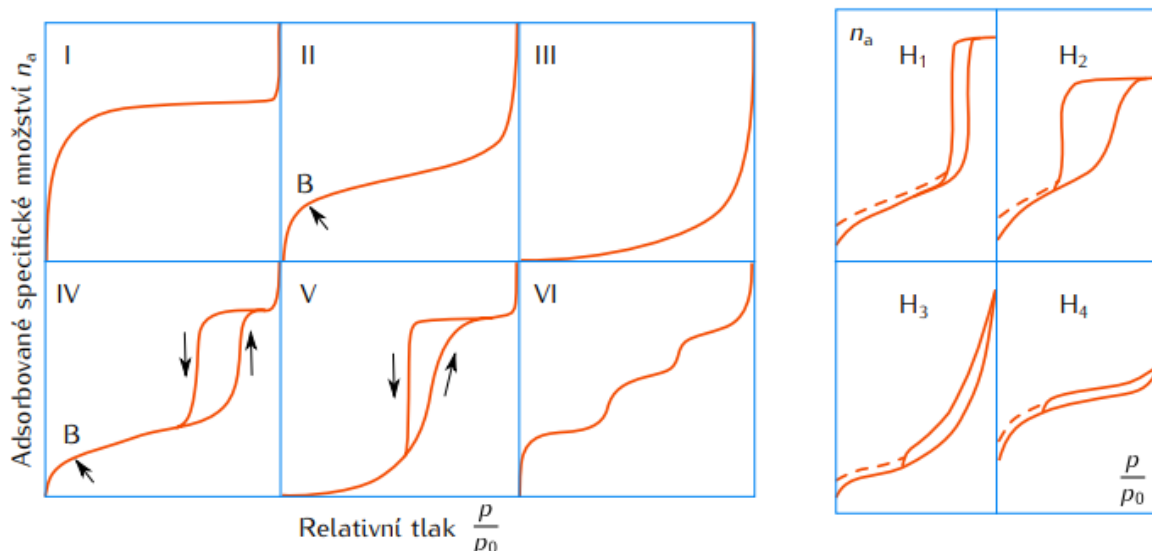
$C$ ...konstanta.<sup>13,43,44</sup>



**Obrázek 5:** Průběh BET adsorpční izotermy.<sup>45</sup>

### 2.3.4 Klasifikace adsorpčních izoterem

O první klasifikaci adsorpčních izoterem se v roce 1940 pokusila skupina vědců vedená S. Brunauerem a E. Tellerem. Tato klasifikace obsahovala pět typových skupin izoterem označených římskými číslicemi I-V. Tato tzv. BDDT klasifikace se později stala základem pro IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) klasifikaci rozšířenou o šestý typ izoterem (VI), který navrhl a zavedl do klasifikačního systému profesor K. S. W. Sing, jenž stál u zrodu IUPAC klasifikace z roku 1985, která platí dodnes.<sup>46</sup>



**Obrázek 6:** Klasifikace adsorpčních izoterm a hysterezních smyček dle IUPAC.<sup>45</sup>

Izoterma (typ I) má charakteristický konkávní průběh v rozsahu nízkých relativních tlaků. Adsorbované množství rapidně vzrůstá a dosahuje limitní hodnoty, kde dojde k ustálení. Tento typ je charakteristický pro mikroporézní materiály a tento tvar je také typický pro chemisorpční izotermu.

Tento typ izotermu (typ II) je konkávní k ose tlaku, pak lineární a u vysokých tlaků konvexní. To indikuje tvorbu adsorbované vrstvy s narůstajícím tlakem. Když se  $p/p_0$  blíží 1, přechází adsorbovaná vrstva (multivrstva) na kapalinu (příp. zamrzne). Je-li „koleno“ izotermu ostré, adsorpce v bodě B (začátek kvazilineární části) se obvykle považuje za počátek tvorby multivrstvy. Tento typ je vhodný pro neporézní nebo makroporézní adsorbenty a také charakteristický pro jemně rozdělené (práškové, příp. nanočásticové) neporézní vzorky.

Izoterma (typ III) je konvexní v celém rozsahu tlaků a nemá bod B. Tato vlastnost indikuje slabou interakci plyn-vzorek. Tento typ není prakticky běžný, avšak můžeme se s ním setkat, je vhodný pro makroporézní adsorbenty.

Počátek izotermu (typ IV) je shodný s typem II, avšak odlišuje se průběhem u vyšších tlaků. Vzniká zde hystereze, která je způsobena plněním pórů za vyšších tlaků (vznik kapilární kondenzace), za nižších tlaků dochází k jejich vyprazdňování. Tento typ izotermu je velice častý a je typický pro mezoporézní materiály. Tvar hystereze (hysterezní smyčky) je charakteristický pro daný materiál, lze podle něj určit póry materiálu (velikost a tvar).

Izoterma (typ V) je konvexní a pak saturuje při vysokých tlacích. Jako u typu III indikuje slabou interakci plyn-vzorek. Hystereze je opět spojená s plněním a vyprazdňováním pórů. Tento typ je velice vzácný.

Tzv. kroková izoterma (typ VI) je také velmi vzácná a charakterizuje vícevrstevnou adsorpci na velice jednotných površích.<sup>44,45,46</sup>

## 2.4 Sorbenty na bázi železa

Železo je přirozenou složkou životního prostředí, a proto při jeho použití nedochází ke vnášení cizorodé nebo toxické látky do prostředí (na rozdíl např. od aplikace manganistanu při chemické oxidaci). Největší uplatnění při adsorpci našlo železo ve formě oxidů a minerálů.<sup>37,47</sup> Velmi důležitou roli mají v dnešní době oxo-hydroxidy železa, které jsou tvořeny Fe, O a/ a nebo OH skupinami. Liší se ve složení, valenci železa a především v krystalové struktuře. Základní strukturní jednotkou pro všechny Fe oxo-hydroxidy je oktaedr, kde každý atom Fe je obklopený šesti O, a nebo O a OH ionty. Tyto oxo-hydroxidy mají značný vliv na chování těžkých kovů a toxických látek v životním prostředí.<sup>48</sup>

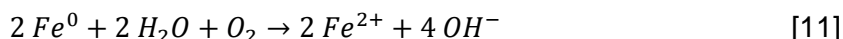
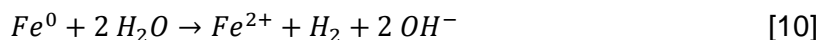
Při dekontaminaci vod jsou využívány sorbenty na bázi přírodních oxidů železa, jsou to např. goethit ( $\alpha$ -FeOOH), hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) či magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Využitelné jsou také oxo-hydroxidy, které vznikají jako „odpad“ při oxidaci pyritu a následným sražením v aerobním prostředí, kdy dochází ke vzniku málo krystalické až amorfní fáze. V závislosti na pH a redoxním potenciálu systému vznikají oxidy hydroxidy železa, např. ferrihydrit (Fe<sub>5</sub>HO<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O) nebo lepidokrokit ( $\gamma$ -FeOOH). Tyto vesměs nanokrystalické fáze jsou schopny efektivně adsorbovat na svém povrchu určité toxické prvky, čímž dojde k jejich imobilizaci.<sup>49</sup>

Nejnovějším trendem pro dekontaminaci vod, který se začíná uplatňovat i v České republice, je využití nanočástic elementárního železa (nZVI – nanoscale zero-valent iron). Železo lze použít také v různých modifikacích, např. ve formě bimetalických nanočástic (BNP) Fe/Pd, Fe/Ni atd., nebo jako emulzi s rostlinným olejem.<sup>47</sup>

### 2.4.1 Nanočástice nulamocného železa (nZVI)

Mezi jedny z nejvíce využívaných nanomateriálů v sanační praxi se řadí především ty na bázi nulamocného železa. Ve vodném prostředí funguje nZVI jako výborný donor elektronů, což z něj dělá univerzální sanační materiál pro odstranění různých druhů kontaminantů degradovatelných redukčními procesy. Při reakci s nZVI vystupují kontaminanty jako akceptor elektronů, čímž dojde k jejich redukci a současně k oxidaci nZVI. Používá se pro odstranění dusíkatých aromatických sloučenin, azobarviv, těžkých kovů, antibiotik a především halogenovaných organických látek jako jsou například perchlorethen (PCE), trichlorethen (TCE) apod., jejichž dehalogenací vznikají látky méně toxické a snáze biologicky odbouratelné.

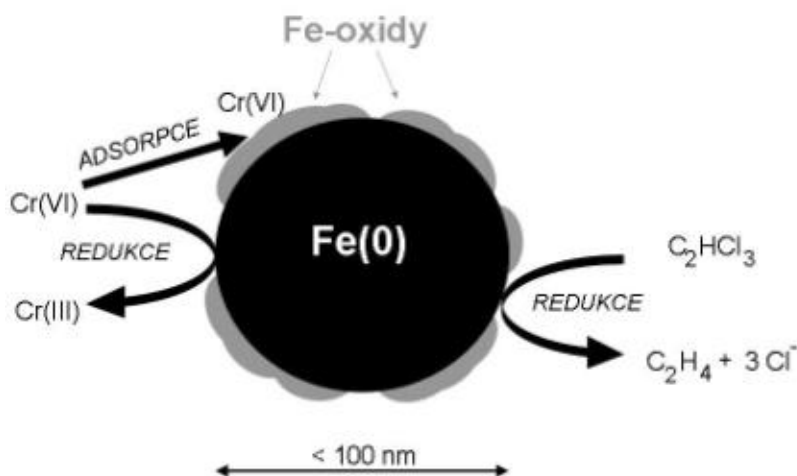
Ve vodném prostředí reaguje nulamocné železo primárně s vodou za anaerobních podmínek [10], nebo za aerobních podmínek [11], přičemž druhá reakce probíhá rychleji.



Elektrony uvolněné při reakci s vodou se pak mohou účastnit redukčních reakcí s jinými organickými či anorganickými látkami. Mimo degradaci redukčními mechanismy může dojít při kontaktu kontaminantů s povrchem nZVI také k sorpci či srážení.<sup>50,51</sup>

### Struktura nZVI

Částice nanoželeza je kulovitěho tvaru a má typickou „core-shell“ (z angl. core=jádro a shell=slupka/obal) strukturu, která je tvořena jádrem a obalem. Jádro se skládá především z nulamocného nebo kovového železa a poskytuje elektrony pro reakce s kontaminanty životního prostředí, kdežto obal je tvořen z oxidů/hydroxidů železa v důsledku oxidace kovového železa a dochází na něm k tvorbě komplexů (např. chemisorpce).<sup>47,53</sup>



**Obrázek 7:** Model struktury nZVI tzv. struktura „core-shell“ s příkladem probíhajících dějů.<sup>47</sup>

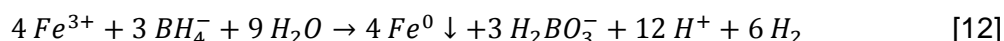
### Vlastnosti a reaktivita nZVI

Nulamocné nanoželezo je samo o sobě velice reaktivní, je to především díky jeho extrémně velkému povrchu. Vyznačuje se silnými redukčními účinky a taky díky malým rozměrům (<100 nm) i vyšší reaktivitou a migrační schopností v horninovém prostředí v porovnání se železnými částicemi větších rozměrů (např. mikroželezo či železné špony).<sup>50</sup> Výhodou nanoželeza oproti ostatním nanomateriálům je relativně nízká toxicita a snadná biologická degradace. Nevýhodou je, že je nestabilní ve vodě a na vzduchu (reaguje se vzdušným nebo ve vodě rozpuštěným kyslíkem), a proto musí být uchováváno např. pod dusíkovou atmosférou nebo v některých kapalinách. Pro jejich

nestabilitu mohou vykazovat i samozápalné (pyroforické) vlastnosti. Také bylo zjištěno, že nZVI vykazuje antimikrobiální vlastnosti a dokáže ve vodném prostředí rychle inaktivovat např. bakterii *E. coli*.<sup>53</sup>

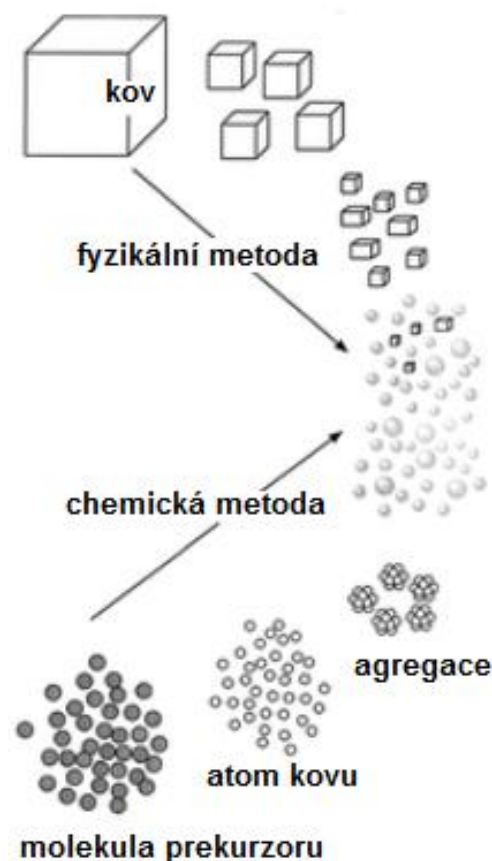
### **Příprava nZVI**

Železo se v přírodě běžně vyskytuje ve formě Fe(II) nebo Fe(III), železo s nulovou valencí Fe(0) je proto vyráběno v laboratoři.<sup>53</sup> První syntéza nZVI byla vyvinuta v roce 1996 prof. Wei-xian Zhangem. Nanočástice byly připraveny za použití hexahydrátu chloridu železitého ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a borohydridu sodného ( $\text{NaBH}_4$ ) jakožto redukčního činidla, který redukuje železitý kation podle následující reakce:



Dalšími chemickými metodami získávání nZVI je např. redukce goethitu ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) nebo hematitu ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) vodíkem za zvýšené teploty nebo rozklad pentakarbonylu železa ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) v organických rozpouštědlech nebo v argonu.

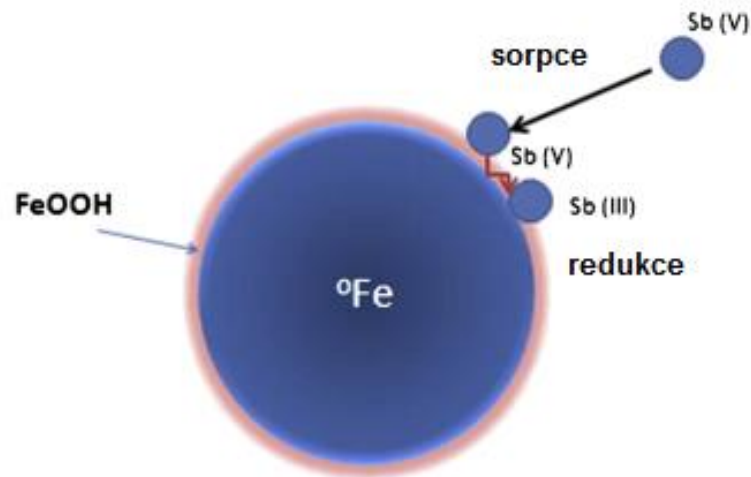
Obecně lze metody přípravy nanočástic rozdělit na dva mechanismy a to na „bottom-up“ a „top-down“ metodu.<sup>54,55</sup> Metoda „top-down“ (fyzikální) zahrnuje tepelný, chemický či mechanický rozklad makroskopických částic kovu na nanočástice. Částice lze připravit mletím, použitím ultrazvuku nebo v elektrickém oblouku. Běžnějším a praktičtějším způsobem získání nZVI je metoda „bottom-up“ (chemická) viz redukce borohydridem. Ta nejprve zahrnuje generování atomů kovů z redukce nebo rozkladu soli kovu nebo organokovového prekursoru, po kterém následuje aglomerace (seskupení) na nanočástice určité velikosti.<sup>56</sup> Morfologie a velikost výsledných nanočástic, vyráběných různými způsoby, se mohou lišit v závislosti na použité syntetické metodě a podmínkách.<sup>53</sup>



**Obrázek 8:** Schématické znázornění „bottom-up“ a „top-down“ mechanismu pro přípravu nanočástic kovu.<sup>56</sup>

## 2.5 Interakce antimonu s nZVI

Při interakci nZVI a Sb(V) ve vodném prostředí dochází na povrchu nanočástice k adsorpci Sb(V). Jelikož nZVI funguje jako silné redukční činidlo, dochází souběžně k redukci Sb(V) na Sb(III) nebo Sb(0), kdy se redukovaná forma antimonu taktéž adsorbuje na povrchu nanočástice prostřednictvím chemisorpce. Zároveň se nZVI oxiduje (v první fázi dochází ke korozi kovového železa vodou nebo rozpuštěným kyslíkem) na Fe(II) a dále na Fe(III) ionty. Ty posléze reagují s vodou nebo OH<sup>-</sup> skupinami za vzniku amorfních hydroxidů železitých Fe(OH)<sub>3</sub> nebo oxo-hydroxidů železa FeOOH (v závislosti na podmínkách). Antimon je ve formě komplexů pevně vázán na produkty koroze a to jej činí imobilním.<sup>59</sup>



**Obrázek 9:** Model adsorpce Sb(V) na povrchu částice nZVI.<sup>59</sup>

## 2.6 Vliv ostatních iontů na odstranění antimonu pomocí nZVI

Přírodní vody obsahují celou řadu organických či anorganických látek. Reakci elementárního nanoželeza s příslušnými kontaminanty, které jsou převážně ve formě kationtů, mohou značně ovlivnit interakce s různými anionty běžně se vyskytujícími ve vodě. Jsou to například fosforečnany, hydrogenuhličitan, dusičnany atd. Jde hlavně o to, že tyto konkurenční anionty mohou v systému obsadit adsorpční místo na povrchu sorbentu a tím ovlivnit účinnost adsorpce daného polutantu. Bylo zkoumáno několik iontů, které by mohly mít vliv na odstranění antimonu oxidy či oxo-hydroxidy železa. Jednalo se například o hydrogenuhličitan ( $\text{HCO}_3^-$ ), sírany ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), fosforečnany ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a dusičnany ( $\text{NO}_3^-$ ). Experimenty prokázaly, že přítomnost těchto iontů měla negativní vliv na odstranění Sb(V) a účinnost adsorpce byla prokazatelně snížena. U Sb(III) měly tyto anionty mírný až zanedbatelný vliv na účinnost adsorpce, kromě fosforečnanu, který účinnost adsorpce snížil. Důležitým faktorem je pH systému, ve kterém adsorpce probíhá, koncentrace zmíněných iontů, teplota a skutečnost, zda-li reakce probíhá za aerobních či anaerobních podmínek, proto se výsledky studií mohou lišit.<sup>58,59,60</sup>

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Chemikálie a přístrojové vybavení

#### 3.1.1 Použité chemikálie

Pro laboratorní experimenty byly použity následující chemikálie: Chlorid antimonitý –  $\text{SbCl}_3$  (Sigma-Aldrich), chlorid antimoničný –  $\text{SbCl}_5$  (Sigma-Aldrich), kyselina chlorovodíková –  $\text{HCl}$  (p.a., vodný roztok, min. 35% (v/v), Lach-Ner), hydroxid sodný –  $\text{NaOH}$  (p.a., Lach-Ner), chlorid sodný –  $\text{NaCl}$  (p.a., Lachema), uhličitan sodný –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (p.a., Lachema), síran sodný –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (p.a., Lach-Ner), dusičnan sodný –  $\text{NaNO}_3$  (p.a., Lach-Ner), hydrogenfosforečnan disodný dodekahydrát –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  (p.a., Lach-Ner), standard antimonu pro AAS ( $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  Sb ve 2%  $\text{HNO}_3$ , Sigma-Aldrich), nanokrystalické nulamocné železo –  $\text{Fe}^0$  (NF STAR č. š. 197, stabilizované oxidickou slupkou, NANOIRON).

#### 3.1.2 Přístroje

Pro navažování veškerých chemikálií byly použity analytické váhy KERN 770. Vzorky byly třepány na třepače HEIDOLPH Promax 1020. Hodnota pH vzorků byla měřena pH metrem Eutech pH700 (Eutech Instruments). Pro stanovení zbytkové koncentrace antimonu ve vzorku byl použit atomový absorpční spektrometr s plamenovou atomizací FA-AAS ContrAA® 300 (Analytik Jena AG, Německo). Spektrometr je vybaven kontinuálním zdrojem záření (xenonová lampa) a Echelle dvojitým monochromátorem s rozlišením 2 pm. Absorpční vlnová délka pro antimon byla 206,83 nm.

### 3.2 Pracovní postup

#### 3.2.1 Příprava vzorků

Zásobní roztoky pro adsorpci Sb(III) a Sb(V) byly připraveny z  $\text{SbCl}_3$  a  $\text{SbCl}_5$ . Odpovídající množství vzorku bylo rozpuštěno v 5 ml 35%  $\text{HCl}$  a naředěno destilovanou vodou na výslednou koncentraci  $20 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  v přepočtu na samotný antimon v roztoku. Pro experimenty byly zásobní roztoky antimonu vždy dvakrát zředěny a pracovalo se s výslednou koncentrací  $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  v celkovém objemu 200 ml. Zásobní roztoky iontů chloridových, síranových, uhličitanových, dusičnanových a hydrogenfosforečnanových byly připraveny obdobným způsobem s výslednou koncentrací roztoku daného iontu  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  v přepočtu na centrální atom daného prvku. V prvních experimentech byly použity různé koncentrace nanočástic  $\text{Fe}(0)$ , a to: 100, 200, 300 a  $400 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  a experiment byl prováděn bez přítomnosti iontů. Po přidání nanočástic do roztoku Sb bylo změřeno a upraveno pH na hodnotu 7 pomocí  $\text{NaOH}$  ( $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $\text{NaOH}$  ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )



a 1% HCl. Pro další experimenty byla stanovena koncentrace přídavku nanočástic Fe(0) na nejvyšší hodnotu  $400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  a k roztoku Sb byly přidány ionty o různých koncentracích: 25, 50, 100 a  $250 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . U každého vzorku po přidání iontů bylo změřeno a upraveno pH na hodnotu 7 pomocí NaOH ( $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), NaOH ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) a 1% HCl a stejně tak znovu po přidání nanočástic Fe(0). Takto připravené vzorky byly ve skleněných nádobách uzavřeny víkem, zabaleny parafilmem a umístěny na třepačku, kde se nechaly třepat po určitou dobu. Následně pak byla změřena zbytková koncentrace Sb v roztoku metodou atomové absorpční spektrometrie. Destilovaná voda, která byla použita pro přípravu veškerých roztoků, byla vždy probublána dusíkem po dobu třiceti minut, aby došlo k dostatečnému odstranění kyslíku, což mělo simulovat podmínky v podzemních vodách.

### **3.2.2 Příprava kalibračních standardů pro AAS**

Standardy pro měření metodou AAS byly připraveny ze zásobního roztoku, na jehož přípravu byl použit antimonový standard, který byl rozpuštěn v 1% HCl a zředěn destilovanou vodou na koncentrace: 1; 2,5; 5; 7,5 a  $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Takto připravené kalibrační roztoky byly používány po celou dobu experimentů.

### **3.2.3 Stanovení koncentrace Sb metodou AAS**

Před změřením koncentrace Sb bylo potřeba nejprve vzorky upravit. Z každého vzorku bylo odebráno 10 ml a zfiltrováno přes diskový mikrofiltr o jemnosti  $0,2 \mu\text{m}$  do zkumavky. Po proměření standardů bylo stanoveno zbytkové množství Sb ve vzorcích metodou atomové absorpční spektrometrie.

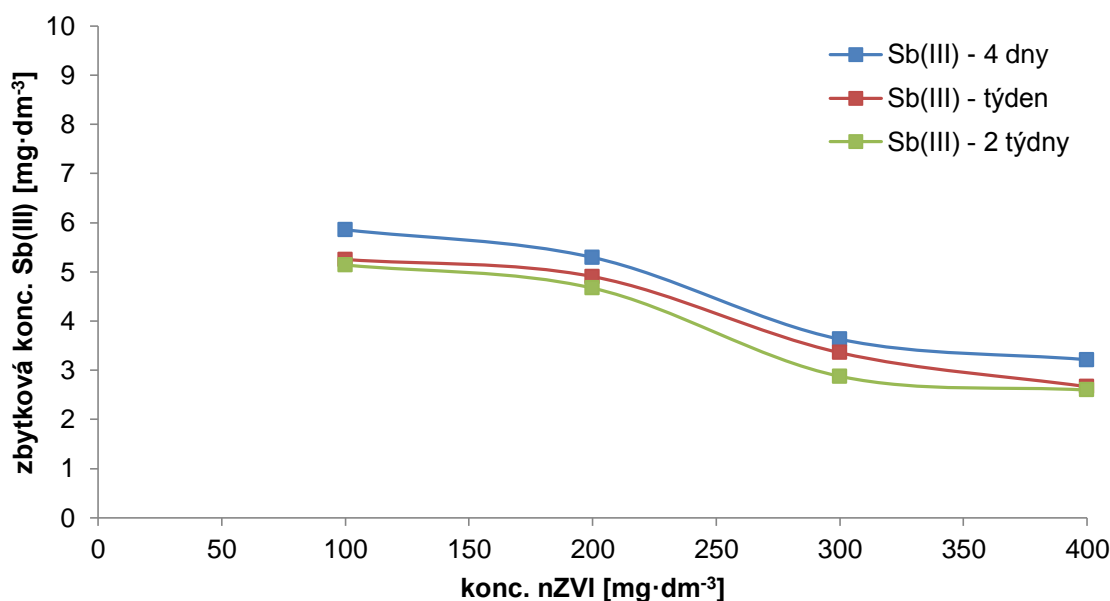
### 3.3 Výsledky a diskuze

#### 3.3.1 Vliv koncentrace nZVI na odstranění Sb u Sb(III) a Sb(V)

Byl sledován vliv koncentrace nZVI na odstranění Sb, který zůstal v roztoku po reakci. Koncentrace nZVI nabývala hodnot 100, 200, 300 a 400  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  a počáteční koncentrace roztoku Sb byla  $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Reakce probíhala po dobu čtyř dnů, jednoho a dvou týdnů při konstantní hodnotě pH 7, kdy po těchto časových úsecích byla vždy odebrána část vzorku a následně změřena zbytková koncentrace Sb v roztoku pomocí atomové absorpční spektrometrie. Experiment probíhal jak s antimonem v oxidačním stavu +III, tak v oxidačním stavu +V. Pro každý oxidační stav Sb bylo měření zopakováno 3x a poté byl vytvořen průměr z výsledných hodnot.

**Tabulka 2:** Průměrné výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(III) v reakční směsi po čtyřech dnech, jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích nZVI.

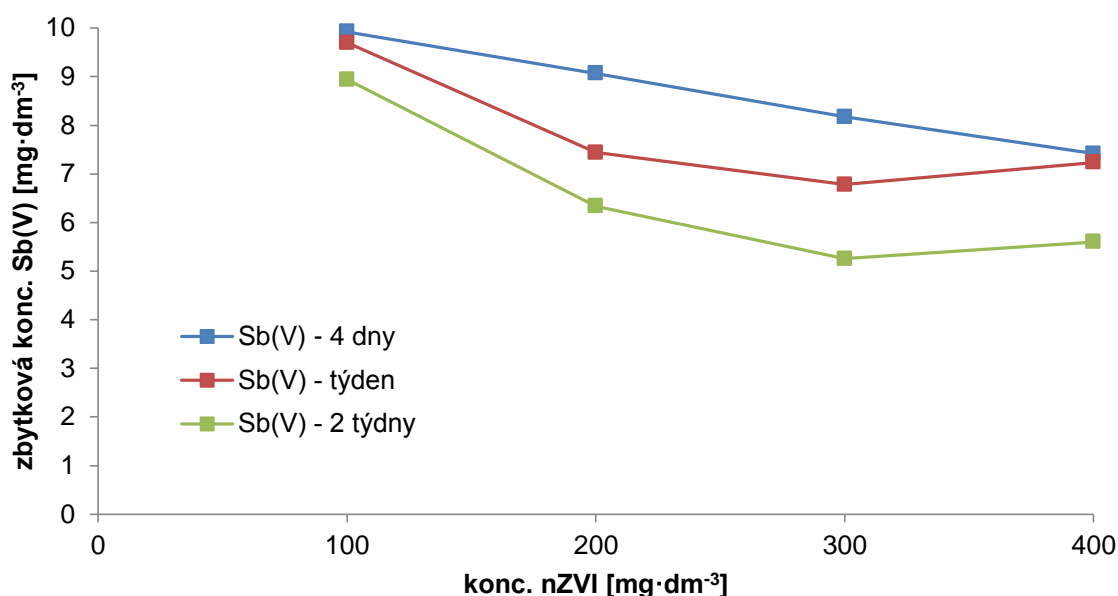
Vzorek č.	$m_{\text{nZVI}}$ [mg]	$C_{\text{nZVI}}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{Sb(III)}}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] po 4 dnech	$C_{\text{Sb(III)}}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] po týdnu	$C_{\text{Sb(III)}}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] po 2 týdnech
1	20	100	5,86	5,25	5,14
2	40	200	5,29	4,90	4,67
3	60	300	3,63	3,36	2,88
4	80	400	3,21	2,66	2,59



**Obrázek 10:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(III) v závislosti na koncentraci nZVI v reakční směsi po čtyřech dnech, týdnu a dvou týdnech.

**Tabulka 3:** Průměrné výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(V) v reakční směsi po čtyřech dnech, jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích nZVI.

Vzorek č.	$m_{nZVI}$ [mg]	$C_{nZVI}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	$C_{Sb(V)}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] po 4 dnech	$C_{Sb(V)}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] po týdnu	$C_{Sb(V)}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] po 2 týdnech
1	20	100	<b>9,92</b>	<b>9,69</b>	<b>8,94</b>
2	40	200	<b>9,07</b>	<b>7,44</b>	<b>6,34</b>
3	60	300	<b>8,17</b>	<b>6,78</b>	<b>5,25</b>
4	80	400	<b>7,42</b>	<b>7,24</b>	<b>5,60</b>



**Obrázek 11:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(V) v závislosti na koncentraci nZVI v reakční směsi po čtyřech dnech, týdnu a dvou týdnech.

U Sb(III) při nejnižší koncentraci nZVI, tedy  $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  došlo už po 4 dnech k odstranění 41 % Sb a s rostoucí reakční dobou k odstranění až 49 % Sb z roztoku. Se zvyšující se koncentrací nZVI se zvyšuje i účinnost odstranění Sb. Při nejvyšší koncentraci nZVI, tedy  $400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  došlo po 4 dnech k odstranění 68 % Sb a s rostoucí reakční dobou k odstranění až 74 % Sb z roztoku. U Sb(V) došlo k odstranění 44 % Sb z roztoku při nejvyšší koncentraci nZVI až po 2 týdnech, což je skoro stejné množství jako u Sb(III) při nejnižší koncentraci nZVI už po 4 dnech. Z naměřených hodnot odstranění antimonu pro oba oxidační stavy Sb(III) a Sb(V) pomocí nZVI při neutrálním pH je tedy zřejmé, že k efektivnějšímu výsledku dochází u oxidačního stavu +III. Na obrázku 11 je také vidět, že se koncentrace Sb(V) po delší reakční době začne zvyšovat. To může být dáno tím, že ionty Sb nejsou na povrchu nZVI pevně vázány a časem dochází k jejich zpětnému uvolňování do roztoku.

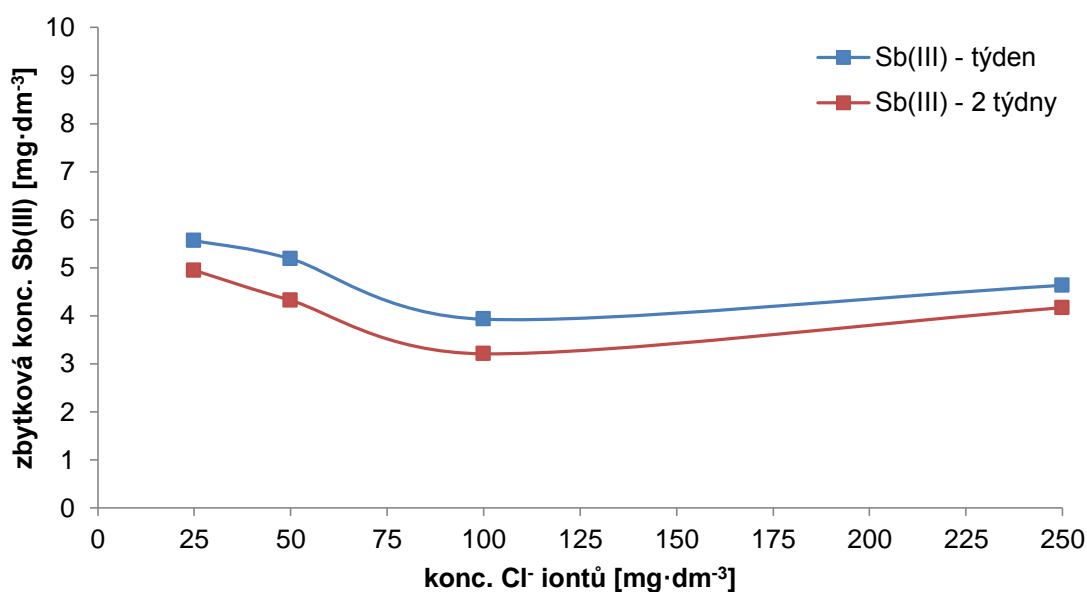
### 3.3.2 Vliv iontů vyskytujících se ve vodách na odstranění Sb

Byl sledován vliv iontů běžně se vyskytujících ve vodách na odstranění antimonu pomocí nZVI. Jedná se o ionty chloridové, dusičnanové, uhličitanové, síranové a hydrogenufosforečnanové. Jejich koncentrace nabývala hodnot 25, 50, 100 a 250 mg·dm<sup>-3</sup>. Počáteční koncentrace roztoku Sb byla 10 mg·dm<sup>-3</sup> a koncentrace nZVI byla 400 mg·dm<sup>-3</sup>. Tato hodnota byla zvolena na základě předešlých výsledků, kdy u nejvyšší hodnoty koncentrace nZVI došlo k nejefektivnějšímu odstranění Sb. Reakce probíhala po dobu 1 a 2 týdnů při konstantní hodnotě pH 7, kdy po těchto časových úsecích byla vždy odebrána část vzorku a následně změřena zbytková koncentrace Sb v roztoku pomocí atomové absorpční spektrometrie. Experiment probíhal jak s antimonem v oxidačním stavu +III, tak v oxidačním stavu +V.

#### Chloridové ionty

**Tabulka 4:** Výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(III) v reakční směsi po jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích chloridových iontů.

Vzorek č.	m <sub>nZVI</sub> [mg]	C <sub>nZVI</sub> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> [mg·dm <sup>-3</sup> ]	C <sub>Sb(III)</sub> [mg·dm <sup>-3</sup> ] po týdnu	C <sub>Sb(III)</sub> [mg·dm <sup>-3</sup> ] po 2 týdnech
1	80	400	25	5,57	4,95
2	80	400	50	5,19	4,32
3	80	400	100	3,93	3,21
4	80	400	250	4,63	4,17

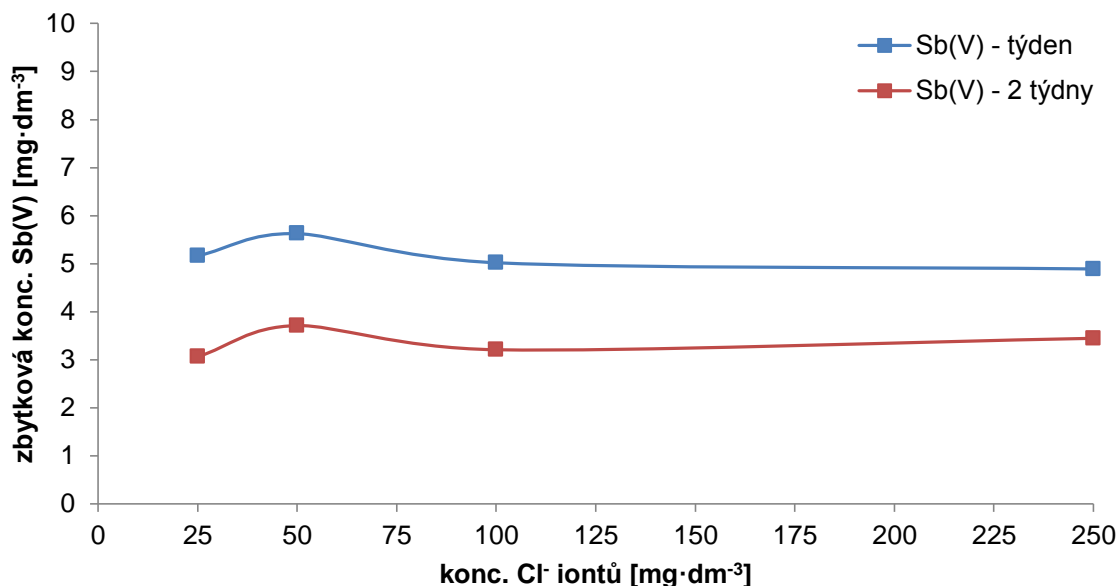


**Obrázek 12:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(III) v závislosti na koncentraci přidaných chloridových iontů na odstranění Sb(III) z reakční směsi po 1 a 2 týdnech.

V tabulce můžeme vidět, že po týdnu při zvolené koncentraci nZVI  $400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , bylo při nejnižší koncentraci chloridových iontů, tedy  $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , odstraněno 44 % Sb(III) z roztoku. Což je méně než u vzorku bez přítomnosti chloridových iontů, kde bylo odstraněno 73 % Sb. Jak lze vyčíst z grafu, tak se zvyšující se koncentrací chloridových iontů se koncentrace Sb snižuje, avšak při koncentraci  $100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{Cl}^-$  iontů se zbytková koncentrace Sb opět pomalu zvyšuje. Na základě výsledků lze říci, že přítomnost chloridových iontů ve vzorku má na odstranění Sb(III) pomocí nZVI nepříznivý vliv.

**Tabulka 5:** Výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(V) v reakční směsi po jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích chloridových iontů.

Vzorek č.	$m_{\text{nZVI}}$ [mg]	$C_{\text{nZVI}}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{Cl}^-}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{Sb(V)}}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] po týdnu	$C_{\text{Sb(V)}}$ [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] po 2 týdnech
1	80	400	25	<b>5,16</b>	<b>3,06</b>
2	80	400	50	<b>5,63</b>	<b>3,71</b>
3	80	400	100	<b>5,02</b>	<b>3,21</b>
4	80	400	250	<b>4,89</b>	<b>3,45</b>



**Obrázek 13:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(V) v závislosti na koncentraci přidávaných chloridových iontů na odstranění Sb(V) z reakční směsi po 1 a 2 týdnech.

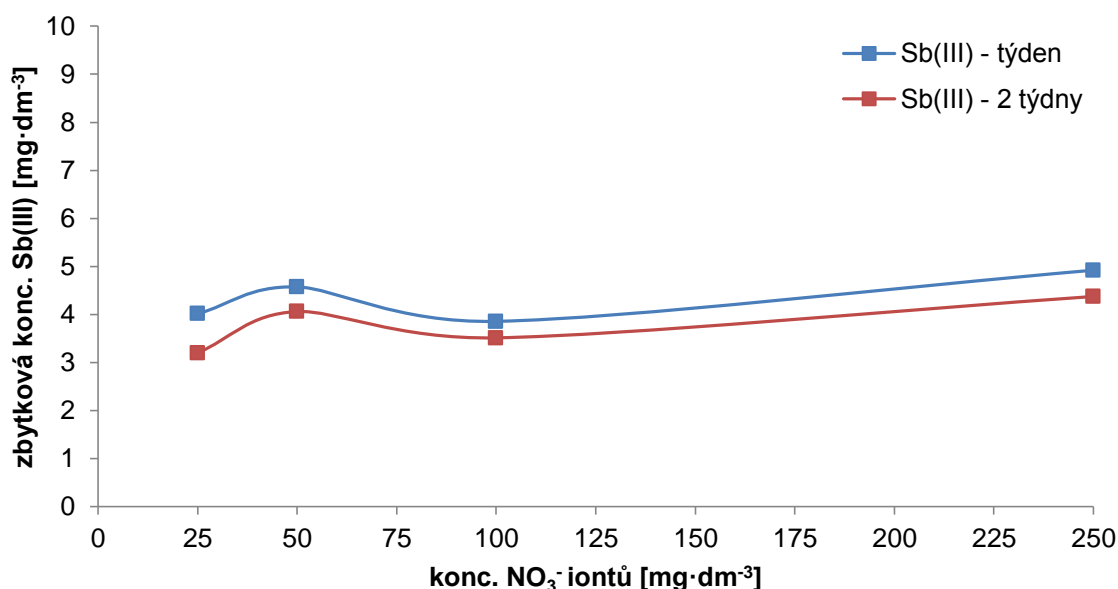
U Sb(V) můžeme vidět, že po týdnu při zvolené koncentraci nZVI  $400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , bylo při nejnižší koncentraci chloridových iontů, tedy  $25 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , odstraněno 48 % Sb ze vzorku. U vzorku bez přítomnosti chloridových iontů bylo po 1 týdnu za stejné koncentrace nZVI odstraněno 28 %. S narůstajícím reakčním časem zbytková koncentrace Sb(V) klesá, avšak s narůstající koncentrací přidávaných  $\text{Cl}^-$  iontů je trend

křivky kolísavý. Bylo zjištěno, že chloridové ionty v roztoku způsobují tzv. pittingovu korozi na povrchu železa, což může zvýšit jeho reaktivní oblast pro adsorpci antimonu.<sup>61</sup> Na základě výsledků lze tedy říci, že obsah chloridových iontů v roztoku má příznivý vliv na odstranění antimonu v oxidačním stavu +V.

### Dusičnanové ionty

**Tabulka 6:** Výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(III) v reakční směsi po jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích dusičnanových iontů.

Vzorek č.	$m_{nZVI}$ [mg]	$C_{nZVI}$ [mg·dm <sup>-3</sup> ]	$C_{NO_3^-}$ [mg·dm <sup>-3</sup> ]	$C_{Sb(III)}$ [mg·dm <sup>-3</sup> ] po týdnu	$C_{Sb(III)}$ [mg·dm <sup>-3</sup> ] po 2 týdnech
1	80	400	25	<b>4,01</b>	<b>3,20</b>
2	80	400	50	<b>4,57</b>	<b>4,06</b>
3	80	400	100	<b>3,86</b>	<b>3,51</b>
4	80	400	250	<b>4,92</b>	<b>4,37</b>



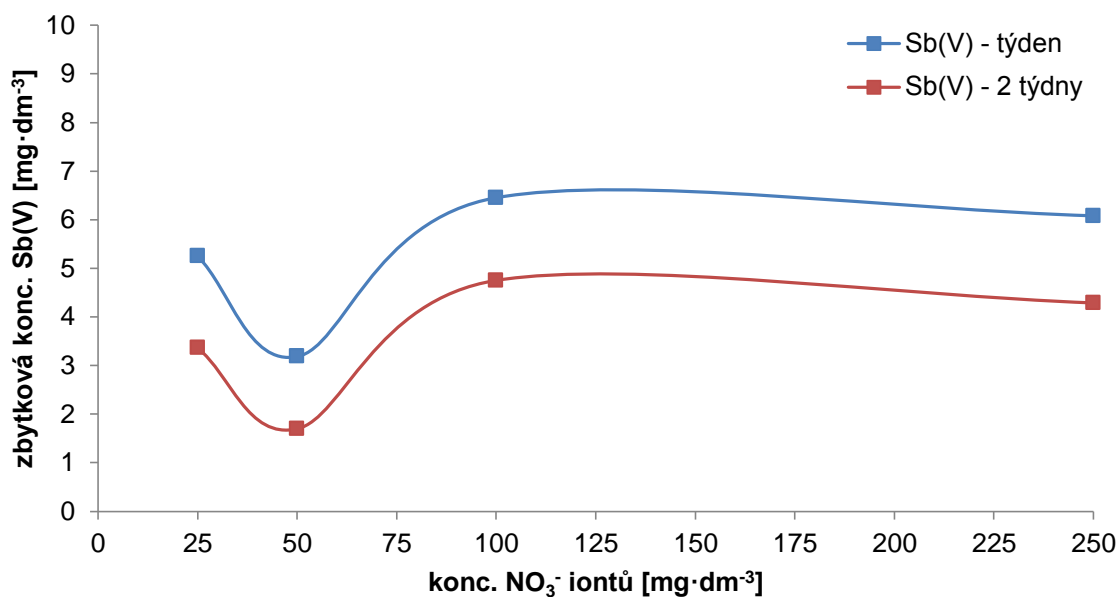
**Obrázek 14:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(III) v závislosti na koncentraci přidaných dusičnanových iontů na odstranění Sb(III) z reakční směsi po 1 a 2 týdnech.

Graf vyjadřující závislost koncentrace přidaných dusičnanových iontů na odstranění Sb(III) je podobný s grafem, který vyjadřuje závislost koncentrace chloridových iontů na odstranění Sb(V) z roztoku. Po týdnu při zvolené koncentraci nZVI 400 mg·dm<sup>-3</sup> bylo při nejnižší koncentraci dusičnanových iontů, tedy 25 mg·dm<sup>-3</sup>, odstraněno 60 % Sb(III) ze vzorku. U vzorku bez obsahu dusičnanových iontů bylo po 1 týdnu za stejné koncentrace nZVI odstraněno 73 % Sb(III) z roztoku. S narůstajícím reakčním časem se obsah Sb(III)

snížil, avšak ne o moc. V rámci experimentální chyby rostoucí koncentrace těchto iontů v roztoku není příliš výrazná. Je tedy zřejmé, že přítomnost dusičnanů v roztoku nemá vliv na odstranění Sb(III).

**Tabulka 7:** Výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(V) v reakční směsi po jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích dusičnanových iontů.

Vzorek č.	$m_{nZVI}$ [mg]	$c_{nZVI}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$c_{\text{NO}_3^-}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$c_{\text{Sb(V)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po týdnu	$c_{\text{Sb(V)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po 2 týdnech
1	80	400	25	5,25	3,36
2	80	400	50	3,18	1,70
3	80	400	100	6,45	4,75
4	80	400	250	6,08	4,29



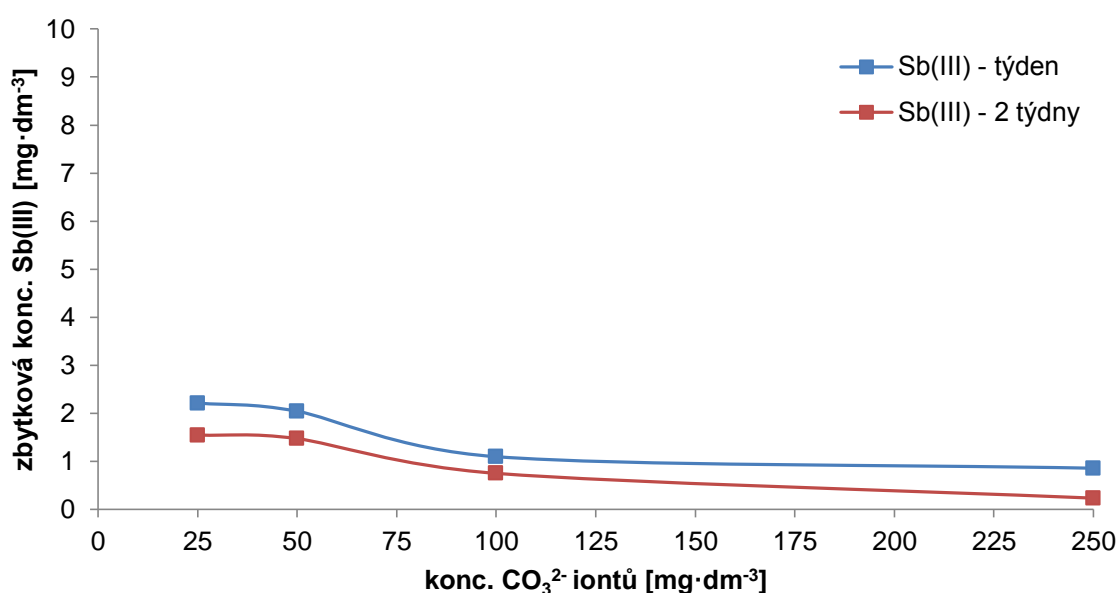
**Obrázek 15:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(V) v závislosti na koncentraci přidaných dusičnanových iontů na odstranění Sb(V) z reakční směsi po 1 a 2 týdnech.

V grafu můžeme vidět, že nejhodnější koncentrace  $\text{NO}_3^-$  pro odstranění Sb(V) se jeví  $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , kdy bylo z roztoku odstraněno 68 % Sb po 1 týdnu. Po dvou týdnech se odstranilo až 83 % Sb. S narůstající reakční dobou obsah Sb(V) klesá. Oproti vzorku bez přidaných dusičnanových iontů je však vidět mírný, ale pozitivní vliv těchto iontů na odstranění Sb(V).

## Uhličitanové ionty

**Tabulka 8:** Výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(III) v reakční směsi po jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích uhličitanových iontů.

Vzorek č.	$m_{nZVI}$ [mg]	$C_{nZVI}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{CO}_3^{2-}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{Sb(III)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po týdnu	$C_{\text{Sb(III)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po 2 týdnech
1	80	400	25	<b>2,21</b>	<b>1,55</b>
2	80	400	50	<b>2,04</b>	<b>1,47</b>
3	80	400	100	<b>1,09</b>	<b>0,75</b>
4	80	400	250	<b>0,86</b>	<b>0,23</b>



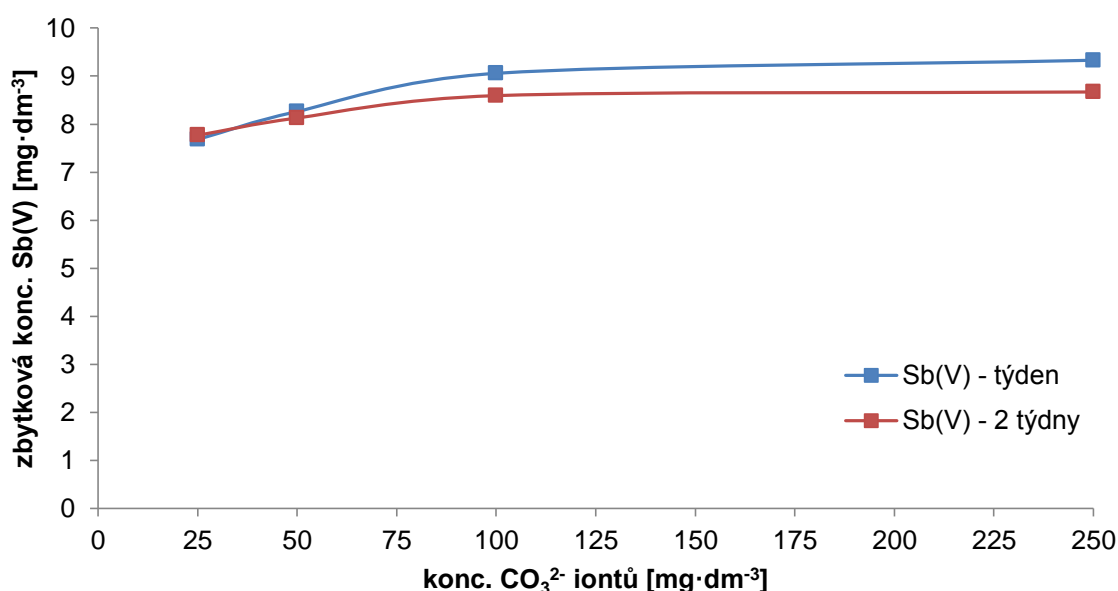
**Obrázek 16:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(III) v závislosti na koncentraci přidávaných uhličitanových iontů na odstranění Sb(III) z reakční směsi po 1 a 2 týdnech.

Už od prvního pohledu můžeme vidět, že uhličitanové ionty mají velký a příznivý vliv na odstranění Sb(III) a účinnost odstranění je podpořena se zvyšující se koncentrací těchto iontů. Po týdnu při nejvyšší koncentraci přidávaných  $\text{CO}_3^{2-}$  iontů, tedy  $250 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , bylo odstraněno 91 % Sb ve vzorku. S narůstající reakční dobou bylo při stejné koncentraci  $\text{CO}_3^{2-}$  iontů odstraněno až 98 % Sb. Můžeme předpokládat, že s prodloužením reakční doby by mohlo dojít k úplnému odstranění Sb(III) z roztoku. Disociační konstanty kyseliny uhličitě při pH 7 jsou  $\text{p}K_1=6,35$  a  $\text{p}K_2=10,33$ .



**Tabulka 9:** Výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(V) v reakční směsi po jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích uhličitanových iontů.

Vzorek č.	$m_{nZVI}$ [mg]	$C_{nZVI}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{CO}_3^{2-}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{Sb(V)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po týdnu	$C_{\text{Sb(V)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po 2 týdnech
1	80	400	25	<b>7,68</b>	<b>7,77</b>
2	80	400	50	<b>8,26</b>	<b>8,13</b>
3	80	400	100	<b>9,06</b>	<b>8,59</b>
4	80	400	250	<b>9,33</b>	<b>8,67</b>



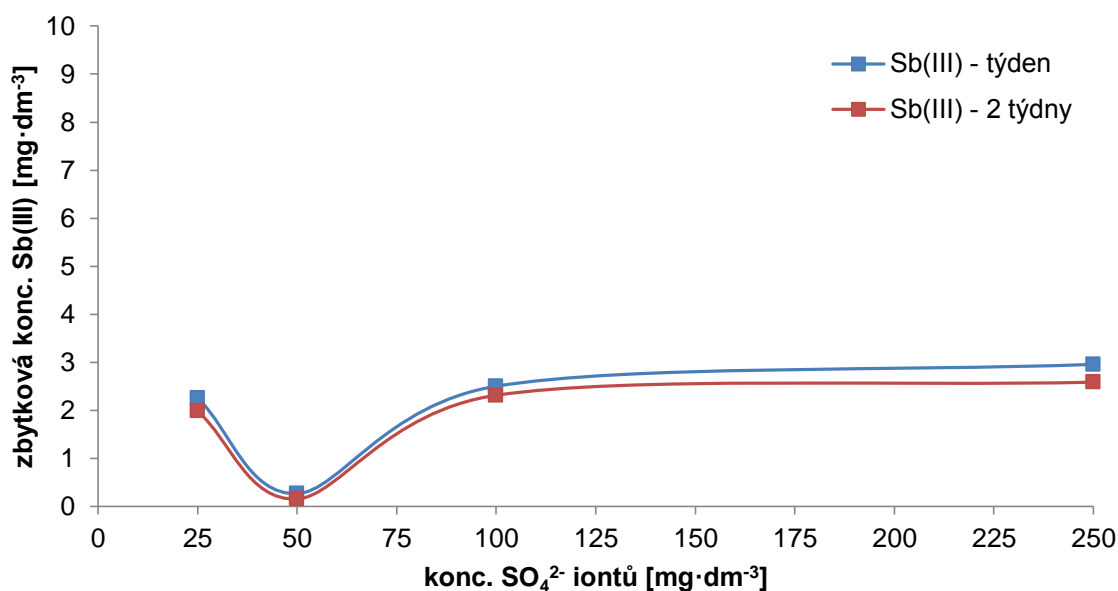
**Obrázek 17:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(V) v závislosti na koncentraci přidávaných uhličitanových iontů na odstranění Sb(V) z reakční směsi po 1 a 2 týdnech.

Vliv uhličitanových iontů na odstranění Sb(V) je opačný jako u Sb(III). Můžeme si povšimnout, že s přibývajícím koncentrací uhličitanových iontů se pokles koncentrace Sb(V) snižuje. S přibývajícím reakční dobou koncentrace Sb sice klesá, ale pouze zanedbatelně. Přídavek  $\text{CO}_3^{2-}$  má tedy značně negativní vliv na odstranění Sb(V) a účinnost odstranění je tedy snížena. Může to být dáno tím, že uhličitanové ionty soupeří s antimonem o místo na povrchu částice nZVI, dojde k jejich navázání na povrch nZVI a tím je zamezena eliminace Sb(V) z roztoku.

## Síranové ionty

**Tabulka 10:** Výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(III) v reakční směsi po jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích síranových iontů.

Vzorek č.	$m_{nZVI}$ [mg]	$c_{nZVI}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$c_{\text{SO}_4^{2-}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$c_{\text{Sb(III)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po týdnu	$c_{\text{Sb(III)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po 2 týdnech
1	80	400	25	<b>2,26</b>	<b>1,98</b>
2	80	400	50	<b>0,27</b>	<b>0,16</b>
3	80	400	100	<b>2,51</b>	<b>2,31</b>
4	80	400	250	<b>2,96</b>	<b>2,59</b>

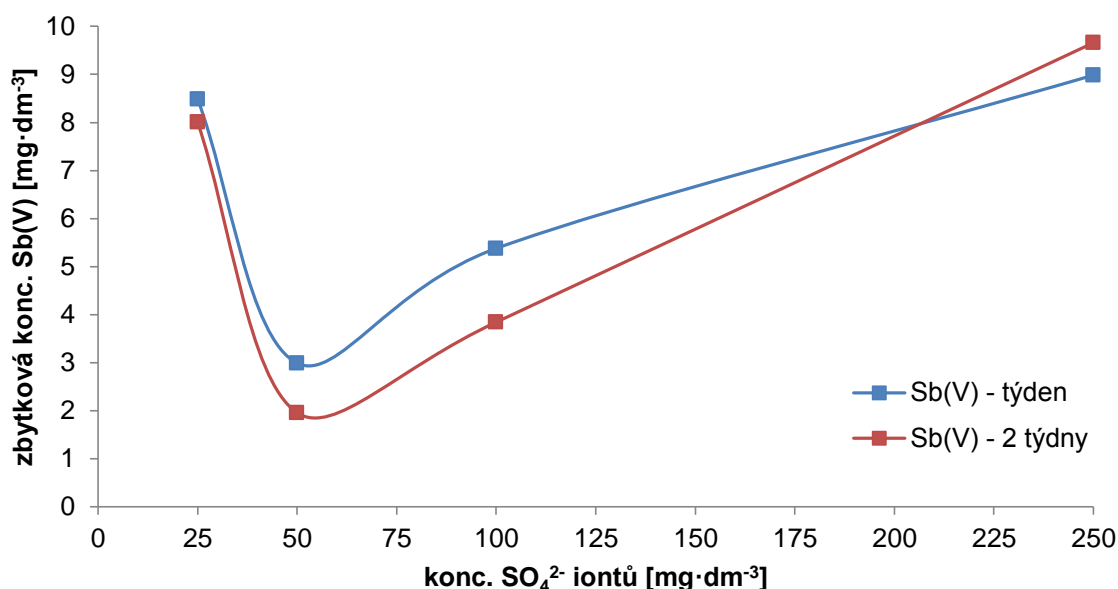


**Obrázek 18:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(III) v závislosti na koncentraci přidaných síranových iontů na odstranění Sb(III) z reakční směsi po 1 a 2 týdnech.

V grafu můžeme vidět, že po týdnu při koncentraci  $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  síranových iontů bylo odstraněno 97 % a po dvou týdnech 98 % Sb(III) z roztoku. Pouze tato koncentrace přidaných síranových iontů měla vliv na odstranění Sb a účinnost odstranění byla podpořena, ostatní koncentrace neměly vliv na účinnost odstranění Sb. Tento výkyv však může být dán experimentální chybou. Reakční doba měla zanedbatelný vliv na odstranění Sb(III). Můžeme tedy říci, že síranové ionty neměly vliv na odstranění Sb(III) z roztoku.

**Tabulka 11:** Výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(V) v reakční směsi po jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích síranových iontů.

Vzorek č.	$m_{nZVI}$ [mg]	$C_{nZVI}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{SO}_4^{2-}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{Sb(V)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po týdnu	$C_{\text{Sb(V)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po 2 týdnech
1	80	400	25	<b>8,49</b>	<b>8,00</b>
2	80	400	50	<b>2,99</b>	<b>1,96</b>
3	80	400	100	<b>5,38</b>	<b>3,84</b>
4	80	400	250	<b>8,99</b>	<b>9,66</b>



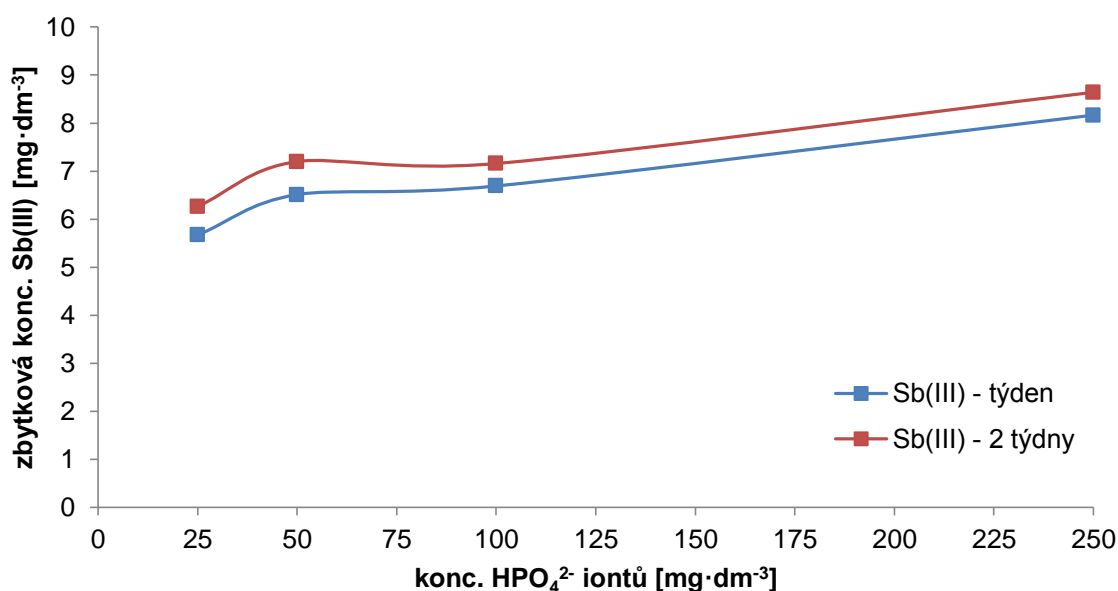
**Obrázek 19:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(V) v závislosti na koncentraci přidávaných síranových iontů na odstranění Sb(V) z reakční směsi po 1 a 2 týdnech.

Obdobně jako u Sb(III) při pohledu na graf si můžeme všimnout, že po týdnu při koncentraci  $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  se odstranilo největší množství Sb(V), celkem 70 % a po dvou týdnech 80 % Sb(V). Se zvyšující se koncentrací síranových iontů dochází k menšímu poklesu koncentrace Sb(V). S rostoucí reakční dobou se koncentrace Sb(V) snížila, avšak následně byl pokles menší. Na základě těchto výsledků můžeme říci, že  $\text{SO}_4^{2-}$  ionty měly negativní vliv na odstranění Sb(V) z roztoku a efektivita odstranění byla inhibována. Stejně jako u uhličitanových iontů může docházet ke konkurenčním bojům mezi antimonem a síranovými ionty za vzniku sulfidů antimonu, popřípadě  $\text{SO}_4^{2-}$  ionty mohou nahradit oxo-hydroxidy na povrchu nanočástic železa, což vede k poklesu adsorpčních míst pro navázání antimonu.<sup>62</sup>

## Hydrogenfosforečnanové ionty

**Tabulka 12:** Výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(III) v reakční směsi po jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích hydrogenfosforečnanových iontů.

Vzorek č.	$m_{nZVI}$ [mg]	$C_{nZVI}$ [mg·dm <sup>-3</sup> ]	$C_{HPO_4^{2-}}$ [mg·dm <sup>-3</sup> ]	$C_{Sb(III)}$ [mg·dm <sup>-3</sup> ] po týdnu	$C_{Sb(III)}$ [mg·dm <sup>-3</sup> ] po 2 týdnech
1	80	400	25	<b>5,67</b>	<b>6,26</b>
2	80	400	50	<b>6,51</b>	<b>7,20</b>
3	80	400	100	<b>6,69</b>	<b>7,16</b>
4	80	400	250	<b>8,17</b>	<b>8,64</b>

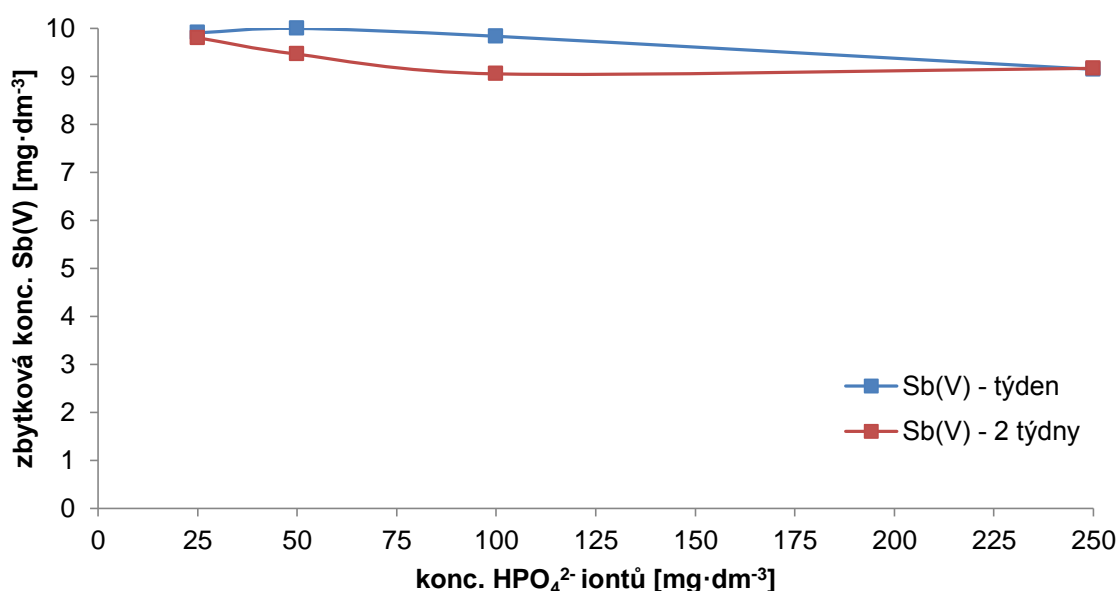


**Obrázek 20:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(III) v závislosti na koncentraci přidaných hydrogenfosforečnanových iontů na odstranění Sb(III) z reakční směsi po 1 a 2 týdnech.

Tento jev je vysvětlitelný vzájemnými konkurenčními boji mezi Sb(III) a HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, tyto ionty spolu „soutěží“ o adsorpční místo na povrchu nZVI<sup>60</sup>. Z grafu je vidět, že hydrogenfosforečnanové ionty inhibují eliminaci Sb(III) z roztoku. S narůstající reakční dobou je pokles koncentrace Sb(III) menší a s narůstající koncentrací těchto iontů v roztoku dochází k větší inhibici odstranění Sb(III) a účinnost odstranění se snižuje. Hydrogenfosforečnanové ionty mají tedy největší inhibující vliv na odstranění Sb(III) ze všech ostatních iontů. Disociační konstanty kyseliny fosforečné při pH 7 jsou pK<sub>1</sub>=2,16; pK<sub>2</sub>=7,21 a pK<sub>3</sub>=12,67.

**Tabulka 13:** Výsledné hodnoty zbytkové koncentrace Sb(V) v reakční směsi po jednom a dvou týdnech v závislosti na různých koncentracích hydrogenfosforečnanových iontů.

Vzorek č.	$m_{nZVI}$ [mg]	$C_{nZVI}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{HPO}_4^{2-}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]	$C_{\text{Sb(V)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po týdnu	$C_{\text{Sb(V)}}$ [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] po 2 týdnech
1	80	400	25	<b>9,90</b>	<b>9,80</b>
2	80	400	50	<b>9,99</b>	<b>9,46</b>
3	80	400	100	<b>9,83</b>	<b>9,05</b>
4	80	400	250	<b>9,14</b>	<b>9,16</b>



**Obrázek 21:** Grafické vyjádření zbytkové koncentrace Sb(V) v závislosti na koncentraci přidávaných hydrogenfosforečnanových iontů na odstranění Sb(V) z reakční směsi po 1 a 2 týdnech.

Stejně jako u Sb(III) mají hydrogenfosforečnanové ionty velký inhibující vliv na odstranění Sb(V), kdy antimon zůstává v roztoku při jakékoli koncentraci hydrogenfosforečnanů, je to dáno stejným kompetitivním chováním mezi ionty a antimonem. Reakční doba v inhibici nehraje příliš velkou roli.

## 4 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo studium efektivity odstranění antimonu v oxidačních stavech Sb(III) a Sb(V) z vodného prostředí pomocí nanočástic nulamocného železa v laboratorních podmínkách. Byl také testován vliv iontů běžně se vyskytujících ve vodách (chloridy, dusičnany, uhličitany, sírany a hydrogenfosforečnany) na efektivitu odstranění antimonu z vodného prostředí.

Byly studovány a porovnány koncentrace Sb(III) a Sb(V) ve vodném prostředí za využití nZVI o koncentracích 100, 200, 300 a 400 mg·dm<sup>-3</sup>. Dále byl sledován vliv koncentrace iontů běžně přítomných ve vodách na efektivitu odstranění antimonu z vodného prostředí. Testované koncentrace iontů činily 25, 50, 100 a 250 mg·dm<sup>-3</sup> v přepočtu na centrální atom daného iontu (soli). Počáteční koncentrace antimonu ve formách Sb(III) a Sb(V) byla 10 mg·dm<sup>-3</sup> také v přepočtu na samotný antimon. Zbytková koncentrace antimonu v oxidačních stavech Sb(III) a Sb(V) byla následně stanovena po čtyřech dnech, jednom týdnu a dvou týdnech (v přítomnosti iontů po týdnu a dvou týdnech) metodou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou ionizací (FA-AAS).

Efektivita odstranění antimonu z vody pomocí nanočástic nulamocného železa dosahovala lepších výsledků u Sb(III) než u Sb(V). Přítomnost iontů chloridových a hydrogenfosforečnanových měla nepříznivý vliv na odstranění Sb(III), kdy hydrogenfosforečnanové ionty inhibovali eliminaci Sb(III) z roztoku v největší míře. Naopak ionty uhličitánové měly pozitivní vliv na odstranění Sb(III) a účinnost efektivity nZVI byla podpořena. Ionty síranové a dusičnanové měly pouze zanedbatelný vliv na odstranění Sb(III) z roztoku. U formy Sb(V) měly ionty chloridové pozitivní vliv a dusičnanové pouze mírný, nicméně pozitivní vliv na odstranění antimonu z roztoku. Ionty uhličitánové, síranové a hydrogenfosforečnanové měly negativní vliv na odstranění Sb(V) z roztoku, kdy největší inhibice eliminace Sb(V) byla zaznamenána u iontů hydrogenfosforečnanových. Avšak je potřeba dalšího prozkoumání vlivu těchto iontů na odstranění Sb(III) a Sb(V) z roztoku.

## 5 SUMMARY

The aim of this bachelor thesis was to study the effectiveness of removal of antimony in oxidation states Sb(III) and Sb(V) from the aquatic system using nanoparticles of zero-valent iron in laboratory conditions. The influence of ions commonly found in water (chlorides, nitrates, carbonates, sulphates and hydrogen phosphates) on the effectiveness of antimony removal from water was also tested.

Concentrations of Sb (III) and Sb (V) in aquatic system using nZVI at concentrations of 100, 200, 300 and 400 mg·dm<sup>-3</sup> were studied and compared. Furthermore, the effect of the concentration of ions normally present in water on the effectiveness of antimony removal from water was investigated. Tested ion concentrations were 25, 50, 100 and 250 mg·dm<sup>-3</sup> converted to the central atom of the given ion (salt). The initial antimony concentration in oxidation states Sb(III) and Sb(V) was 10 mg·dm<sup>-3</sup> also calculated on antimony. The residual antimony concentration in the oxidation states Sb(III) and Sb(V) was subsequently determined after four days, one week and two weeks (in the presence of ions after a week and two weeks) by atomic absorption spectrometry with flame ionization (FA-AAS).

Effectiveness of antimony removal from water using zero-valent iron nanoparticles achieved better results in Sb(III) than in Sb(V). The presence of chloride and hydrogen phosphate ions had an adverse effect on the removal of Sb(III), where the hydrogen phosphate ions largely inhibited the elimination of Sb(III) from the solution. In contrast, carbonate ions had a positive effect on the removal of Sb(III) and the effectiveness of nZVI was promoted. Sulphate and nitrate ions only had a negligible effect on the removal of Sb(III) from the solution. In form of Sb(V), the chloride ions had a positive effect and the nitrate only had a slight but positive effect on the removal of antimony from the solution. Carbonate, sulphate and hydrogen phosphate ions had a negative effect on the removal of Sb(V) from the solution, where the greatest inhibition of Sb(V) elimination was observed with hydrogen phosphate ions. However, further investigation of the effect of these ions on the removal of Sb(III) and Sb(V) from solution is needed.

## 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. LANGHAMMER, J.: Ochrana vod před znečištěním. iForum [online]. **2004**, 1. Dostupné z: <https://iforum.cuni.cz/IFORUM-1130.html>
2. HORÁK, J.: Vzpomínky pamětníka na vývoj čistoty vodních toků v souvislosti s výrobou a používáním chemických látek. *Chem. Listy*, **2009**, **103**(7), s. 523, ISSN 1213-7103.
3. HOLÝ, P.: U vody o vodě. *Chem. Listy*, **2013**, **107**(7), s. 517, ISSN 1213-7103.
4. KOTYZA, J., SOUDEK, P., KAFKA, Z., VANĚK, T.: Léčiva – „nový“ enviromentální polutant. *Chem. Listy*, **2009**, **103**(7), s. 540–547, ISSN 1213-7103.
5. LANGHAMMER, J.: Kvalita povrchových vod a jejich ochrana, KFGG PŘF UK, Praha, **2002**.
6. KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J.: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chem. Listy*, **2002**, **96**(7), s. 611–617, ISSN 1213-7103.
7. HAGAROVÁ, I., KUBOVÁ, J.: Špeciácia antimónu vo vodách s využitím spojenia separačných technik s metódami atómovej spektrometrie. *Chem. Listy*, **2008**, **102** (9), s. 782–790, ISSN 1213-7103.
8. VOJTEKOVÁ, V., POPERNÍKOVÁ, Z., ABUSENAINA, A. M. M.: Antimón v rôznych zložkách životného prostredia. *Chem. Listy*, **2014**, **108**(02), s. 135–140, ISSN 1213-7103.
9. HAGAROVÁ, I., ŽEMBERYOVÁ, M.: Stanovenie antimónu v pôdach metódou elektrotermickej atómovej absorpčnej spektrometrie. *Chem. Listy*, **2004**, **98**(10), s. 926–929, ISSN 1213-7103.
10. CUNDY, A. B., HOPKINSON, L., R. L. D. WHITBY.: Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Science of The Total Environment*. 400, **2008**, s. 42 – 51.
11. NOVÁKOVÁ, T., ŠVÁB, M., ŠVÁBOVÁ, M.: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. *Chem. Listy*, **2009**, **103**(7), s. 524 – 532. ISSN 1213-7103.
12. LOUČKA, T.: Chemie životního prostředí. Univerzita J. E. Purkyně, Ústí n. Labem, **2014**.
13. SMOLÍK, J.: Eliminace těžkých kovů pomocí adsorpce. Ostrava, **2009**. Bakalářská. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce: Ing. Nikolas Mucha, Ph.D.
14. RANGABHASHIYAM, S., BALASUBRAMANIAN, P.: Characteristics, performances, equilibrium and kinetic modeling aspects of heavy metal removal using algae. *Bioresource Technology Reports*. **2019**(5), s. 261-279.



15. LI, J., ZHENG, B., HE, Y., ZHOU, Y., CHEN, X., RUAN, S., YANG, Y., DAI, CH., TANG, L.: Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2018**(156), s. 125-134.
16. UNGUREANU, G., SANTOS, S., BOAVENTURA, R., BOTELHO, C.: Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of Environmental Management*. **2015**(151), s. 326-342.
17. HAVELCOVÁ, M., MIZERA, J., MACHOVIČ, V., PŘIBYL, O., BORECKÁ, L., KRAUSOVÁ, I.: Sorbenty na bázi huminových látek a chitosanu. *Chem. Listy*, **2011**, **105**(12), s. 913–917, ISSN 1213-7103.
18. CHRÁSTKOVÁ, I.: Odstraňování těžkých kovů z vodního prostředí mikroorganismy a rostlinami. Brno, **2009**. Bakalářská. Masarykova Univerzita. Vedoucí práce: Doc. RNDr. Miroslav Němec, Csc.
19. CHOMISTEKOVÁ, Z., CULKOVÁ, E., BELLOVÁ, R., MELICHERČÍKOVÁ, D., DURDIK, J., BEINROHR, E., RIEVAJ, M., TOMČÍK, P.: Metódy a postupy stanovenia antimónu ako environmentálne významného analytu. *Chem. Listy*, **2016**, **110**(10), s. 671–677, ISSN 1213-7103.
20. RÚRIKOVÁ, D., DZIAČKOVÁ, L.: Stripping voltampérometrické stanovenie anorganických foriem antimónu v prírodných vodách. *Chem. Listy*, **2003**, **97**(10), s. 1017–1023, ISSN 1213-7103.
21. HESLOP, R. B., JONES, K.: Anorganická chemie. Průvodce pro pokročilé studium. SNTL, Praha, **1982**.
22. TEJNEVSKÝ, V.: Použití metodiky sekvenční extrakce pro zjištění speciace antimonu v kontaminovaných půdách. Praha, **2007**. Diplomová. Univerzita Karlova v Praze. Vedoucí práce RNDr. Vojtěch Ettler, PhD.
23. FARKAŠOVSKÁ, I., ZÁVADSKÁ, M., ŽEMBERYOVÁ, M.: Stanovenie a špeciácia antimónu vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. *Chem. Listy*, **1999**, **93**(3), s. 173–180, ISSN 1213-7103.
24. MAŽÁRIOVÁ, G., TRŽIL, J., JIRKOVSKÝ, R.: Abeceda chemických prvkov. 2. vyd. Bratislava: Alfa, **1985**, s. 189-190, ISBN (brož.).
25. OBIAKOR, M. O., TIGHE, M., PEREG, L., WILSON, S. C.: Bioaccumulation, trophodynamics and ecotoxicity of antimony in environmental freshwater food webs. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2017**, **47**(22), s. 2208-2258, ISSN: 1064-3389.
26. BŘEZINA, F., PASTOREK, R., ŠINDELÁŘ, Z., MOLLIN, J.: Chemické tabulky anorganických sloučenin. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, **1986**, s. 28, 49, 50, ISBN (brož.).

27. REMY, H., ŠKRAMOVSKÝ, S.: Anorganická chemie. I. díl, 2. české vyd. *Překl.: Vladimír MACHÁLEK, Liselotte PAČESOVÁ, Marie ŠKOLOVÁ*. Praha: SNTL – nakladatelství technické literatury, **1971**.
28. Antimonit: e-shop. *Sběratel minerálů* [online]. Praha, **2010**. Dostupné z: <http://www.sberatelmineralu.cz/mineralogicky-system/sulfidy/antimonit-10969.html>
29. JESENAK, K.: Potulky po Slovensku s Karolom Jesenákom. O antimóne v slovenských horách. **2016**. Dostupné online: [https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/chem/kag/Zam-Jesenak/DnesnaSkola/dnesna\\_skola\\_sept\\_2016\\_Potulky\\_po\\_Slovensku\\_s\\_Karolom\\_Jesenakom\\_O\\_antimone\\_v\\_slovenskych\\_horach.pdf](https://fns.uniba.sk/fileadmin/prif/chem/kag/Zam-Jesenak/DnesnaSkola/dnesna_skola_sept_2016_Potulky_po_Slovensku_s_Karolom_Jesenakom_O_antimone_v_slovenskych_horach.pdf).
30. PELCLOVÁ, D.: Pneumokoniózy [online]. 11(5) **2009**, s. 232–235. Dostupné z: <http://www.internimedicina.cz>
31. BRUNE, D., NORDBERG, G., WESTER, P. O.: *Sci. Total Environ.* 16, s. 13, **1980**.
32. ENGELS, S., NOWAK, A.: Chemické prvky: historie a současnost. (*překl. Lubor JENŠOVSKÝ*), Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, **1977**, s. 27, ISBN 80-266-0097-8.
33. ARNDT, T.: Antimon. *Celostní medicína* [online]. **2018**. Dostupné z: <https://www.celostnimedicina.cz/antimon.htm>
34. FILELLA, M., BELZILE, N. a CHEN, Y.: Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews.* **2002**(57), s. 125-176.
35. GRINBERG, A. A.: Úvod do chemie komplexních sloučenin. *Překl. Zdeněk ŠÍR*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, **1954**, s. 153, 156, 371-372, *Studie a prameny. Sekce chemická, sv. 8*, ISBN (brož.).
36. SABBATINI, P., YRAZU, F., ROSSI, F., THERN, G., MARAJOFSKY, A. a FIDALGO DE CORTALEZZI, M. M.: Fabrication and characterization of iron oxide ceramic membranes for arsenic removal. *Water Research.* **2010**(44), s. 5702-5712.
37. BIELA, R., KUČERA, T., VOSÁHLO, J.: Sledování účinnosti sorpčních materiálů na odstranění arsenu i jiných prvků z vody. *Sborník konference Pitná voda*. Brno: VUT, **2012**, s. 321-326. ISBN 978-80-905238-0-7.
38. ATKINS, P. a J. DE PAULA: Fyzikální chemie. Praha: VŠCHT, **2013**.
39. BARTOVSKÁ, L. a ŠIŠKOVÁ, M.: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Praha: VŠCHT v Praze, **2005**.
40. MOLLIN, J.: Heterogenní systémy II. UP Olomouc, Olomouc, **1983**.
41. DOHÁNYOS, M., KOLLER, J. a STRNADOVÁ, N.: Čištění odpadních vod. 2. dotisk, Praha: VŠCHT, **2004**, ISBN 80-708-0316-9.

42. MALÝ, J. a HLAVÍNEK, P.: Čištění průmyslových odpadních vod. 1. vydání, Brno: Noel 2000, **1996**, ISBN 80-860-2005-3.
43. TUČEK, F., CHUDOBA, J. a KONÍČEK, Z.: Základní procesy a výpočty v technologii vody. 2. Vydání, Praha: SNTL, **1988**, ISBN 80-7080-272-3.
44. PIVOKONSKÝ, M.: Úprava podzemních a povrchových vod. Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta UK, **2016**, s. 33. Dostupné online: [http://www.pivokonsky.wz.cz/UV/uprava\\_vod\\_8.pdf](http://www.pivokonsky.wz.cz/UV/uprava_vod_8.pdf)
45. PECHOUŠEK, J.: Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu. **2010**, s. 19. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf>
46. BULÁNEK, R.: Povrchové jevy na pevných látkách. Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, **2014**, s. 118.
47. NOVÁKOVÁ, T., ŠVÁB, M., ŠVÁBOVÁ, M.: Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. *Chem. listy*, **2009**, **103**(7), s. 524-532, ISSN 1213-7103.
48. ČANECKÁ, L., BUJDOŠ, M., BORIOVÁ, K.: Oxo-hydroxidy železa a ich potenciálne využitie na zníženie obsahu niektorých nežiaducich prvkov v prírodnom prostredí prostredníctvom sorpčných mechanizmov. *Chem. listy*, **2015**, **109**(2), s. 105-108, ISSN 1213-7103.
49. FILIP, J., DOUŠOVÁ, B., JAKUBÍKOVÁ, B., ŠAFAŘÍK, I., MEDŘÍK, I., ZBOŘIL, R.: Využití odpadních hydroxid-oxidů železitých pro čištění kontaminovaných vod. RCPTM, Univerzita Palackého v Olomouci.
50. LACINA, P., DVOŘÁK, V., VODIČKOVÁ, E.: Využití nanomateriálů na bázi nulamocného železa při in-situ sanacích podzemních vod. *Geochémia*, **2015**, Bratislava, s. 113-116, ISBN 978-80-8174-015-2.
51. ZHANG, W.: Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*. **2003**(5), s. 323-332.
52. GUO, X., WU, Z., HE, M., MENG, X., JIN, X., QIU, N., ZHANG, J.: Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: Adsorption behavior and surface structure. *Journal of Hazardous Materials*. **2014**(276), s. 339-345.
53. KHARISOV, B. I., DIAS, R. H. V., KHARISSOVA, O. V., JIMÉNEZ-PÉREZ, V. M., PÉREZ, B. O., MUÑOZ FLORES, B.: Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications. *RSC Advances*. **2012**(2), s. 9325-9358.
54. STEFANIUK, M., OLESZCZUK, P., SIK OK, Y.: Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*. **2016**(287), s. 618-632.

55. ČERNÍK, M.: Chemicky podporované in situ sanační technologie. 1. Vydání, Praha: VŠCHT, **2010**. ISBN 978-80-7080-767-5.
56. ZAHMAKIRAN, M., ÖZKAR, S.: Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale*. **2011**(3), s. 3462-3481.
57. DORJEE, P., AMARASIRIWARDENA, D., XING, B.: Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study. *Microchemical Journal*. **2014**(116), s. 15-23.
58. 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. *Separation and Purification Technology*. **2010**(76), s. 184-190.
59. XI, J., HE, M., WANG, K., ZHANG, G.: Adsorption of antimony (III) on goethite in the presence of competitive anions. *Journal of Geochemical Exploration*. **2013**(132), s. 201-208.
60. QI, P., PICHLER, T.: Competitive adsorption of As(III), As(V), Sb(III) and Sb(V) onto ferrihydrite in multi-component systems: Implications for mobility and distribution. *Journal of Hazardous Materials*. **2017**(330), s. 142-148.
61. CHOE, S., LILJESTRAND, H. M., KHIM, J.: Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry*. **2004**(19), s. 335-342.
62. TANBOONCHUY, V., GRISDANURAK, N., LIAO, CH.: Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**(205-206), s. 40-46.