

Redox reactions of antimony in the aquatic and terrestrial environment

Doctoral Thesis

Author(s):

Leuz, Ann-Kathrin

Publication date:

2006

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005206944>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH NO. 16582

Redox reactions of antimony in the aquatic and terrestrial environment

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
Doctor of Science

presented by

ANN-KATHRIN LEUZ

Diplom Umweltwissenschaftlerin
Carl von Ossietzky University of Oldenburg
born on November 1, 1975
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Bernhard Wehrli, examiner
Dr. C. Annette Johnson, co-examiner
Prof. Dr. Ruben Kretzschmar, co-examiner

2006

Zusammenfassung

Antimon (Sb) ist ein toxisches Element mit ähnlichen chemischen Eigenschaften wie Arsen. Der Einsatz von Sb in industriellen Produkten, insbesondere in Flamm- schutzmitteln und als Additiv in Bleilegerungen, z.B. in Batterien und Munition ge- winnt zunehmend an Bedeutung. In der Umwelt kommt Sb in den zwei Oxida- tionszuständen Sb(III) und Sb(V) vor. In aquatischen Systemen ist Sb(V) die vorherrschende Spezies, welche als Hydroxidkomplex $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ vorliegt. Nur ein kleiner Teil des gelösten Sb liegt im dreiwertigen Zustand als neutraler Hydroxidkomplex $\text{Sb}(\text{OH})_3$ vor. Es wird vermutet, dass die Löslichkeit von Sb(III) entweder durch die Sorption an Fe-, Mn- und Al-Oxiden oder durch die Ausfällung als Oxid stärker als für Sb(V) kontrolliert wird. Daher kann Sb durch Oxidationsprozesse in der Umwelt mobilisiert werden. Ein besseres Verständnis der Bedingungen, unter welchen Sb oxidiert, ist daher notwendig um potentielle Risiken für Mensch und Umwelt beurteilen zu können.

Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktionsbedingungen und -kinetiken der Oxidation von Sb(III) zu Sb(V) mit natürlichen Oxidationsmitteln zu bestimmen. Der Einfluss von Eisenhydroxiden auf die Mobilität von Sb wurde untersucht, da diese sowohl als Sorptionsmittel als auch als Oxidationsmittel für Sb wirken können. Extraktions- methoden für Böden wurden an verschiedenen Sb Verbindungen sowie kontaminierten Böden getestet, um eine Methode zu entwickeln, die gleichzeitig Informationen über den Oxidationszustand und die Bindungsart von Sb im Boden liefert.

Die Sb(III) Oxidation mit O_2 war sehr langsam und konnte nur in alkalischen Lö- sungen gemessen werden. Bei pH 10.9 wurde eine Halbwertszeit von 230 Tagen und bei pH 12.9 von 3 Tagen bestimmt. Für umweltrelevante Bedingungen (pH 8.5) erhält man durch Extrapolation eine Halbwertszeit von 170 Jahren.

H_2O_2 ist ein stärkeres Oxidationsmittel als O_2 , welches bei der Reduktion von O_2 entsteht. Die Ratenkoeffizienten für die Sb(III) Oxidation mit H_2O_2 nahmen mit sin- kender H^+ Konzentration im pH Bereich von 8.1 bis 11.7 zu. Oberhalb von pH 11.7 waren die Ratenkoeffizienten pH unabhängig. In Oberflächengewässern bei pH 8 wur- den Halbwertszeiten von 117 Tagen für eine 10^{-6} M und 32 Jahren für 10^{-8} M H_2O_2 Konzentration berechnet.

Während der Reaktion von Fe(II) mit O_2 werden reaktive Zwischenprodukte, wie z.B. $\text{O}_2^{\cdot-}$, H_2O_2 und Fe(IV) gebildet, welche Sb(III) sehr schnell bei neutralen pH- Werten oxidierten. In der Gegenwart von Fe(II) folgten die Ratenkoeffizienten für die Sb(III) Oxidation dem gleichen Trend wie jene der Fe(II) Oxidation und nahmen mit steigendem pH zu. Die Halbwertszeiten für Sb(III) betragen 35 Stunden bei pH 5 und 1.4 Stunden bei pH 6.2. In der Gegenwart von Fe(II)+ H_2O_2 wurde Sb(III) bei pH 3 7000 mal und bei pH 7 20 mal schneller oxidiert als mit Fe(II)+ O_2 . Experimente mit 2-

Propanol haben gezeigt, dass bei tiefen pH-Werten $\cdot\text{OH}$ -Radikale an der Sb Oxidation beteiligt sind. Bei neutralen pH-Werten ist ein anderes Zwischenprodukt, möglicherweise Fe(IV), an der Sb(III) Oxidation beteiligt.

Anhand von Adsorptionsexperimenten an Goethit mit Sb(III) und Sb(V) wurde untersucht, ob Sb an Eisenhydroxide gebunden oder oxidiert und dann freigesetzt wird. Beide Sb Spezies bilden innersphärische Komplexe an der Goethitoberfläche. Während Sb(V) an Goethit nur unterhalb von pH 7 stark adsorbierte, band Sb(III) an Goethit über den ganzen pH-Bereich von 3-12. Eine schwache Desorption (<15%), die durch die Oxidation von Sb(III) zu Sb(V) verursacht wurde, konnte oberhalb von pH 7 in den Adsorptionsexperimenten mit Sb(III) gemessen werden. Zeitreihen bei verschiedenen pH-Werten (3, 5.9 und 9.7) zeigten, dass mindesten 38% vom adsorbierten Sb(III) innerhalb von 7 Tagen oxidierte. Die Oxidationsratenkoeffizienten waren pH-unabhängig, die Menge an gebildetem Sb(V) nahm jedoch mit steigendem pH zu. Durch die Oxidation wurden >30% der totalen Sb Konzentration bei pH 9.7 freigesetzt, während bei den beiden tieferen pH-Werten keine Freisetzung von Sb(V) festgestellt wurde. Die Abhängigkeit der Sb(III) Oxidation von der Desorption weist daraufhin, dass nur ein kleiner Anteil der Oberfläche bezüglich der Sb(III) Oxidation reaktiv ist.

Die Extraktionsmittel Wasser, Oxalat und Oxalat-Ascorbinsäure wurden an elementarem Sb, Sb_2O_3 , $\text{KSb}(\text{OH})_6$ und Goethit, an dem Sb(III) oder Sb(V) adsorbiert war, sowie an Bodenproben von Schiessanlagen getestet. Extraktionen von Bodenproben mit Wasser zeigten, dass ein Wasser zu Festphasenverhältnis von 100:1 geeignet war, um eine Sättigung bezüglich Sb zu vermeiden. Der wasserlösliche Anteil in den Bodenproben betrug bis zu 15% des totalen Sb Gehaltes. Die Oxalatextraktion erwies sich als nicht geeignete Methode zur Bestimmung von gebundenem Sb an amorphen Eisenhydroxiden, da Oxalat elementares Sb oxidierte und Sb von kristallinen Eisenhydroxiden desorbierte. Dagegen konnte die Oxalat-Ascorbinsäure Extraktion zur Bestimmung von gebundenem Sb an amorphen und kristallinen Eisenhydroxiden verwendet werden. Zusätzlich blieb die Spezierung von Sb(III) und Sb(V) während der Extraktion erhalten. Gemäss dieser Extraktion sind über 75% des totalen Sb Gehaltes in kontaminierten Böden gebunden an Eisenhydroxiden.

Diese Arbeit zeigt, dass Sb(III) in Oberflächengewässern wahrscheinlich mit H_2O_2 oder $\text{Fe}(\text{II})+\text{H}_2\text{O}_2$ oxidiert wird. In oxischen Böden und Sedimenten führt hauptsächlich die Adsorption von Sb an Eisenhydroxiden zur Oxidation. Die Reaktion mit $\text{Fe}(\text{II})$ und O_2 ist an Grenzschichten zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen von Bedeutung. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, dass Sb(III) in der Umwelt leicht oxidiert. Dies erklärt warum Sb(V) die dominante Spezies in Gewässern und Böden ist. Zukünftige Studien zu Sb Kontaminationen könnten sich daher schwerpunktmässig mit der Geochemie von Sb(V) befassen.

Summary

Antimony is an element widely used in industrial products. The main applications are in flame retardant formulations and in lead alloys for lead-acid batteries and ammunition. Very little is known about its toxicity and geochemistry but it is assumed to have a similar behavior to Arsenic (As). In the aquatic environment, the oxidation states Sb(III) and Sb(V) commonly occur. Under oxic conditions, the more soluble species Sb(V) predominates and is present as Sb(OH)_6^- . It appears that Sb(III) has a stronger affinity for Al, Mn and Fe (hydr)oxides and that its oxide (Sb_2O_3) is less soluble than that of Sb(V). This indicates that oxidation processes may lead to the mobilization of Sb in the environment and that an understanding of Sb(III) oxidation reactions is important in order to assess the risk posed to humans and the environment.

The main aim of this thesis was to investigate whether and how quickly Sb(III) is oxidized by naturally-occurring oxidants. The potential of Fe (hydr)oxides to immobilize Sb due to sorption or to mobilize it by oxidation was the main focus. To assess the binding of Sb and its oxidation state in soils, common extraction methods were tested on different Sb compounds and applied to contaminated soil samples.

The oxidation of Sb(III) by O_2 was very slow and only occurred in alkaline solutions. Half-lives ranged from 230 days to 3 days at pH values between 10.9 and 12.9. For environmentally relevant conditions (pH 8.5), the half-life was extrapolated to 170 years.

A more powerful oxidant for Sb(III) is H_2O_2 , which is produced by reduction of O_2 . The pseudo-first-order rate coefficients of Sb(III) oxidation by H_2O_2 increased inversely proportional to the H^+ concentration in a pH-range of 8.1 to 11.7. Above pH 11.7 no pH-dependence was observed. In sunlit surface waters, estimated half-lives vary from 32 years to 117 days at pH 8 for H_2O_2 concentrations of 10^{-8} and 10^{-6} M, respectively.

During the oxidation of Fe(II) by O_2 , Sb(III) was quickly oxidized by reactive intermediates at neutral pH values. The pseudo-first-order rate coefficients increased with increasing pH and followed a similar pH trend as those of the Fe(II) oxidation reaction. Half-lives of Sb(III) were 35 and 1.4 h at pH 5.0 and pH 6.2, respectively. The Sb(III) oxidation in the presence of Fe(II) and H_2O_2 (Fenton reaction) was about 7000 and 20 times faster at pH 3 and 7 than in the presence of Fe(II) and O_2 . Experiments with 2-propanol showed that $\cdot\text{OH}$ radicals were involved in the Sb(III) oxidation at low pH values and other intermediates, possibly Fe(IV), were more important at neutral pH values.

Whether Sb(III) and Sb(V) are sorbed and immobilized on Fe (hydr)oxides, or whether Sb(III) is oxidized and released, was investigated in the presence of goethite. Antimony(V) was strongly adsorbed on goethite in the pH range 3 -7, while desorption

occurred above pH 7. In contrast, Sb(III) strongly sorbed to goethite over a wide pH range 3-12. Weak desorption of Sb (<15%) above pH 7 was the result of Sb(III) oxidation and subsequent release of Sb(V). Time series showed that adsorbed Sb(III) was partly oxidized with weakly pH-independent rate coefficients at pH 3.0, 5.9 and 9.7, respectively. At these pH values, 35, 50 and 90%, respectively, of Sb(III) was oxidized within 7 days. Below pH 7.3, no desorption of Sb occurred within 35 days, whereas 30% of total Sb was released into the solution at pH 9.9. More Sb(III) was oxidized when desorption occurred, indicating that only a small percentage of the goethite surface is reactive with respect to Sb(III) oxidation.

The extraction agents water, oxalate and oxalate/ ascorbic acid were evaluated with elemental Sb, Sb₂O₃, KSb(OH)₆, goethite with adsorbed Sb(III) or Sb(V) and with soils, contaminated by Sb due to ammunition. A water to solid ratio of 100:1 was found to be appropriate to avoid saturation effects during extraction. The mobile fraction of Sb in soils ranged between 3 and 15%. Since elemental Sb was completely extracted by oxalate due to oxidation of Sb(0) to Sb(III), and Sb(III) and Sb(V) were desorbed from goethite during oxalate extraction, oxalate extractions proved inadequate to determine the Sb fraction associated with amorphous Fe oxides. The oxalate-ascorbic acid extraction was found to be a reasonable method to determine the fraction of Sb bound to amorphous and crystalline Fe (hydr)oxides. In addition, the speciation of Sb remained unaltered during this extraction procedure. According to oxalate-ascorbic acid extraction a large fraction of total Sb (>75%) was associated to amorphous and crystalline Fe oxides in soils from shooting ranges.

In conclusion, it is probable that Sb(III) oxidation by both H₂O₂ and the Fenton reaction occurs in sunlit surface waters. In soils and sediments, Fe oxidizes Sb(III) irrespectively of the oxidation state of Fe. In oxic soils, Sb(III) adsorbed on Fe (hydr)oxides is oxidized, whereas at the oxic-anoxic interface the Fe(II) oxidation occurs and co-oxidizes Sb(III). The results indicate that Sb(III) is susceptible to oxidation in most environmental compartments and thus provide an explanation as to why such low Sb(III) concentrations are found in water and soils. Future studies on geochemical properties of Sb with regard to contamination will therefore need to focus on Sb(V).