

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie



**VLIV VYBRANÝCH KATIONTŮ A ANIONTŮ NA
EFEKTIVITU ODSTRANĚNÍ ARSENIČNANŮ
Z VOD ZA VYUŽITÍ SLOUČENIN ŽELEZA
V OXIDAČNÍM STAVU +5**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Marie Jančaříková
Studijní program:	B1407 Chemie
Studijní obor:	Ekochemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.

Olomouc 2014

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Marie Jančaříková
Název práce:	Vliv vybraných kationtů a aniontů na efektivitu odstranění arseničnanů z vod za využití sloučenin železa v oxidačním stavu +5
Typ práce:	bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.
Rok obhajoby:	2014
Abstrakt:	Cílem práce bylo zjistit, jak ovlivňují ionty běžně přítomné ve vodách sorpci arsenu za využití sloučenin na bázi železa v oxidačním stavu +5. Byl studován vliv koncentrace iontů a to konkrétně Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} a PO_4^{3-} . Testované koncentrace jednotlivých iontů byly 10, 25, 50, 100, 250 a 500 mg/l. Počáteční koncentrace As v oxidačním stavu +5 byla 10 mg/l a 1 mg/l. Zbytková koncentrace As(V) byla stanovena pomocí metody AAS.
Klíčová slova:	Arsen(V), sorpce, AAS, sloučeniny Fe(V), oxidy železa, vliv iontů
Počet stran:	36
Počet příloh:	-
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification

Author's first name and surname: Marie Jančaříková

Title: The effect of selected cations and anions on the efficiency of removal of arsenate from water using ferrate(V)

Type of thesis: bachelor

Department: Department of Physical Chemistry

Supervisor: Doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.

The year of presentation: 2014

Abstract: The aim of the study was to determine how they affect the ions normally present in water sorption of arsenic using iron-based compounds in the oxidation state +5. The influence of the ion concentration and more specifically Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} . The tested concentrations of the individual ions were 10, 25, 50, 100, 250 and 500 mg/l. The initial concentration of As in the +5 oxidation state was 10 mg/l and 1 mg/l. Residual concentrations of As(V) were determined by AAS method.

Keywords: Arsenic(V), sorption, ferrate(V), iron oxides

Number of pages: 36

Number of appendices: -

Language: Czech

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval sama pod vedením pana Doc. RNDr. Roberta Prucka, Ph.D s použitím uvedených zdrojů.

Bakalářská práce byla vypracována na Katedře fyzikální chemie.

V Olomouci, dne

Podpis:

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce, panu Doc. RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za odborné vedení, připomínky, poskytnutou literaturu, pomoc při vyhodnocování dat z AAS a cenné rady. Také bych chtěla poděkovat pracovníkům RCPTM za dodání železných sorbentů, panu Mgr. Michalu Kolářovi, Ph.D. za instruktáž o manipulaci ve flowboxu. Velké díky patří také paní laborantce Karle Slavičkové za ochotu při půjčování laboratorního skla.

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Znečištění životního prostředí toxickými prvky	8
3. Arsen	10
3.1 Vlastnosti	10
3.2 Výskyt.....	11
3.3 Průmyslová výroba	11
3.4 Využití	12
3.5 Toxicita	12
4. Odstranění arsenu z vod	14
4.1 Sorbenty na bázi železa.....	15
5. Atomová absorpční spektrometrie	18
5.1 Základní části AAS	19
6. Přístroje a chemikálie.....	21
6.1 Pracovní postup.....	21
7. Výsledky a diskuze	23
7.1 Koncentrační závislost sorbentu na odstranění As (V).....	Chyba! Záložka není definována.
7.2 Vliv vybraných iontů na odstranění As (V) o koncentraci 10 mg/l.....	Chyba! Záložka není definována.
7.3 Vliv vybraných iontů na odstranění As (V) o koncentraci 1 mg/l.....	Chyba! Záložka není definována.
8. Závěr	32
8.1 Summary.....	33
9. Literatura.....	34

1. Úvod

Znečištění vody arsenem je celosvětovým problémem. Vysoké koncentrace arsenu ve vodách byly zaznamenány v USA, Číně, Bangladéši, Chile, Taiwanu, Mexiku, Argentině, Polsku, Kanadě, Japonsku, Maďarsku a Indii. Okolo 21 zemí z různých částí světa zaznamenaly kontaminaci podzemní vody arsenem. Důvod znečištění sahá až do minulosti díky zemědělským a průmyslovým pracím ze spalování fosilních paliv v popílku, hutním a rudným průmyslem z výparů, z koželužen, aplikací insekticidů a herbicidů, kouřením, z léčiv pro veterinární medicínu. Bylo zavedeno mnoho zákonů a vyhlášek, které upravují ochranu povrchových a podzemních vodních zdrojů před znečištěním.¹

Vyhláška č. 252/2004 Sb. stanovuje nejvyšší limitní hodnotu pro arsen v pitné vodě jako 10 µg/l.² Nejvyšší limitní hodnota pro průmyslové a zemědělské odpadní vody se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 1,5 mg/l podle toho, o který druh průmyslu nebo zemědělství se jedná. Limitní hodnota arsenu pro užívání povrchové vody pro vodárenské účely je 5 µg/l. Tyto hodnoty lze najít v Nařízení vlády č. 61/2003 Sb.³

Bylo vyzkoušeno mnoho metod jak arsen z vody odstranit. Tyto metody jsou běžné v různých odvětvích průmyslu a vzrůstá jejich použití také pro čištění podzemních vod a kontaminované půdy.⁴ Zvláště se teď výzkum zaměřuje na inovaci fyzikálně – chemických procesů jako je adsorpce na nové adsorbenty, membránová filtrace, elektrodialýza a fotokatalýza.⁵ Při sorpci může být arsen zabudován do struktury sorbentu, adsorbován na povrchu nebo může docházet ke spolustrážení.⁴ Nové low – cost adsorbenty jsou z přeměněného zemědělského odpadu, průmyslové vedlejší produkty, přírodní materiály, modifikované biopolymery. Existují tři hlavní kroky vedoucí k sorpci nežádoucí látky: transport z roztoku na povrch sorbentu, adsorpce na povrch látky a transport se sorbentem.⁵ Jedny z nejvýznamnějších metod se stávají reakce, ve kterých hraje roli železo.⁴ Byly studovány sorpce arsenu na Fe(III), Fe(O), Fe(V) a Fe(VI). Fe(V, VI) se redukuje na Fe(III), který není toxický a vytváří i netoxické vedlejší produkty. Proto jsou feráty šetrné k životnímu prostředí a hrají důležitou roli při odstraňování arsenu.^{6,7,8}

Jelikož je arsen díky jeho toxickým vlastnostem ve vodě velmi nežádoucí, bylo v této práci studováno jeho odstraňování pomocí sloučeniny železa v oxidačním stavu +5 a také zejména to, jak odstraňování arsenu uvedeným materiálem ovlivňují vybrané ionty běžně přítomné ve vodách, a to konkrétně Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} a PO_4^{3-} . Testované koncentrace uvedených iontů byly 10, 25, 50, 100, 250 a 500 mg/l. Počáteční koncentrace As(V) byly 10 mg/l a 1 mg/l.

Teoretická část

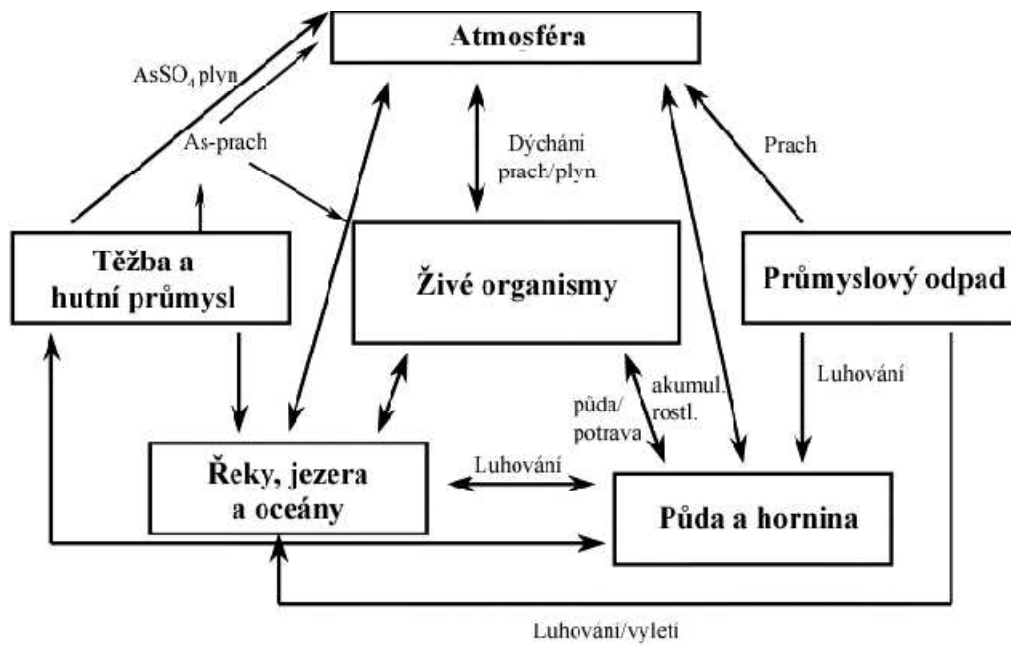
2. Znečištění životního prostředí toxickými prvky

Těžké kovy jsou pro lidstvo nejdéle známými toxickými látkami. Do životního prostředí se dostávají díky pokroku v průmyslu, zemědělství, větší produkci odpadů. To je důvod proč se věnuje velká pozornost jejich sledování, vyhodnocování obsahu a odstranění. Do skupiny těžkých kovů patří měď, zinek, kadmium, rtuť, olovo, chrom, nikl, mangan, železo a polokovy selen a arsen.

V přírodě se pohybují díky biogeochemickým cyklům (Obr. 1 pro arsen), ze kterých mohou vystupovat a kumulovat se například v půdě, v sedimentech nebo organismech. Tyto cykly mohou být buď přirozené, nebo antropogenní, které v dnešní době dost často nad přirozenými převažují. U těžkých kovů nedochází k degradaci jako například u organických látek. Mobilita těžkých kovů také závisí na rozpustnosti ve vodě (čím vyšší rozpustnost, tím je vyšší mobilita), v kyselinách (HNO_3 a H_2SO_4 , které jsou v přírodě přítomné nejčastěji) a na stabilitě jejich sloučenin. Díky kyselým dešťům mohou být vymývány z půdy a znečišťovat vodu.

Toxicita těžkých kovů je závislá na jejich koncentraci. Obecně platí, že se toxicita zvyšuje s rostoucí koncentrací. Avšak některé kovy jsou pro organismus esenciální (např. Zn, Cr a Fe) a ve velmi malých koncentracích jsou pro život nezbytné. Mohou být součástí enzymů a jejich nedostatek může vyvolat závažná onemocnění.

Největší nebezpečí vzniká, pokud ionty těchto kovů proniknou do organismu. Většinou se tak stane inhalací prachu nebo výparů. Dostávají se do krve a poté jsou přeneseny ke specifickým cílovým orgánům. Míra toxicity a poškození organismu je závislá na množství látky, které se do organismu dostane, na délce expozice a na typu vazby kterou je látka poutána. V této práci studovaný arsen poškozuje hlavně centrální nervový systém, kůži a vlasy.¹



Obr. 1: Koloběh arsenu v ŽP.⁹

3. Arsen

Arsen je jeden z nejstarších známých prvků. Již v 5. století před Kristem byly jeho sloučeniny používány k otravám. Elementární arsen pravděpodobně jako první izoloval Albert Magnus (1193 – 1280) zahříváním As_2S_3 s mýdlem.¹⁰

3.1 Vlastnosti

Patří do skupiny V.B periodické tabulky společně s Sb, Bi, N a P. Řadí se mezi polokovy a má jen jeden stabilní izotop. Není kujný, je amfoterní.¹⁰ Vyskytuje se v oxidačních stavech -3, 0, +3 a +5.¹¹ Elektronová konfigurace v základním stavu je ns^2np^3 . Arsen existuje ve třech alotropických modifikacích. Nejběžnější a za normální teploty nejstabilnější je šedý kovový arsen. Jako plyn vytváří tetraedrické uspořádání As_4 , které je pravděpodobně přítomné ve žluté kubické modifikaci získané sublimací (kvůli rozkladu v rentgenových paprscích však struktura nebyla přesně určena). Poslední modifikací je minerál arsenolamprit.

Na vlhkém vzduchu získává jeho povrch v důsledku oxidace bronzově matný až černý odstín. Zapálený na vzduchu sublimuje za tvorby As_4O_6 . Oxidací kyslíkem tvoří As_4O_6 a As_4O_{10} . S halogeny tvoří sloučeniny typu AsX_3 (kromě fluoru – AsF_5) a s kovy arsenidy. S nekovy se spojuje kovalentní vazbou. Hůře reaguje s vodou, hydroxidy a neoxidujícími kyselinami.¹⁰

Tab. 1: Charakteristické vlastnosti arsenu¹⁰

As (arsen)	
atomové číslo	33
relativní atomová hmotnost	74,9216
elektronegativita	2
kovalentní poloměr (pm)	120
teplota tání (°C)	816
teplota varu (°C)	615
hustota (g/cm^3)	5,778

3.2 Výskyt

V přírodě se arsen vyskytuje jako ryzí nebo ve formě solí s chalkogeny (S, Se a Te).^{1,10} V zemské kůře má velmi malé zastoupení, okolo 1,8 ppm. Běžné minerály v přírodě jsou realgar As_4S_4 , auripigment As_2S_3 , arsenolit – „bílý arsenik“ As_2O_3 , dále pak arsenidy Fe, Co a Ni a podvojně a směsné sulfidy a arsenidy těchto kovů (např. arsenopyrit FeAsS , kobaltin CoAsS , smaltin CoAs_2 , nikelin NiAs).

Jelikož arsen v menším množství doprovází sulfidické rudy, můžeme ho najít v půdě. Jejím zvětráváním se poté dostává do podzemních a povrchových vod. Nacházíme ho i v odpadních vodách z praní prádla, protože doprovází i fosfor.

Lidskou činností se do přírody dostává spalováním fosilních paliv v popílku, hutním a rudným průmyslem z výparů, z koželužen, aplikací insekticidů a herbicidů, kouřením, z léčiv pro veterinární medicínu. Přírozeným zdrojem arsenu je vulkanická činnost.¹

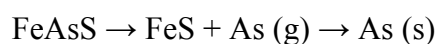
Ve vodách se vyskytuje ve formě As(III) a As(V) nebo také organicky vázaný. Oxidace z As(III) na As(V) rozpuštěným kyslíkem ve vodě a opačně i redukce probíhá biochemickou nebo chemickou cestou velmi dlouho. Ustálení rovnováhy ve stojatých vodách je tedy z tohoto důvodu dlouhý proces (desítky dnů).¹¹ As(V) je stabilní na vzduchu, As(III) dominuje v anaerobních podmínkách, např. v podzemních vodách.

V oxickém neutrálním a alkalickém prostředí se vyskytují formy H_2AsO_4^- a HAsO_4^{2-} . V anoxickém prostředí převládá H_3AsO_4 , mohou se tvořit také různé methylderiváty. Např.: $\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{As}$.¹²

Arsen má velkou schopnost usazovat se v říčních sedimentech. V rybách se nehromadí, tudíž riziko spojené s otravou se neobjevuje.¹¹

3.3 Průmyslová výroba

V průmyslu se arsen získává tavením (při 700°C) FeAs_2 (loellingit) nebo tavením arsenopyritu bez přístupu vzduchu a kondenzací par sublimujícího prvku.



Zbytek As lze získat pražením sulfidických sloučenin na vzduchu a zachycením As_2O_3 , který sublimuje. Oxid je buď redukován při $700 - 800^\circ\text{C}$ na elementární As nebo použit přímo v další chemické výrobě.

Dále se dá také získat jako létavý prach při tavení Cu a Pb. Tato technologie představuje nejdůležitější zdroj As v průmyslu. Světová produkce arsenu je přibližně 50000 tun ročně.¹⁰

3.4 Využití

Jako elementární se arsen používá hlavně ve slitinách s Pb a Cu. Jeho přídavek do slitiny Pb/Sb, používané v akumulátorech, zlepšuje její vlastnosti. Tvoří významné polovodiče GaAs a InAs, ze kterých se vyrábí diody (LED), okénka laserů a infračervené zářiče. Další využití: v zemědělství jako herbicidy; H_3AsO_4 např. ke konzervaci dřeva; arsenitan sodný se používá k boji proti vodním plevelům; As_2O_3 slouží k odbarvování lahvového skla.¹⁰

3.5 Toxicita

Arsen je značně jedovatý, karcinogenní, mutagenní a teratogenní a jeho dlouhodobé užívání může způsobovat chronická onemocnění. Kumuluje se ve vlasech, játrech, ledvinách, nehtech, kůži a zpomaluje nebo zastavuje biochemické reakce, ve kterých je přítomen fosfor, protože je mu chemicky velmi podobný a má tedy schopnost jej vytěsnit. Sloučeniny As(III) jsou pětikrát až dvacetkrát toxičtější než As(V), jelikož trojmocná forma reaguje s thiolovými skupinami enzymů a blokuje metabolické cykly.¹

Toxicitu sloučenin arsenu můžeme seřadit následovně:

arsan > anorganické arsenitany > organické trojmocné sloučeniny > anorganické arseničnany > organické pětimocné sloučeniny > elementární arsen¹³

Toxicita je také odlišná pro sloučeniny anorganické a organické povahy.¹ U arsenu jsou rozpustné anorganické sloučeniny 100x toxičtější.¹⁴

Otravy jsou většinou profesního charakteru a dochází k nim při vdechování par nebo poškozením kůže, které můžeme pozorovat i okem – pokožkarohovatí a zabarvuje se do šedo - zelena, objevují se bílé proužky na nehtech. Také z dechu je cítit zápach česneku.

Projevy akutní otravy jsou bolesti hlavy, závratě, zažívací potíže, selhání krevního oběhu až smrt.¹ U akutní otravy se u dospělého člověka projeví toxické účinky při dávce 30 – 50 mg arsenu. Smrtelná dávka arsenu je 60 – 80 mg.¹⁵ Chronické otravy způsobují záněty kůže, trvalé zažívací potíže, aplastickou anémii a poškození CNS, rakovinu kůže a plic.

Významná je také ekotoxicita arsenu. Díky používání insekticidů a herbicidů se zabudovává do půdy a způsobuje nižší úrodnost kulturních rostlin. Byla také prokázána jeho toxicita na včely.¹

4. Odstranění arsenu z vod

Arsen lze při úpravě vody na pitnou odstranit pomocí oxidace/srážení, koagulačních/spolusrážecích technik, sorpce, iontové výměny a membránové techniky. Technik pro odstranění arsenu je mnoho, ale jen málo z nich bylo úspěšně aplikováno.¹¹

K adsorpci arsenu se využívají hlavně odpady a vedlejší produkty průmyslu a zemědělství jako například červený kal¹⁶, sopečný popel¹⁷, struska z vysokých pecí, odpadní popely, písky a odpadní kaly.¹¹ Také biologické materiály, minerální oxidy, aktivované uhlí nebo polymerní pryskyřice našly své uplatnění. Použití aktivovaného uhlí spadá až do minulosti, kdy v Egyptě bylo karbonizované dřevo použito jako čisticí prostředek.¹¹ Další účinné sorbenty jsou látky na bázi oxidů železa (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH)¹⁸, hliníku (Al_2O_3)¹⁹, manganu (MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$)^{20,21} a křemíku (SiO_2).

As(V) se adsorbuje lépe než As(III), což je způsobeno tím, že As(III) se vyskytuje převážně v neiontové formě a také arsenitan železitý je více rozpustný. As(V) se vyskytuje jako anion, proto je pro adsorpci nutný kladně nabitý povrch oxidu.¹²

Adsorpce hraje významnou roli pro kontrolu koncentrace arsenu. Byla studována adsorpce arsenu na aktivovaném uhlí, ale na gram aktivovaného uhlí bylo odstraněno jen pár miligramů arsenu. Kvůli nízké účinnosti a z ekonomických důvodů se nepoužívá. Proto se hledají tzv. low - cost adsorbenty, které budou mít obrovskou adsorpční kapacitu a snadnou dostupnost.¹¹

Adsorpce arsenu na červený kal byla také experimentálně prozkoumána. Testovalo se, zda tepelné ošetření červeného kalu nebo ošetření pomocí kyseliny zvýší jeho adsorpční kapacitu. Výsledkem bylo zjištění, že adsorpční kapacitu lze zvýšit úpravou pomocí kyseliny. Studie ukázaly, že efektivní dávka aktivovaného kalu je v rozmezí 20 až 100 g/l. Proces je závislý na pH, optimální pH je 5,8– 7,5 pro As(III) a 1,8 – 3,5 pro As(V). Maximální účinnost adsorpce je 96,52% pro As(V) a 87,54% pro As(III) pro roztoky s finálním pH 7,25 a 3,50 a pro počáteční koncentrace arsenu 10 mg/l, dávka aktivovaného kalu byla 20 g/l, doba adsorpce 60 min a teplota 25°C.¹⁶

Také byl proveden experiment, kdy se zkoumala adsorpce arsenu na železem impregnovaný sopečný popel. Experiment probíhal ve skutečné vodě a v deionizované vodě. Bylo zjištěno, že železem impregnovaný sopečný popel je v adsorpci arsenu velice úspěšný a že je sorpce As negativně ovlivněna fosforečnany a fluoridy.¹⁷

Železo a jeho sloučeniny jsou nejvíce používané sorbenty, mají vysokou efektivitu za nízkou cenu proti například iontové výměně a elektrochemickému odstraňování, které vyžadují vysokoenergetické přístrojové vybavení.⁵Sorbenty na bázi železa jsou také schopné samy oxidovat arsenitany na arseničnany. I přesto, že je sorpce arsenu nejvyšší při nízkém pH a sorbenty na bázi železa se nedají regenerovat, představují nově vznikající technologii pro odstraňování arsenu.

Výběr sorbentu pro odstranění arsenu závisí na počáteční koncentraci arsenu, na druhu a koncentraci ostatních přítomných iontů, na potřebné dávce sorbentu, na filtraci vody, úpravě pH ve vodě, na celkových potřebných úpravách vody.¹¹

4.1 Sorbenty na bázi železa

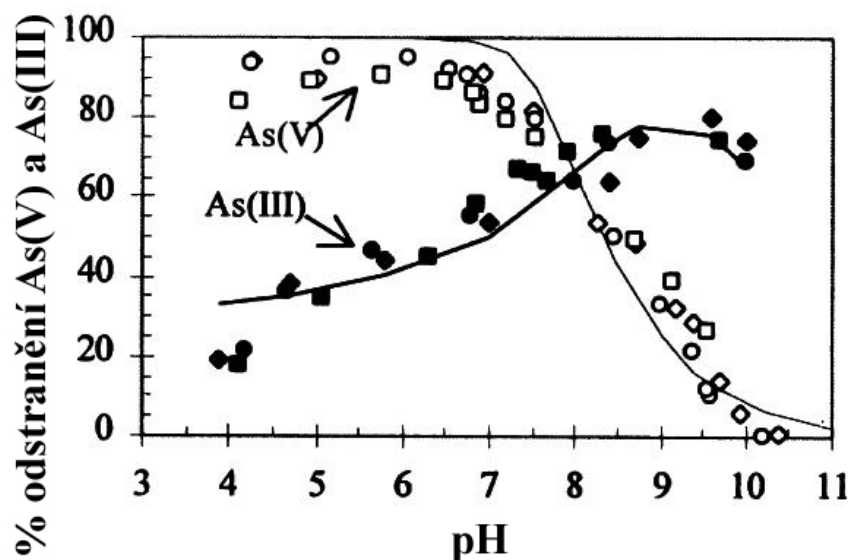
Reakce, v nichž hraje roli železo, jsou velmi důležité pro čištění životního prostředí. Sorbenty na bázi železa našly velké uplatnění pro odstraňování arsenu z vod. Dochází k masivnímu postupu v testování metod založených na sorpčních nebo redukčních vlastnostech železa nebo jeho minerálů.

Železo se v přírodě vyskytuje jako Fe^{2+} a Fe^{3+} . Fe^{3+} je stabilnější na vzduchu od neutrálních po alkalické pH podmínky. Existuje také jako Fe^0 , které nacházíme ve velmi specifických přírodních a geologických podmínkách. Běžné minerály jsou například oxidy, hydroxidy, sírany, sulfidy, fosforečnany, uhličitany. Oxidační stavy železa v nich závisí na koordinaci s kyslíkem, sírou a dusíkem. Velmi důležitý je specifický (reaktivní) povrch těchto sloučenin.

Aplikace sorbentů na bázi železa lze rozdělit do dvou skupin. První skupina zahrnuje sorpci, ve druhé skupině železo vystupuje jako donor elektronu. Dochází ke změně toxických látek na méně toxické nebo na více mobilní.

Technologie využívající tyto sorbenty poukazují na silnou vazbu mezi arsenem a železem. Při nižších koncentracích arsenu tyto metody vykazovaly více než 90% úspěšnost. Účinnost adsorpce se může snižovat s vyššími koncentracemi arsenu.⁴

Pro sorpci arsenu na sorbenty na bázi železa je také důležité pH (Obr. 2). Pro As(V) platí, že se nejlépe sorbuje při pH menším než 7. Arsen existuje ve formě H_2AsO_4^- . Při pH větším než 7 se arsen vyskytuje ve formě HAsO_4^{2-} a sorbenty ztrácejí možnost jej sorbovat. Pro sorpci As(III) platí, že optimální pH je v oblasti alkalické. Při tomto pH je arsen ve formě H_2AsO_3^- . Na vzduchu se ale oxiduje As(III) na As(V). Proto platí, stejná kritéria jako u As(V).^{18,22}



Obr. 2: Závislost sorpce As(III) a As(V) na pH.²³

Důležité sorbenty na bázi železa jsou goethit (α -FeOOH), hematit (α -Fe₂O₃), maghemit (γ -Fe₂O₃) a magnetit (Fe₃O₄). Byla studována závislost sorpce As(III,V) na různých parametrech. Kinetika sorpce As(III,V) byla menší než 2 dny a byla rychlejší pro magnetit a goethit. Dále se zjistilo, že arsen(V) se nejlépe sorbuje na hematit.²⁴

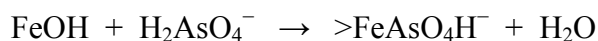
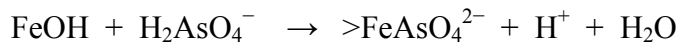
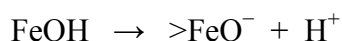
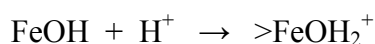
Sloučeniny železa ve vyšších oxidačních stavech (+4,+5, +6) jsou známé pod názvem feráty. Jsou to silné oxidanty a jejich reakce s polutanty jsou typické netoxickýmiv edlejšími produkty. Oxidace pomocí Fe(V, VI) vykazuje pH závislost. Fe(VI) vykazuje také desinfekční vlastnosti a umí inaktivovat širokou škálu mikroorganismů při nízkých dávkách. Fe(VI) zajišťuje efektivní srážení částic a proto může být použit jako preoxidant, kdy odstraňuje organický povlak na nečistotě. Je tedy vysoce účinný při srážení nečistot v povrchových vodách. Reaktivita Fe(V) s polutanty je přibližně o 3 – 5 řádů rychlejší než Fe(VI). Fe(V) se používá na mikroorganismy nebo polutanty, které jsou rezistentní vůči Fe(VI). Finální produkt redukce Fe(V, VI) je Fe(III), který je netoxický. Navíc úprava pomocí Fe(VI) neposkytuje žádném utagenní/karcinogenní vedlejší produkty, což z ferátů dělá ionty přátelské pro životní prostředí. Díky tomu, že jsou to silná oxidační činidla, jsou schopná odstranit i As(III), který je potřeba zoxidovat na As(V). Optimální poměr pro odstranění arsenu (zbytková koncentrace 2ppb) byl celková železo/arseničnan 8:1 při pH 5,0 při 50ppb počáteční koncentraci arsenu v deionizované vodě. Celkový obsah železa je množství Fe(II) a Fe(VI) v roztoku.⁷

Fe(0), který má největší adsorpční plochu byl také použit pro odstranění organických i anorganických polutantů. Rychlost odstranění As(V) pomocí Fe(0) je vyšší než u

As(III). Více než 98 % As(V) bylo odstraněno za 5,5 hodin míchání, zatímco As(III) bylo odstraněno během 9 hodin míchání 93 %. Odstranění arsenu rapidně stoupá při pH = 6.²⁵

Efektivitu sorpce může ovlivňovat použití zrnitého nebo práškového sorbentu. Lepší adsorpční účinek má práškový sorbent. Důležitou roli kromě pH a redox potenciálu na efektivitu sorpce hrají i přidružené sorpční mechanismy (iontová výměna, absorpce, srážení) a přítomnost konkurenčních iontů jako jsou fosforečnany, hydrogenuhličitan, sírany, chloridy a dusičnany.^{11,25,26,27} As(V) soutěží v sorpci na oxid železitý s fosforečnany. Vysoká koncentrace fosforečnanů tedy negativně ovlivňuje sorpci na tyto sorbenty. Hydrogenuhličitan mají negativní vliv na odstraňování arsenu pomocí sorpce na Fe(VI) při koncentracích, které jsou o několik řádů vyšší než koncentrace arsenu. Dusičnany a sírany nemají na sorpci arsenu na Fe(VI) žádný vliv. U sorpce arsenu na Fe(0) způsobují dusičnany vyšší účinnost sorpce As(V).^{28,29,30}

Mechanismy adsorpce arseničnanu na povrchu sorbentu na bázi oxidů a hydroxidů železa jsou závislé na množství vyčnívajících OH skupin na povrchu sorbentu a znázorňuje následující rovnice:³¹



5. Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie stanovuje kvalitativní a kvantitativní vlastnosti na základě absorpce záření atomy v základním stavu. Kvantitativní údaj vyčteme z úbytku primárního záření a kvalitativní odečteme z rozdílu energií mezi jednotlivými elektronovými stavy. Absorpce atomu není spontánní děj, atom musíme nejprve excitovat pohlcením fotonu ze záření o kmitočtu $\nu_{nm}[\text{s}^{-1}]$ a energii $h\nu_{nm}$ z nižší hladiny m do vyšší n . Atom může přejít zpět do nižšího stavu vyzářením fotonu o stejné energii a kmitočtu jako bylo záření pohlcené. Rozdíl energií mezi vyzářeným a absorbovaným fotonem je až na znaménko stejný. Schopnost částic vyzařovat a pohlcovat elektromagnetické záření o stejné energii se nazývá Kirchhoffův zákon.

Nejcitlivější přechody pro atomy jednotlivých prvků jsou přechody rezonanční, kterým odpovídají základní rezonanční čáry. Rezonanční přechody jsou přechody ze základní hladiny do nejbližšího excitovaného stavu. Tyto přechody jsou nejpravděpodobnější, protože při teplotách 2000 – 3000 K, při kterých se běžně měří, se atomy většinou vyskytují v základním stavu.

Atomová absorpční spektrometrie probíhá v oblasti vlnových délek 190 nm – 900 nm. Při konstantním počtu elektronů a teplotě je počet atomů v základní energetické hladině úměrný koncentraci. Tato skutečnost je matematicky vyjádřena Lambert – Beerovým zákonem:

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c$$

b.....tloušťka absorbující vrstvy, kterou prochází záření

c.....koncentrace

ϵ_{λ}molární absorpční koeficient, charakteristický pro každý prvek

A.....absorbance

AAS je metoda srovnávací. Výsledky vyhodnocujeme pomocí metody kalibrační křivky nebo metodou standardního přídatku. Absorbance může být ovlivněna přítomností jiných iontů ve vzorku. Tuto záležitost nazýváme interferencí (rušivým vlivem). Interferenci rozlišujeme na spektrální a nespektrální. Spektrální je způsobena nedokonalým rozlišením absorpčního signálu analytu a interferentu. Překryv absorpčních čar je u AAS vzácný. Tato interference může být způsobena také nevypařenými částicemi aerosolu nebo molekulovou absorpcí. Absorpce pozadí vyvolává vždy pozitivní chybu. Do nespektrálních interferencí patří jevy jako změny v rychlosti sání a účinnosti zmlžování ovlivněné různým povrchovým napětím, viskozitou a hustotou, vznik sloučenin s odlišnou těkavostí, změny

prostorového rozložení volných atomů v plameni. Tyto interference vyvolávají jak kladnou tak i zápornou chybu nebo se mohou navzájem eliminovat.

AAS se pro svou vysokou selektivitu a citlivost používá ke zkoumání vzorků různého původu a využívá se ke stanovení koncentrací toxických prvků v životním prostředí. Touto metodou můžeme stanovit až 60 prvků.

5.1 Základní části AAS

Základní schéma AAS:



Zdroj záření

Zdrojem záření je neonem plněná výbojka s dutou katodou ze stanovovaného prvku. Díky tomu je možné stanovit koncentrace pouze určitého prvku bez nutnosti dělení.

Atomizátor

Nejjednodušší atomizátor je plamenový. Získává se hořením směsi acetylénu se vzduchem nebo oxidem dusným. Plyny se odebírají z tlakových lahví a vzduch z kompresoru. Ústí atomizátoru má tvar úzké štěrby s různou délkou, která udává maximální tloušťku vrstvy absorpčního prostředí. Vzorek se do plamene přivádí ve formě aerosolu. AAS musí být také vybaveno regulací a měřením průtoku paliva i oxidovacla.

Atomizátor elektrotermický je vhodný pro nízké koncentrace analytu, které se v plameni ještě více zředují. Skládá se z odporově vyhřívané kyvety z grafitu nebo kovu s vysokým bodem tání, která je umístěná v inertní atmosféře. Po nastavení teplotního programu dochází k vysušení, pyrolýze a atomizaci vzorku.

Monochromátor

Slouží k vedení záření absorpčním prostředím, k izolaci analytické linie a k soustředění záření na detektor. Nejvýznamnější součástí je mřížkový monochromátor, jehož natáčením se nastavuje vlnová délka rezonanční čáry na maximum propustnosti a pomocí vstupní a výstupní štěrby dochází k regulaci šířky spektrálního záření tak, aby na detektor nemohlo dopadnout i záření balastní s blízkou vlnovou délkou.

Detektor

K detekci slouží fotonásobič, který je zapojen těsně za výstupní štěrbinu mřížkového monochromátoru. Signál s požadovanou analytickou informací se zesiluje pomocí zesilovače nebo vkládáním napětí na dynody násobiče elektronů. Zpracování výstupního signálu se provádí digitálně.³²

Experimentální část

6. Přístroje a chemikálie

Hydrogen arseničnan disodný heptahydrát – $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Sigma – Aldrich), Chlorid sodný – NaCl (p.a., Lachema), Dusičnan sodný – NaNO_3 (p.a., Lach–Ner), Dusičnan hořečnatý hexahydrát – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Lach–Ner), hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Lach - Ner), Síran sodný – Na_2SO_4 (p.a., Lach - Ner), dusičnan vápenatý tetrahydrát – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p.a. Lach–Ner), kyselina chlorovodíková – HCl (p.a., vodný roztok, min. 35% (v/v), Lach–Ner), hydroxid sodný – NaOH (p.a., Lach–Ner). Jako prekurzor sorbentu byl použit materiál na bázi želez doaný prostřednictvím RCPTM od firmy NanoIron, s.r.o. s obsahem Fe^{+5} 70%.

Použité přístroje:

pH metr Eutech pH700 (Eutech Instruments), třepačka HEIDOLPH Promax 1020, atomový absorpční spektrometr ContraAA 600 (Analytik Jena, Německo).

6.1 Pracovní postup

Samotným experimentům předcházela příprava zásobního roztoku arsenu o koncentraci 1000 mg/l. Do odměrné baňky o objemu 250 ml bylo naváženo vypočítané množství $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a doplněno destilovanou vodou po rysku. Stejným způsobem byly připraveny také zásobní roztoky jednotlivých iontů. Koncentrace těchto roztoků byly pro všechny ionty stejné a to 1 g/l a byly přepočítány přímo na koncentrace Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} a PO_4^{3-} .

Při pokusech s jednotlivými ionty byla koncentrace arsenu 10 mg/l a 1 mg/l. Výsledné objemy reakční směsi byly zvoleny pro 10 mg/l - 30 ml a pro 1 mg/l - 100 ml.

Jako první byly provedeny experimenty, které byly zaměřeny na koncentrační závislost použitého ferátu(V) pro odstranění arsenu, u kterého byla zvolena koncentrace 10 mg/l. Koncentrace sorbentu byly 20, 25, 50, 100 a 150 mg/l a byly přepočítány na čisté železo. Výsledná koncentrace $\text{Fe}(\text{V})$ pro další experimenty s koncentrací $\text{As}(\text{V})$ 10 mg/l byla zvolena 50 mg/l a při nižší koncentraci $\text{As}(\text{V})$ 1 mg/l byla použita koncentrace 5

mg/lFe(V). Finální koncentrace jednotlivých iontů byly 10, 25, 50, 100, 250 a 500 mg/l. Vzorek ferátu(V) byl uchováván ve flowboxu.

Jednotlivé pokusy byly prováděny následujícím postupem:

- Na vahách se do Erlenmayerovy baňky navážilo potřebné množství ferátu(V).
- Do odměrného válce byl nachystán daný objem arsenu, jednotlivých iontů a destilované vody.
- Po navážení se voda přelila do Erlenmayerovy baňky a pomocí roztoků HCl a NaOH (ředěných 1:1) bylo upraveno pH na $7 \pm 0,1$.
- Reakční směs byla umístěna na třepačku.
- Po uplynutí doby třepání, která byla nastavena na 60 minut, byl vzorek přefiltrován přes diskový filtr o velikosti pórů $0,2 \mu\text{m}$.
- Poté bylo provedeno patřičné ředění vzorků deionizovanou vodou kvůli rozsah stanovení As metodou AAS-ETA (horní mez $100 \mu\text{g/l}$).
- Dále následovalo vlastní stanovení zbytkové koncentrace arsenu metodou AAS-ETA.

7. Výsledky a diskuze

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

8. Závěr

Cílem této práce bylo nejprve zjistit efektivitu odstranění arsenu(V) za pomoci sloučeniny železa v oxidačním stavu +5. Byl studován vliv různé koncentrace vybraných iontů (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} a PO_4^{3-}), které se běžně nacházejí ve vodách. Byly testovány koncentrace ferátu(V) 20, 25, 50, 100 a 150 mg/l v přepočtu na samotné železo. Koncentrace arsenu činila 10 mg/l. Efektivita sorbentu byla patrná již při poměru $\text{As(V)}:\text{Fe(V)} - 1:5$. Sorpce As(V) byla účinná téměř na 90%. Veškeré experimenty byly prováděny při konstantní hodnotě $\text{pH} 7 \pm 0,1$ a reakční kontaktní čas činil 60 minut.

Při následných experimentech, týkajících se vlivu koncentrace běžně se vyskytujících iontů ve vodách, byla vybrána koncentrace arsenu(V) 10 mg/l a Fe(V) 50 mg/l. Byl sledován vliv iontů Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} a PO_4^{3-} , a jejich finální koncentrace byly 10, 25, 50, 100, 250 a 500 mg/l.

U vyšší koncentrace arsenu 10 mg/l při přítomnosti žádných iontů kromě fosforečnanů nebyl pozorován výraznější vliv na efektivitu odstranění arsenu. Za přítomnosti Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} a Mg^{2+} byla pozorována vysoká účinnost eliminace As(V) . Pouze za přítomnosti fosforečnanů lze pozorovat, že vzrůstající koncentrace fosforečnanů negativně ovlivňuje efektivitu odstranění As(V) a že tedy spolu při procesu sorpce uvedené anionty pravděpodobně soutěží. Tento negativní vliv může být způsoben tím, že fosfor je ve stejné skupině V.B periodické soustavy prvků. Již při poměru $\text{As(V)}:\text{PO}_4^{3-} 1:2,5$ je efektivita odstranění menší než 50%. A u vyšších koncentrací fosforečnanů je pak jen okolo 15%.

Při testování nižší koncentrace arsenu (1 mg/l) za aplikace ferátu(V) o koncentraci 5 mg/l v přepočtu na samotné Fe byla situace odlišnější. Byla pozorována nižší účinnost sorpce As(V) z důvodu značného zředění vznikajícího sorbentu.

8.1 Summary

The aim of this study was to first determine the efficiency of removal of arsenic(V) using iron compounds in the oxidation state +5. The effect of various concentrations of selected ions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and PO_4^{3-}), which are commonly found in water, were tested. Concentrations of ferrate(V) 20, 25, 50, 100 and 150 mg/l were calculated as iron alone. Arsenic concentration was 10 mg/l. The efficiency of the sorbent was already evident at a ratio of As(V):Fe(V) - 1:5. Sorption of As(V) was effective to nearly 90%. All experiments were carried out at constant pH 7 ± 0.1 and the reaction contact time was 60 minutes.

In subsequent experiments concerning the influence of the concentrations of ions commonly found in water, was used in selected concentration of arsenic(V) 10 mg/l and Fe(V) 50 mg/l. The influence of ions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} and PO_4^{3-} , and their final concentrations were 10, 25, 50, 100, 250 and 500 mg/l.

At higher concentrations of arsenic 10 mg/l, in the presence of no addition of phosphate, ions were not observed significant impact on the efficiency of arsenic removal. In the presence of Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} and Mg^{2+} was observed in the high efficiency of elimination of As(V). Only in the presence of phosphate can be seen that with increasing phosphate concentration negatively affects the efficiency of removal of As(V) and therefore with the process of sorption of said anions probably compete. This negative effect may be due to the fact that phosphorus is in the same group V.B of the periodic table. Even at a ratio of As(V): PO_4^{3-} is 1:2.5 removal efficiency is less than 50%. And at higher concentrations of phosphate is then only about 15%.

When testing a lower arsenic concentration (1 mg/l) for the application of ferrate(V) concentration in terms of Fe itself equal to 5 mg/l, the situation was different. It was observed less efficient sorption of As(V) due to significant dilution arising sorbent.

9. Literatura

1. Zdeněk Kafka, Jana Punčochářová Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy* **96**, 611 – 617 (2002)
2. VYHLÁŠKA č. 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Dostupné z: http://www.khszlin.cz/hok_soubory/252-2004.pdf, staženo dne 20.7.2014
3. NAŘÍZENÍ VLÁDY č. 61/2003 Sb. ze dne 29. ledna 2003 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb. a nařízení vlády č. 23/2011 Sb. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/pripustne_znecistení_vod_narizeni/\\$FILE/OOV-NV_61_2003-20110610.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/pripustne_znecistení_vod_narizeni/$FILE/OOV-NV_61_2003-20110610.pdf), staženo dne 20.7.2014
4. Andrew B. Cundy, Laurence Hopkinson, Raymond L.D. Whitby Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation. A review. *Science of the total environment* **400**, 42 – 51 (2008)
5. M.A. Barakat New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, **Volume 4, Issue 4**, 361–377 (2011)
6. Singh P, et al. Iron crosslinked alginate as novel nanosorbents for removal of arsenic ions and bacteriological contamination from water. *J Mater Res Technol.* 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.03.005>
7. Virender K. Sharma, Futaba Kazama, Hu Jiangyong and Ajay K. Ray Ferrates (iron(VI) and iron(V)): Environmentally friendly oxidants and disinfectants. *Journal of Water and Health* **3**, 45–58 (2005).
8. Mark S.H. Mak, Pinhua Rao, Irene M.C. Lo Zero-valent iron and iron oxide-coated sand as a combination for removal of co-present chromate and arsenate from groundwater with humic acid. *Environmental Pollution* **Volume 159, Issue 2**, 377–382 (2011)
9. Langdon, C. J., Pearce, T. G., Meharg, A. A. & Semple, K. T. Interactions between earthworms and arsenic in the soil environment: A review. *Environmental Pollution* **124**, 361–373 (2003).
10. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemistry Elements*. (Food and Agriculture Organization of the United Nations: 1989).

11. Mohan, D. & Pittman Jr., C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents. A critical review. *Journal of Hazardous Materials***142**, 1–53 (2007).
12. P. Pitter: *Hydrochemie*. VŠCHT Praha (4. vydání 2009)
13. Cornelis, R., Crews, H., Caruso, J., Heumann, K.: Handbook of Elemental Speciation II: Species in the Environment. *Food, Medicine & Occupational Health*. John Wiley & Sons, Chichester (2005).
14. Terlecka, E. Arsenica speciation analysis in water samples: A review of the hyphenated techniques, *Environmental Monitoring and Assessment***107**, 259–284 (2005).
15. Prousek, J. *Rizikové vlastnosti látok*. STU v Bratislavě, Bratislava, 2005.
16. Soner Altundoğan, H., Altundoğan, S., Tümen, F. & Bildik, M. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on activated red mud. *Waste Management***20**, 761–767 (2000)
17. Chen, R. et al. Use of ferric-impregnated volcanic ash for arsenate (V) adsorption from contaminated water with various mineralization degrees. *J. Colloid Interface Sci.***353**, 542–548 (2011).
18. Raven, K. P., Jain, A. & Loeppert, R. H. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. *Environmental Science & Technology***32**, 344–349 (1998).
19. Jeong, Y. et al. Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents. Chemical Engineering and Processing. *Process Intensification***46**, 1030–1039 (2007).
20. Yu, X.-Y. et al. Porous Hierarchically Micro-/Nanostructured MgO: Morphology Control and Their Excellent Performance in As(III) and As(V) Removal. *J. Phys. Chem. C***115**, 22242–22250 (2011).
21. Liu, Y., Li, Q., Gao, S. & Shang, J. K. Exceptional As(III) Sorption Capacity by Highly Porous Magnesium Oxide Nanoflakes Made from Hydrothermal Synthesis. *Journal of the American Ceramic Society***94**, 217–223 (2011).
22. Sabine Goldberg Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals *SOIL SCI. SOC. AM. J.*, **VOL. 66**, MARCH–APRIL, 413 - 421 (2002)
23. Meng, X. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research***34**, 1255–1261 (2000).

24. Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M. & Duro, L. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials***141**, 575-580 (2007).
25. Bang, S., Korfiatis, G. P. & Meng, X. Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.***121**, 61–67 (2005).
26. Nikolaidis, N. P., Dobbs, G. M. & Lackovic, J. A. Arsenic removal by zero-valent iron: field, laboratory and modeling studies. *Water Research***37**, 1417–1425 (2003).
27. Manning, B. A., Hunt, M. L., Amrhein, C. & Yarmoff, J. A. Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products. *Environmental Science & Technology***36**, 5455–5461 (2002).
28. Chowdhury, S. R. & Yanful, E. K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *J. Environ. Manage.***91**, 2238–2247 (2010).
29. Jain, A, Sharma, V. K., Mbuya, S, O. Removal of arsenite by Fe(VI), Fe(VI)/Fe(III), and Fe(VI)/Al(III) salts: Effect of pH and anions. *Journal of Hazardous Materials***169**, 339–344 (2009).
30. Tyrovola, K., Nikolaidis, P. N., Veranis, N., Kallithrakas-Kontos, N., Koulouridakis, E. P. Arsenic removal from geothermal waters with zero-valent iron – Effect of temperature, phosphate and nitrate. *Water Research***40**, 2375–2386 (2006).
31. Zhang, M., Wang, Y., Zhao, D. & Pan, G. Immobilization of arsenic in soils by stabilized nanoscale zero-valent iron, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe₃O₄) particles. *Chinese Science Bulletin***55**, 365–372 (2010)
32. Ing. Marta Horáková, CSc. a kolektiv *Analytika vody*, VŠCHT Praha (2003)