

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI**

**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

**Katedra fyzikální chemie**



# **Sorpce sloučenin arsenu na oxidech železa**

*Diplomová práce*

**Vypracoval:**

**Bc. Jan Kolařík**

**Vedoucí diplomové práce:**

**RNDr. Robert Pucek, Ph.D.**

**Olomouc 2012**

## Bibliografická identifikace:

<b>Jméno a příjmení autora:</b>	Bc. Jan Kolařík
<b>Název práce:</b>	Sorpce sloučenin arsenu na oxidech železa.
<b>Typ práce:</b>	Diplomová
<b>Pracoviště:</b>	Katedra fyzikální chemie
<b>Vedoucí práce:</b>	RNDr. Robert Prucek, Ph.D.
<b>Rok obhajoby práce:</b>	2012
<b>Abstrakt:</b>	<p>Ekologicky šetrné sloučeniny na bázi oxidů železa přinášejí velký potenciál v oblasti čištění vod, proto jsou v poslední době intenzivně zkoumány jejich sorpční vlastnosti. V této oblasti přináší tzv. in-situ sorpce mnohem účinnější sorpci polutantu v porovnání s tzv. ex-situ sorpcí. Tato práce se zaměřila na prozkoumání charakteru sorpce As(V) a As(III) pomocí <math>K_2FeO_4</math> a porovnání účinnosti sorpce s účinností jiných materiálů, v našem případě to byl maghemit a <math>KFeO_2</math>. Testována byla závislost sorpce na čase, koncentraci sorbentu a pH. Charakterizace sorbentu byla prováděna pomocí metody TEM, SQUID a Mössbauerovy spektroskopie. Koncentrace arsenu v roztocích byla stanovena metodou AAS.</p>
<b>Klíčová slova:</b>	arsen, adsorpce, oxidy železa, Fe(VI), in-situ
<b>Počet stran:</b>	58
<b>Jazyk:</b>	čeština

## **Bibliographical identification:**

**Author's first name and surname:** Bc. Jan Kolařík

**Title:** Sorption of arsenic compounds on iron oxides.

**Department:** Department of Physical Chemistry

**Type of thesis:** Master

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

**The year of presentation:** 2012

**Abstract:** Environmentally friendly compounds on iron oxides base bring great potential in water purification, therefore recently their sorption properties have been intensively investigated. In this area, the in-situ sorption bring much more efficient sorption of pollutant compared to the ex-situ sorption. This work has focused on examining the nature of sorption As(V) and As(III) using  $K_2FeO_4$  and compare removal efficiency of arsenic with the effectiveness of other materials in our case it was maghemite and  $KFeO_2$ . The dependence of sorption on time, sorbent concentration and pH was tested. Characterization of sorbent was carried out on TEM, SQUID and Mössbauer spectroscopy. The concentration of arsenic in solutions was determined by method of AAS.

**Keywords:** arsenic, sorption, removal, iron oxides, Fe(VI), in-situ

**Number of pages:** 58

**Language:** czech

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením RNDr. Roberta Prucka, Ph.D. s použitím uvedené literatury. Práce byla vypracována na Katedře fyzikální chemie PřF Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne .....

.....

Bc. Jan Kolařík

*Poděkování*

*Děkuji svému vedoucímu diplomové práce panu RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky.*

*Dále bych rád poděkoval Zdeňku Marušákovi a Martině Kilianové za dodané vzorky sorbentů a Jiřímu Tučkovi za charakterizaci vzorků.*

*V neposlední řadě děkuji paní laborantce Karle Slavíčkové za ochotu.*

# Obsah

<b>ÚVOD .....</b>	<b>- 8 -</b>
<b>1. ZNEČIŠTĚNÍ ŽP TĚŽKÝMI KOVY .....</b>	<b>- 10 -</b>
<b>2. ARSEN.....</b>	<b>- 12 -</b>
2.1. Vlastnosti .....	- 12 -
2.2. Formy výskytu .....	- 13 -
2.3. Toxicita.....	- 15 -
2.4. Odstranění arsenu z vody .....	- 16 -
<b>3. SORPCE .....</b>	<b>- 17 -</b>
3.1. Adsorpční rovnováhy .....	- 18 -
3.1.1. <i>Langmuirova adsorpční izoterma</i> .....	- 18 -
3.1.2. <i>BET izoterma</i> .....	- 19 -
3.1.3. <i>Další izotermy</i> .....	- 20 -
3.2. Klasifikace adsorpčních izoterm .....	- 20 -
<b>4. SORBENTY NA BÁZI SLOUČENIN ŽELEZA.....</b>	<b>- 22 -</b>
4.1. Oxidy železa .....	- 22 -
4.2. Železo v dalších oxidačních stavech .....	- 24 -
<b>5. ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROSKOPIE .....</b>	<b>- 26 -</b>
5.1. Vlastnosti elektromagnetického záření.....	- 26 -
5.2. Atomová absorpční spektroskopie.....	- 27 -
<b>6. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A VYBAVENÍ.....</b>	<b>- 30 -</b>
6.1. Chemikálie.....	- 30 -
6.2. Přístroje.....	- 30 -
<b>7. PRACOVNÍ POSTUP .....</b>	<b>- 31 -</b>
7.1. Příprava sorbentů .....	- 31 -
7.2. Příprava vzorků .....	- 32 -
7.3. Příprava standardů .....	- 32 -
7.4. Stanovení As metodou AAS.....	- 32 -
<b>8. VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>- 33 -</b>

8.1.	Sorbent $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	- 33 -
8.2.	Sorbent $\text{KFeO}_2$ .....	- 37 -
8.3.	Sorbent $\text{K}_2\text{FeO}_4$ .....	- 39 -
8.4.	Charakterizace sorbentu $\text{K}_2\text{FeO}_4$ .....	- 45 -
8.5.	Srovnání sorpce $\text{As(V)}$ a $\text{As(III)}$ .....	- 49 -
8.6.	Srovnání účinnosti použitých sorbentů .....	- 50 -
8.7.	Srovnání in-situ a ex-situ sorpce .....	- 51 -
<b>9.</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>- 53 -</b>
<b>10.</b>	<b>SUMMARY</b> .....	<b>- 54 -</b>
<b>11.</b>	<b>POUŽITÁ LITERATURA</b> .....	<b>- 55 -</b>

# Úvod

Arsenitany a arseničnany představují pro životní prostředí velkou hrozbu. Především díky svým značným toxickým účinkům, které byly známy už v 5. st. př.Kr.<sup>1</sup> Antropogenní znečištění arsenem zasahuje do všech sfér životního prostředí. Největší rizika přináší znečištění vody (podzemní i povrchové). Arsen našel své využití v zemědělství, hornictví, farmakologii, v konzervaci dřeva a potravin, sklářství a v poslední době v elektronice.<sup>2</sup> Velkým problémem s kontaminací vody je například v Bangladéši<sup>3-5</sup>, Indii<sup>6,7</sup>, Nepálu<sup>8</sup> a Vietnamu<sup>9</sup>, Tchaj-wanu<sup>10</sup> nebo Chile<sup>11</sup>. V podzemních vodách se poměr arsenitanů a arseničnanů může lišit v závislosti na přítomnosti redox-aktivních látek, činnosti mikroorganismů nebo na přístupu atmosférického kyslíku.<sup>12</sup> Arsenitany převládají většinou v silně redukčním prostředí. As(III) jsou více mobilní a hlavně toxičtější než arseničnany. Z toho důvodu je lepší oxidovat As(III) na méně toxický As(V).<sup>13</sup>

Z mnoha technik k odstranění arsenu z vody, jako je reverzibilní osmóza, iontová výměna či membránová filtrace, našla největší uplatnění adsorpce arsenu na sorbent.<sup>14</sup> Na sorpci arsenu bylo testováno spousta sorbentů, např. sopečný popel, jílové materiály, ghoetit, povrchově upravené saze nebo oxidy železa.<sup>15</sup> Přestože tyto výše uvedené sorbenty nejsou zátěží pro životní prostředí, jejich nedostatkem je nižší efektivita sorpce. Hmotnostní poměr sorbentu vůči arsenu se pohybuje od 1000:1 do 100:1, v lepším případě 10:1.

Železan draselný  $K_2FeO_4$  je šetrný k životnímu prostředí a má silné oxidační účinky. Jeho redox potenciál se pohybuje od 2,2 V v kyselém prostředí a 0,72 V v základním prostředí. Fe(VI) spontánně reaguje s vodou a vytváří molekulární kyslík. V reakci s vodou je Fe(VI) rychle redukován na Fe(III). Další výhodou Fe(VI) je vznikající oxid železitý, který slouží jako dobrý adsorbent. Tyto oxidační a sorpční účinky Fe(VI) umožňují velmi efektivní čištění kontaminovaných vod. Bohužel zatím žádná práce důkladně nezkoumala proces účinku Fe(VI) na sorpci arsenu.<sup>16</sup>

Cílem této práce bylo prozkoumat proces sorpce sloučenin arsenu pomocí Fe(VI). Zároveň byla porovnána účinnost sorpce sloučenin arsenu na sorbenty maghemitu,  $KFeO_2$  a  $K_2FeO_4$ . Cílem bylo také prozkoumat kinetiku sorpce, závislost sorpce na množství použitého sorbentu a závislost na pH. Pro Fe(VI) byla také zkoumána účinnost sorpce As(V) a As(III). Sorbent Fe(VI) byl po sorpci charakterizován technikami TEM, SQUID a Mössbauerovy spektroskopie. Zbytková koncentrace arsenu ve vzorcích byla stanovena metodou AAS.

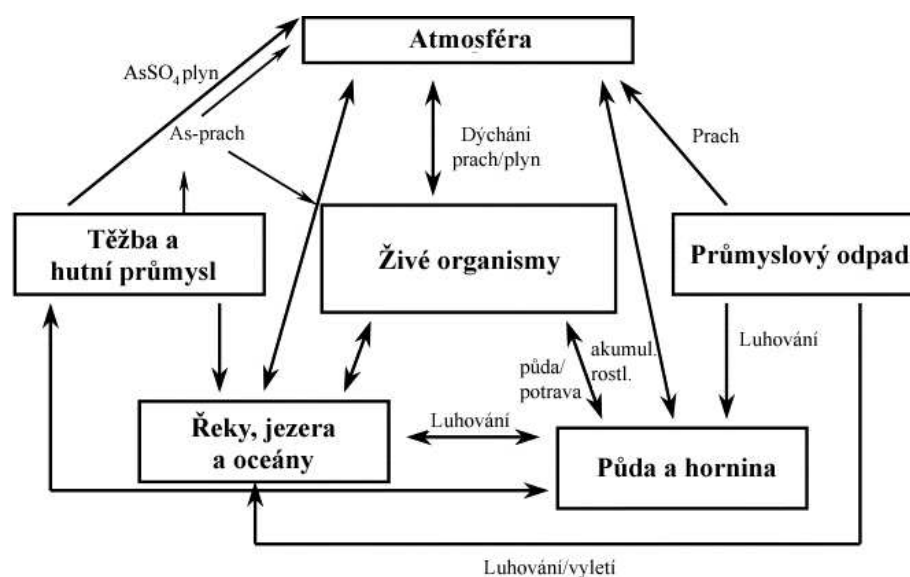


## **Teoretická část**

# 1. Znečištění ŽP těžkými kovy

Problém se znečištěním životního prostředí těžkými kovy je dnes stále aktuálním problémem. Prakticky všechny těžké kovy můžeme považovat za škodlivé, a to při vyšších koncentracích. Některé z těchto kovů jsou esenciální a některé řadíme mezi kovy toxické. Mezi toxické kovy patří Ag, Cd, Sn, Au, Hg, Tl, Pb, Al, As.<sup>17</sup> Největší hrozbu pro životní prostředí a lidské zdraví pak představuje kadmium, rtuť a arsen (arsen je polokov, ale je často řazen mezi těžké kovy). Výskyt těchto kovů je v přírodě zastoupen ve formě volných kovů, sloučenin nebo komplexem s anorganickými či organickými ligandy. U arsenu byly známy karcinogenní účinky již před sto lety.<sup>18</sup> Pozemní množství Arsenu se odhaduje mezi 1,5-3 mg/kg. Zvýšené množství arsenu v některých lokalitách bylo a je způsobeno antropogenním znečištěním. Dříve než byl výskyt arsenu ovlivněn lidskou činností, byl arsen distribuován v zemské kůře, vodě, vzduchu a živých organismech erozí, biologickou aktivitou a sopečnou činností.<sup>19</sup> V 70. letech byly největšími producenty arsenu Čína, SSSR, Francie, Mexiko, Německo, Peru, Namibie, Švédsko a USA, kde hlavním zdrojem znečištění byl zemědělský průmysl s využitím arsenu jako insekticidu, pesticidu a herbicidu. Mezi další oblasti znečištění patří také oblast konzervace dřeva a potravin, důlní průmysl, farmakologie<sup>20</sup>, skládky<sup>21</sup> a čištění kůží. Dnes je arsen také využíván v elektronice a polovodičích.<sup>2,20,22</sup>

Využívání arsenu ve většině odvětví je již sice kontrolováno, omezeno a v mnoha případech zakázáno, avšak arsen má velkou schopnost se usazovat v říčních sedimentech a jiných kalech.<sup>23</sup> To zapříčiňuje trvalý koloběh vyprodukovaného arsenu v životním prostředí (obr. 1).



Obr. 1: Koloběh arsenu v životním prostředí.<sup>24</sup>

Největší riziko pro člověka představuje kromě příjmu arsenu konzumací mořských produktů a masa také pitná voda. Od poloviny 20. století je proto přítomnost arsenu v pitné vodě přísně kontrolován. Povolená či doporučená koncentrace arsenu v pitné vodě se postupem času zpříšňovala. Československo mělo v minulosti přísnější limity než v okolním světě, kde doporučovala limity World Health Organization (WHO). V roce 1958 byla v ČR schválena norma, která povolovala maximální množství arsenu v pitné vodě 0,05 mg/l. Další normy a vyhlášky jsou v tabulce I. Organizace WHO doporučovala limitní koncentraci 0,2 mg/l, to až do roku 1963, kdy snížila koncentraci na 0,05 mg/l. V roce 1993 pak doporučená koncentrace v pitné vodě byla 0,01 mg/l.<sup>25,26</sup>

**Tab. I:** ČSN a vyhlášky o obsahu arsenu v pitné vodě pro ČR.

<b>Předpis</b>	<b>Platnost</b>	<b>Požadavek na obsah As</b>
ČSN 56 7900 Pitná voda	1959-1964	Maximálně 0,05 mg As/l
ČSN 83 0611 Pitná voda	1964-1974	Maximálně 0,05 mg As/l
ČSN 83 0611 Pitná voda	1975-1990	Nejvýše 0,05 mg As/l
ČSN 75 7111 Pitná voda	1991-2000	Nejvyšší mezní hodnota 0,05 µg As/l
Vyhláška MZ č. 376/2000 Sb., kterou se stanoví požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly	2001-2004	Nejvyšší mezní hodnota 10 µg As/l
Vyhláška MZ č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů (vyhláška č. 187/2005 Sb. a č. 293/2006 Sb.)	2004-dosud	Nejvyšší mezní hodnota 10 µg As/l

Vzhledem k toxicitě a karcinogenním účinkům arsenu je jeho odstranění z vodních systémů věnována značná pozornost. Hlavními cíli je odstranění arsenu z pitné vody, sanace znečištěných lokalit a čištění odpadní vody z průmyslu.

## 2. Arsen

### 2.1. Vlastnosti

Arsen ( $^{75}\text{As}_{33}$ ) patří společně s dusíkem, fosforem, antimonem a bismutem do V.A skupiny periodické tabulky. Vystupuje jako polokov (přesto je často řazen mezi těžké kovy), nejčastěji v oxidačním stupni  $-III$ ,  $0$ ,  $+III$  a  $+V$ . Další charakteristické vlastnosti arsenu doplňuje tabulka II.<sup>27</sup>

**Tab. II:** Charakteristické vlastnosti arsenu.<sup>1</sup>

charakter	As
Atomové číslo	33
Relat. atom. hmotnost	74,92160(2)
Elektronová konfigurace	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$
Ionizační energie (MJ/mol) (I)	0,947
(II)	1,798
(III)	2,736
(IV)	5,481
(V)	10,88
Elektronegativita	2,0
Koval. poloměr (pm)	120
Teplota tání (°C)	816 (38,6 atm.)
Teplota varu (°C)	615 (subl.)
Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	5,778

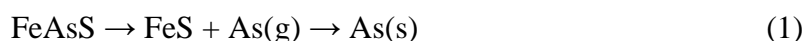
Arsen a především jeho sloučeniny (sulfidy) byly známy jako účinné jedy už v 5. století před Kristem. Poprvé tento prvek izoloval v roce 1250 Albertus Magnus, kdy zahřátím  $\text{As}_2\text{S}_3$  s mýdlem získal arsen. Arsen existuje v několika allotropních modifikacích, podobně jako fosfor. Čtyři modifikace jsou:

- **Kovový As**
- **Žlutý As**
- **Černý As**
- **Hnědý As**

## 2.2. Formy výskytu

Arsen se vyskytuje nejčastěji v oxidačních stavech As(III) a As(V). V přírodě je zastoupen hojně jako doprovodný prvek jiných prvků, např. fosfor a křemičitany. Mezi minerály obsahující arsen patří sulfidy (*realgar* As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, *auripigment* As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) a oxidy (např. *arsenolit* As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Dále jako arsenidy s kovy triády železa (FeAs<sub>2</sub>, CoAs, NiAs, NiAs<sub>2</sub>, FeAsS, NiAsS, CoAsS, Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>). Arsen se vyskytuje ve více jak 200 minerálech, ze kterých je 60% ve formě arseničnanů, 20% sulfidy a sírany a 20% oxidy, AsH<sub>3</sub>, As a další sloučeniny.

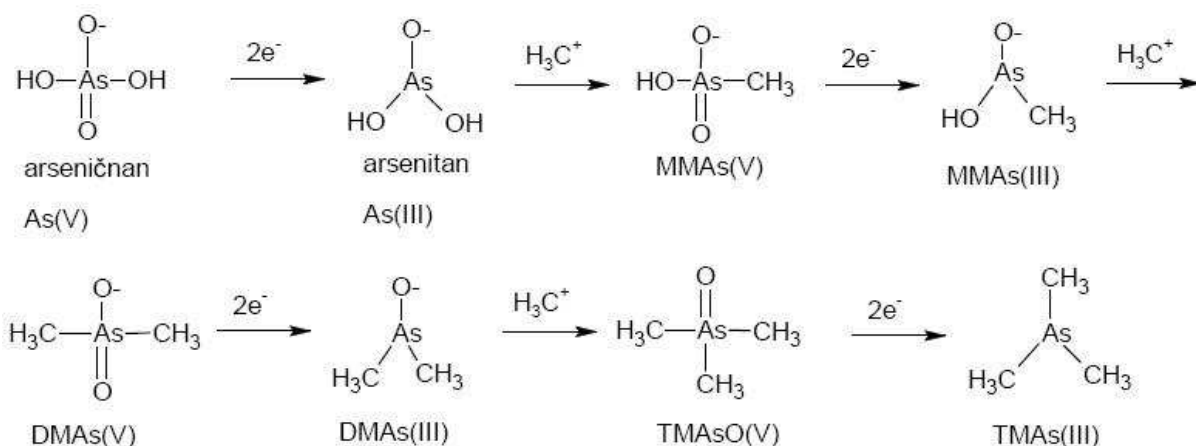
Arsen se průmyslově získává tavením FeAs<sub>2</sub> nebo FeAsS při teplotě 650-700°C bez přístupu vzduchu, podle reakce (1):



Arsen je zastoupen ve všech složkách životního prostředí na zemi, tedy v zemské kůře, vodě, vzduchu a živých organismech.<sup>1,27</sup>

### Zemská kůra

Koncentrace arsenu v zemské kůře se v průměru pohybuje mezi 0,5-2,5 mg/kg, ale v některých sedimentech a vyvřelinách bohatých na železo, mangan a hliník se může vyšplhat až k 3 g/kg. Množství arsenu je také ovlivněno antropogenním znečištěním. Arsen se více vyskytuje v půdě než ve skalách. Nejméně v žule a nejvíce v aluviálních a organických půdách. Arsen se vyskytuje v anorganické i organické formě. Anorganická forma převládá. Anorganické sloučeniny se mohou mikroorganicky methylovat, jak je vidět na obrázku 2, za oxidačních podmínek na monomethylarseničnan (MMA), dimethylarseničnan (DMA) až na trimethyl arsenoxid (TMAso), pomocí bakterií (např. *Escherichia coli*, *Flaobacterium sp.*, *Methanobacterium sp.*) a hub (např. *Aspergillus glaucus*, *Candida humicola*). Forma výskytu závisí na redox potenciálu, pH a složení půdy. Například arseničnany AlAsO<sub>4</sub> a FeAsO<sub>4</sub> v kyselých půdách a Ca<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> v zásaditých půdách.<sup>2,20,28</sup>



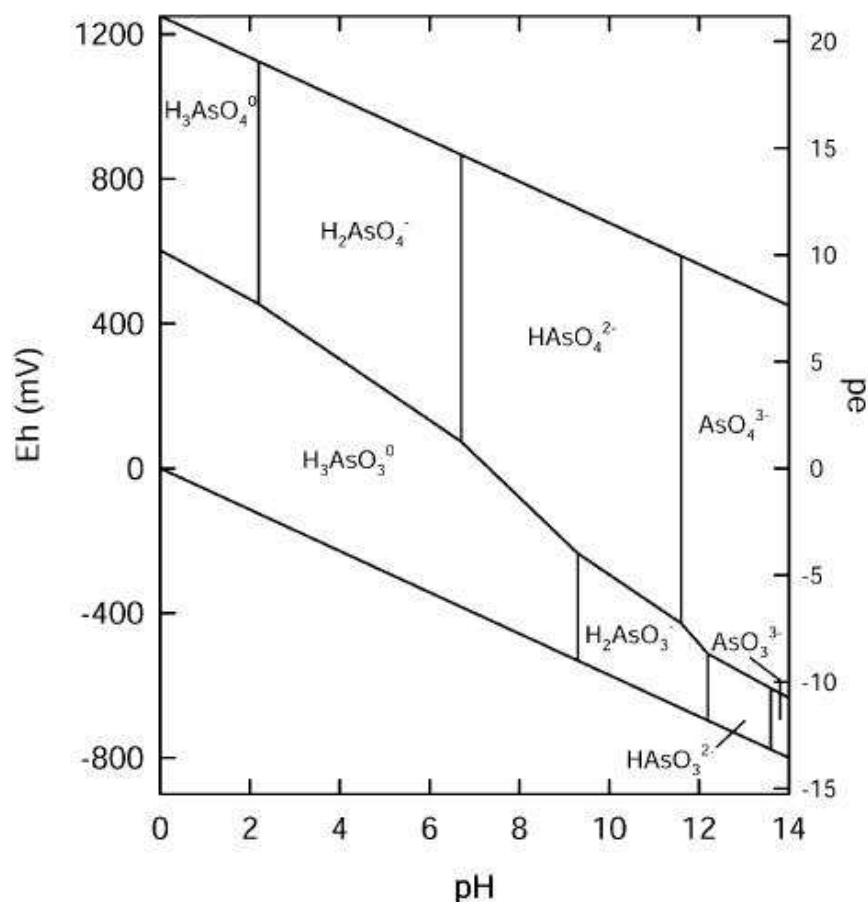
**Obr. 2:** Schéma methylace arseničnanu.<sup>29</sup>

## Vzduch

Do vzduchu se arsen dostává jednak přirozenou cestou - větrnou erozí, sopečnou činností, odpařováním z půd a vody, nebo znečištěním lidskou činností. Mezi největší polutanty ovzduší patří vysoké pece a spalování fosilních paliv. Do vzduchu se arsen dostává ve formě oxidu  $\text{As}_2\text{O}_3$ , který má charakteristický zápach po česneku, nebo sorbován na pevné částice, ve formě  $\text{As(III)}$  a  $\text{As(V)}$ . Průměrná koncentrace arsenu ve vzduchu je  $0,4\text{--}30 \text{ ng/m}^3$ . V Evropě se koncentrace pohybuje okolo  $0,2\text{--}1,5 \text{ ng/m}^3$  na venkově,  $0,5\text{--}3 \text{ ng/m}^3$  v městech a v průmyslové oblasti více jak  $50 \text{ ng/m}^3$ .<sup>20</sup>

## Voda

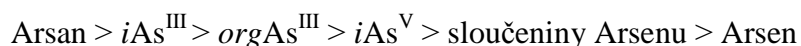
Arsen se přirozeně vyskytuje v malém množství v každé vodě. Arsen má velkou schopnost se akumulovat v sedimentech, proto se jeho množství výrazně liší podle minerální skladby sedimentu. V podzemních vodách se přirozeně koncentrace pohybuje kolem  $5 \text{ } \mu\text{g/l}$ . Typická koncentrace pro sladkou vodu je méně než  $10 \text{ } \mu\text{g/l}$  a pro mořskou vodu pak  $1\text{--}8 \text{ } \mu\text{g/l}$ . Ve vodě se arsen vyskytuje většinou v anorganických sloučeninách a jeho forma je silně závislá na pH a redox potenciálu vody. Na obrázku 3 je vidět, že arsen je v oxidačních podmínkách v neutrálním a alkalickém prostředí stabilní ve formě arseničnanu ( $\text{AsV}$ ). V okolí neutrálního pH jsou to formy  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . V anoxidačních a anaerobních podmínkách je arsen redukován na arsenitan ( $\text{AsIII}$ ) většinou ve formě  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .<sup>20,23</sup>



**Obr. 3:** Formy výskytu As ve vodě, v závislosti na pH a redox potenciálu.<sup>23</sup>

### 2.3. Toxicita

Toxické účinky jsou lidstvu známy už od 5. st. př. Kr.<sup>1</sup>, kdy byl používán jako jed. Již před sto lety byly také známy karcinogenní účinky arsenu. Arsen a jeho sloučeniny se v toxicitě liší, ta je ovlivněna více faktory. Chemická forma a oxidační stav jsou důležitými faktory pro toxické účinky arsenu na organismus. Záleží také na skupenství, velikosti částic, matici atd. Je známo, že toxicitější jsou rozpustné anorganické sloučeniny (*iAs*) oproti organickým (*orgAs*) a nebezpečnější je oxidační stav As<sup>III</sup> před As<sup>V</sup>. Za netoxický se považuje kovový arsen, který se ovšem v těle přeměňuje na toxické formy. Zjednodušeně lze seřadit toxicitu sloučenin arsenu podle řady:



Arsen má na živý organismus celou řadu toxických účinků. Akutní otrava je spíše vzácná a hlavní riziko představují pozdní účinky intoxikace. Největší hrozbou jsou karcinogenní účinky. Otrava arsenem může proběhnout inhalační perorální a parenterální cestou. Kůží se arsen nevstřebává. Arsen se v těle akumuluje ve vlasech a nehtech.

Při **Akutní otravě** záleží na způsobu intoxikace a také na množství. Toxické účinky se u dospělého člověka projevují při dávkách 30-50 mg As a letální dávky 60-80 mg As. V případě vysokých dávek mohou nastat kardiovaskulární potíže, kolaps krevního oběhu a prudké bolesti hlavy. Smrt může nastat do několika hodin. Při nižších dávkách nastávají nejčastěji problémy s trávicím traktem a v případě otravě inhalací dochází k respiračním potížím, kdy může dojít k tracheobronchitidě a edému plic, zvracení a průjmů.

Účinky **chronické otravy** jsou velmi pestré. Největší rizika přinášejí karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky. Typické projevy otravy je tmavé (bronzové) zbarvení kůže – tzv. melanóza. Arsen také způsobuje kardiovaskulární potíže, arytmie a infarkt myokardu a problémy s krvetvorbou. Poškození nervové soustavy, které se projevuje bolestí hlavy, ospalostí, záchvaty až komatem.<sup>20,30-32</sup>

## 2.4. Odstranění arsenu z vody

Metod, kterými lze odstranit arsen z vody, je celá řada. Mezi ně patří reverzní osmóza<sup>33</sup>, iontová výměna<sup>34</sup>, filtrace/membránová technologie<sup>35</sup>, chemické srážení a adsorpce. Každá s metod je vhodná pro jinou aplikaci. V praxi je ovšem důležitým faktorem využitelnost pro čištění pitné vody a sanace znečištěného území. Proto jsou důležité u vybrané metody dobrá účinnost, nenáročnost (finanční a energetická), bezpečnost a snadná řízení. Adsorpce se v těchto ohledech ukázala jako nejlepší používanou metodou.<sup>36-38</sup>

Sorbentů, kterými lze odstranit arsen z vody, je celá řada. Byly testovány různé jílové a sedimentační minerály, zeolity a další. Účinnými látkami v sorbentech jsou látky na bázi oxidů železa ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeOOH}$ )<sup>39</sup>, hliníku ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>40-42</sup>, manganu ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )<sup>43,44</sup>, křemíku ( $\text{SiO}_2$ ) a aktivního uhlí.<sup>15</sup>

Z uvedených jsou sorbenty na bázi oxidů železa nejperspektivnější v oblasti aplikace čištění vod. Přítomnost oxidů železa nepřináší pro životní prostředí žádná rizika, účinnost sorpce je vysoká a výrobní cena sorbentů je nízká. S ohledem na účinnost je využívána celá řada látek a sloučenin s obsahem železa, u kterých dochází k přeměně na oxidy železa. Je využíváno především sloučenin železa v oxidačních stavech +III. V posledních 10 letech pak i sloučeniny železa v oxidačním stavu 0, +IV, +V a +VI. Rozdíly v těchto sorbentech jsou jednak v efektivitě sorpce a také v ceně výroby, což je v aplikovatelnosti ve velkém rozsahu zásadní faktor.



### 3. Sorpce

Sorpce je proces, při kterém dochází jak k adsorpci, tak k absorpci, popř. také k chemické reakci nebo jinému vázání sorbentu. Při **absorpci** je jedna z fází zachycena nejen na povrchu pevné fáze, ale také proniká do celého objemu.<sup>45</sup>

Na rozhraní vzájemného styku pevné fáze s kapalnou či plynnou fází vzniká specifická oblast tzv. **fázového rozhraní**. V této oblasti může dojít ke zvýšení koncentrace kapalně či plynné fáze, hovoříme tedy o **adsorpci**. Látka, na jejímž povrchu dochází k adsorpci, je **adsorbátem**, a látka, která je adsorbovaná, je **adsorbentem**. Podle povahy sil působících mezi fázemi, lze adsorpci rozdělit na fyzikální a chemickou.

V případě **fyzikální adsorpce** (fyzisorpce) platí, že adsorbent je poután slabými elektrostatickými silami na bázi van der Waalsových sil. Tyto vazby jsou řádově slabší než pravá chemická vazba a jsou založeny na disperzní nebo bipolární interakci. Mohou být přerušeny např. vibracemi mřížky, změnou tlaku nebo tepelnými pohyby. Tyto slabé interakce mají dlouhý dosah, což umožňuje adsorpci více vrstev (tzv. multivrstvá adsorpce). Fyzisorpce je nespecifická, s velkou rychlostí ustálení rovnováhy.

Při **chemické adsorpci** (chemisorpce) dochází ke spojení chemickou vazbou (většinou kovalentní). Tato vazba je založena na společném sdílení valenčních elektronů. Jedná se o jednovrstvou adsorpci. Případně další vrstvy jsou vázány fyzisorpcí. Jelikož je vazba závislá na adsorbátu, ten je schopen navázat jen vybrané sorbenty, jedná se o specifickou adsorpci. Lze tedy adsorbovat jen vybrané látky.

Jednoduše lze určit typ adsorpce na základě hodnot adsorpční entalpie. Pokud je hodnota méně záporná než  $-25 \text{ kJ/mol}$ , jde o fyzisorpci, a pokud je více záporná než  $-40 \text{ kJ/mol}$ , pak se jedná o chemisorpci. Přesnější zjištění však dnes poskytují například spektroskopické metody.<sup>46,47</sup>

### 3.1. Adsorpční rovnováhy

Při adsorpci se v oblasti fázového rozhraní koncentrují jen ty složky, které snižují Helmholtzovu energii. Kvantitativní vyjádření sorbce ( $\Gamma$ ) vyjadřuje podle Gibbse rovnice [1].

$$\Gamma_i = \frac{N_i - N_i' - N_i''}{S} \quad [1]$$

Kde  $N_i$  je celkové množství látky v soustavě,  $N_i'$  a  $N_i''$  je množství v jednotlivých fázích a  $S$  je plocha fázového rozhraní. V této soustavě je po čase ustálená dynamická rovnováha. Probíhá-li adsorpce za konstantní teploty, lze popsat tento rovnovážný stav pomocí **Gibbsovy rovnice adsorpční izotermy** (rovnice [2]). Rovnice vyjadřuje strmost poklesu povrchového napětí v závislosti na chemickém potenciálu sorbované látky.<sup>48</sup>

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} \quad [2]$$

#### 3.1.1. Langmuirova adsorpční izoterma

Jde o nejjednodušší adsorpční izotermu. Je založena na několika základních předpokladech: adsorpce je monovrstvá, všechna adsorpční místa jsou stejná a schopnost látky se naadsorbovat není závislá na sousedních místech.

Je-li **rozsah adsorpce** ( $\Theta$ ) dán podílem  $\Theta = \Gamma/\Gamma_{\max}$ , pak výraz  $N(1-\Theta)$  značí nenaadsorbovaná místa, kde  $N$  je celkový počet adsorpčních míst. Rychlost pokrytí povrchu je pak závislý na tlaku  $p$  a neobsazených míst, podle rovnice [3].

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a p N (1 - \Theta) \quad [3]$$

Rychlost změny  $\Theta$  je dána také desorpcí, která je naopak úměrná počtu adsorbovaných míst  $N\Theta$ , podle rovnice [4].

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_d N \Theta \quad [4]$$

Při rovnovážném stavu, kdy se rychlost adsorpce a desorpce rovnají, platí:

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad K = \frac{k_a}{k_d} \quad [5]$$

V rovnicích [3] [4] [5] jsou  $k_a$  a  $k_d$  rychlostní konstanty adsorpce a desorpce a  $p$  tlak.

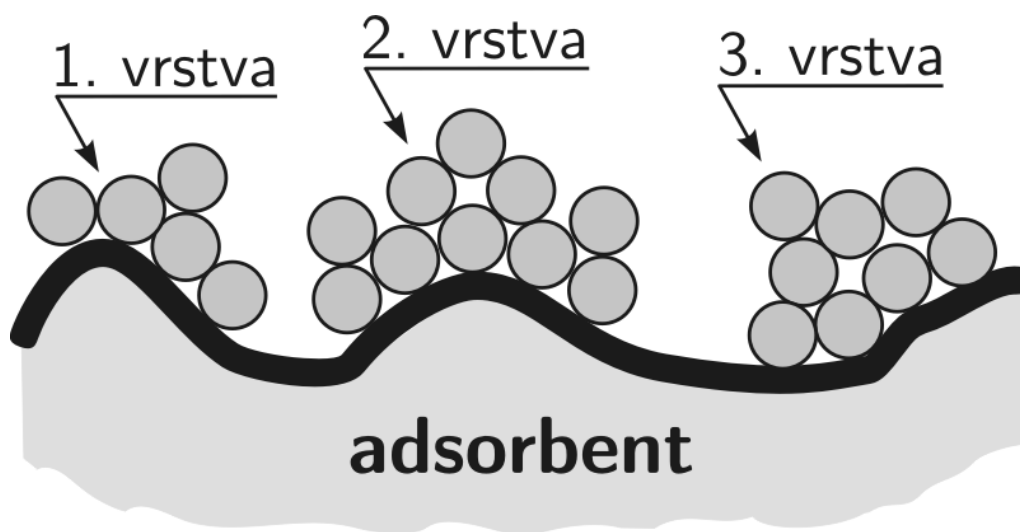
### 3.1.2. BET izoterma

Pokud první naadsorbovaná vrstva může působit jako substrát pro další adsorpci, je možno očekávat namísto vyrovnaní izotermy adsorpci dalších vrstev (obr. 4). Rovnici [6] pro vícevrstvou adsorpci odvodili v roce 1938 pánové Stephen Brunauer, Paul Emmett a Edward Teller (**BET**).

$$\Theta = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad z = \frac{p}{p^*} \quad [6]$$

Kde  $p^*$  je tlak par nad vrstvou adsorbátu a  $c$  je konstanta závislá na entalpii desorpce monovrstvy a výparné entalpii kapalného adsorbátu, podle rovnice [7].

$$\Theta = c_1 \ln(c_2 p) \quad [7]$$



Obr. 4: schéma vícevrstvé adsorpce.<sup>49</sup>

### 3.1.3. Další izotermy

V případě Langmuirovy izotermy je předpoklad, že se částice na povrch navzájem neovlivňují a jsou rovnoměrně rozptýleny. V praxi ovšem dochází například k obsazování nejprve energeticky výhodnějších míst a dochází k vzájemnému ovlivňování. To vede k odchylce od Langmuirovy rovnice. Existuje více pokusů o zohlednění těchto odchylek. Z neznámějších je to **Temkinova izoterma**, která předpokládá lineární závislost adsorpční entalpie na tlaku:

$$\Theta = c_1 \ln(c_2 p) \quad [8]$$

Další možnost podává **Freundlichova izoterma**, kde závislost na tlaku je logaritmická:

$$\Theta = c_1 p^{1/c_2} \quad [9]$$

V rovnicích [8] [9] značí  $c_1$  a  $c_2$  konstanty.

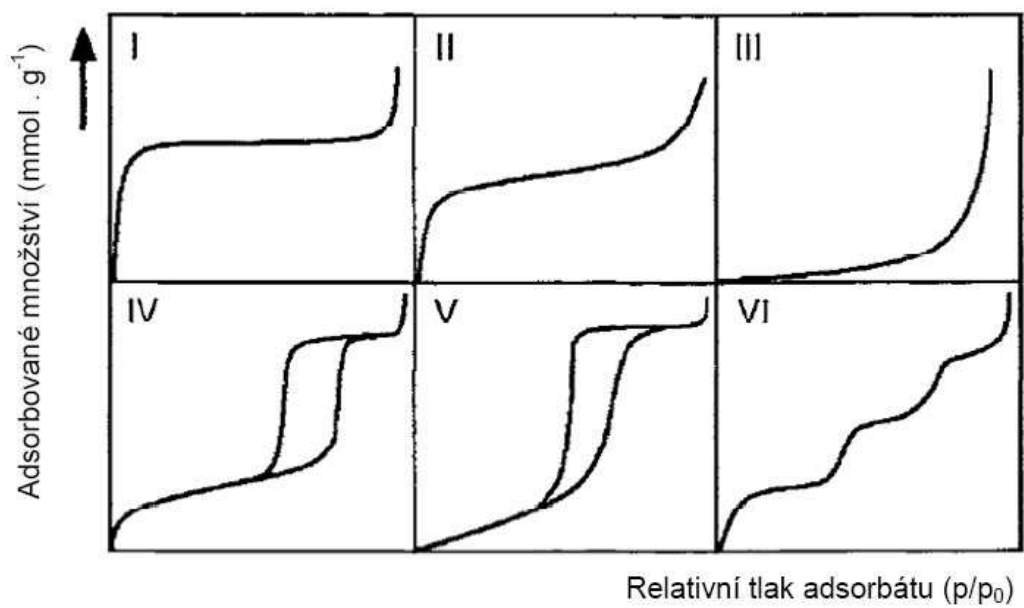
Jedná se empirické řešení, které odpovídá experimentálním měření, v určitém rozsahu tlaků.<sup>47</sup>

## 3.2. Klasifikace adsorpčních izoterm

Adsorpční izotermy lze rozdělit do několika skupin podle tvaru, který charakterizuje daný systém. V roce 1985 mezinárodní organizace IUPAC vydala klasifikaci izoterm do šesti základních skupin I-VI (obrázek 5).

V případě izotermy **typu I** jde o Langmuirovu izotermu. Vyznačuje se konkávním průběhem v oblasti nízkých tlaků. Ze začátku rapidně stoupá, až dosáhne svého maxima. Tento typ je charakteristický pro mikroporézní materiály. Strmost je dána velikostí pórů. Izoterma **typu II** je charakterizována dvěma zlomy. První konkávní oblast se podobá typu I, kdy se zaplňuje povrch monovrstvou a při vysokých tlacích křivka konvexně roste a vzniká multivrstva. Tento typ je charakteristický pro neporézní či makroporézní materiály, které umožňují neomezenou adsorpci při vyšších tlacích. Také se může jednat o práškové (příp. nanočásticové) neporézní adsorbenty. U izotermy **typu III** můžeme pozorovat pouze konvexní průběh, což značí slabou interakci plyn-vzorek (např. org. polymery). Tato izoterma se v praxi prakticky nevyskytuje. Izoterma **typu IV** je podobná typu II, ovšem v oblasti vyšších tlaků dochází k hysterezi, kterou způsobuje plnění pórů (vzniká zde kapilární kondenzace) za vyšších tlaků, než jejich vyprazdňování. Tato izoterma je běžná pro mezoporézní materiály a podle tvaru hysterezní smyčky lze charakterizovat póry (velikost a tvar). Tvar izotermy **typu V** indikuje, podobně jako typ III, slabou interakci, kde hysterezi

způsobují opět póry daného materiálu. Poslední izoterma **typu VI** (tzv. kroková) charakterizuje materiály s homogenním povrchem a souvisí s vrstvo-vrstvou adsorpcí.<sup>50,51</sup>



*Obr. 5: Základní adsorpční izotermy podle IUPAC.<sup>50</sup>*

## 4. Sorbenty na bázi sloučenin železa

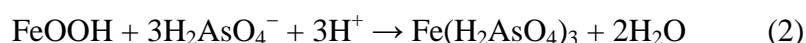
K odstranění arsenu z vody pomocí adsorpce se začalo využívat tzv. low-cost sorbentů. Jedná se většinou o odpadní materiály a vedlejší produkty z oblasti průmyslu a zemědělství. Své využití našly sorbenty s větším či menším podílem oxidů železa (také s obsahem Si, Al, Mn, aj.). Mezi nejznámější patří tzv. Červený kal<sup>52</sup>, sopečný popel<sup>53</sup>, struska z vysokých pecí, odpadní popely, písky či odpadní kaly.<sup>15</sup> Červený kal (RM) je vedlejším produktem při alkalickém louhování z bauxitu při výrobě oxidu hlinitého. Největšími producenty jsou např. Turecko nebo Čína, kdy Čína vyprodukuje 10-20 milionů tun ročně tohoto kalu. Problémem v aplikaci do životního prostředí je vysoká alkalita. Červený kal je proto nutné neutralizovat.<sup>38,54</sup> Pro vyšší efektivitu jsou často tyto sorbenty smíchávány a pokrývány oxidy železa nebo jinak aktivovány. Objevují se tedy v aplikacích Fe-impregnovaný sopečný popel nebo Červený kal. Tato metoda je ovšem poměrně nákladná. Své uplatnění proto našly přírodní oxidy železa, jako jsou minerály hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), nebo jiné přírodní materiály (jíly či písky).<sup>55</sup> Využití a porovnání účinnosti sorbce hematitu, magnetitu a goethitu uvádí ve své práci například *Giménes J. a kol. (2006)*, kdy nejméně efektivní byl goethit a nejefektivnější hematit.<sup>56</sup> Směs maghemitu-magnetitu použil ve své práci například *Chowdhury S.R. a kol. (2010)*, kdy sorbent měl efektivní účinky při pH 6,5 s hmotnostním poměrem sorbent:arsen až zhruba 150:1.<sup>57</sup> Sorbenty na bázi hematitu využil ve své práci k odstranění *Zhang W. a kol. (2003)* Jednalo se o přírodní materiál a jeho účinnost při pH 6,5 byla dobrá až v hmotnostním poměru sorbent:arsen zhruba 2000:1.<sup>37</sup>

### 4.1. Oxidy železa

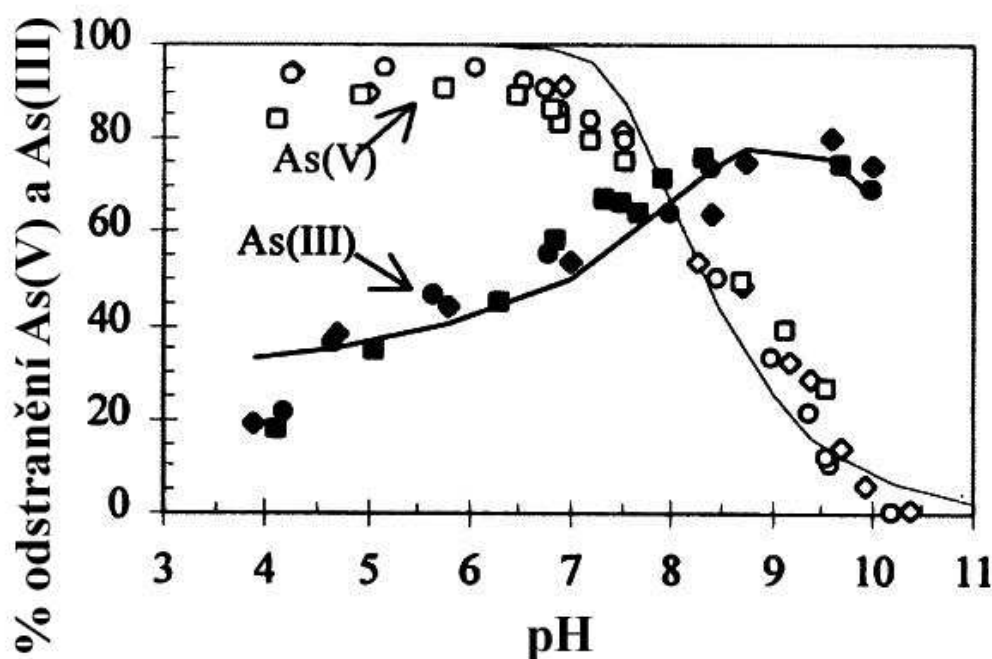
Syntetizované nanočástice železa a jeho oxidů, hydroxidů a hydroxid-oxidů včetně amorfního železa se ukázaly jako slibné sorbenty. Využití našly také magnetické sorbenty. Tyto magnetické látky mají totiž velké výhody. Sorbenty lze po vyčištění znečištěné vody dostat zpět i se sorbovaným polutantem, pomocí magnetického pole. Po regeneraci tohoto sorbentu (odstranění polutantu ze sorbentu) lze sorbent opět použít. Velkou doménou těchto magnetických sorbentů je také jejich stabilita a odolnost vůči oxidaci. Tyto sorbenty jsou velmi šetrné k životnímu prostředí.<sup>58</sup> Amorfní železo Fe(0) (ZVI) má potenciálně největší schopnost sorpce, díky největší adsorpční ploše. Plocha povrchu však není jediným faktorem pro sorpci. Kritéria ovlivňující efektivitu sorpce jsou také, zdali je sorbent zrnitý či práškový,

kdy lepší adsorpční účinky vykazuje práškový sorbent. Důležitou roli pro celkovou účinnost sorpce hrají také přidružené sorpční mechanismy (iontová výměna, absorpce, srážení). Velký vliv má také prostředí sorpce, především pH, redox potenciál a přítomnost konkurenčních iontu pro sorpci ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , atd.).<sup>14,15,59,60</sup>

Závislost adsorpce na pH (obr. 6) je dobře známá. Adsorpce probíhá v případě As(V) efektivněji při nižším pH < 7, kdy je arsen ve formě iontu  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Tuto adsorpci znázorňuje reakce (2).



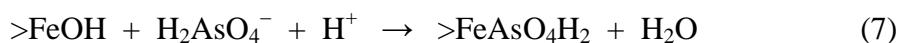
V alkalickém prostředí je As(V) ve formě  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , a proto se schopnost oxidů železa adsorbovat As(V) téměř vytrácí. Pro adsorpci As(III) je optimální alkalické prostředí, kde převládá forma  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ . Arsen As(III) je snadno oxidován na As(V). As(III) je při sorpci na vzduchu většinou oxidován a adsorpce proto probíhá podle mechanismu As(V), tedy lépe v neutrálním a kyselém prostředí.<sup>39</sup>



Obr. 6: Závislost sorpce As(III) a As(V) na pH.<sup>61</sup>

Přítomnost konkurenčních iontů v roztoku, které mohou zabrat adsorpční místo na sorbentu, výrazně snižují účinnost sorpce daného polutantu. Jsou to především anionty  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ . Tento faktor je v praxi velmi podstatný, protože přírodní voda obsahuje velkou spoustu těchto iontů.<sup>62</sup>

Možné mechanismy adsorpce arseničnanu na povrchu sorbentu na bázi oxidů a hydroxidů železa znázorňuje rovnice (3-7). Na povrchu sorbentu vyčnívají OH funkční skupiny.<sup>63</sup>

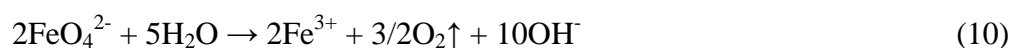


## 4.2. Železo v dalších oxidačních stavech

Železo se vyskytuje stabilně především v oxidačních stavech +II a +III. Za silně oxidických podmínek lze získat železo ve vyšších oxidačních stavech, jako je +IV, +V a +VI. Především ferraty Fe(VI) přitahují velkou pozornost. Fe(VI) vykazuje silné oxidační účinky, a to jak v kyselém, tak i v alkalickém prostředí. Ve vodných roztocích v kyselém nebo alkalickém prostředí je redukován za redox potenciálu podle rovnice 8 a 9.



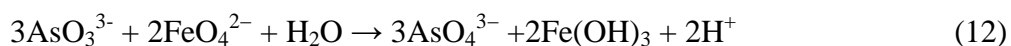
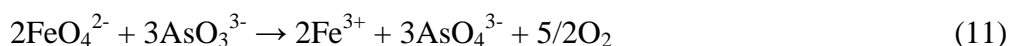
Fe(VI) ve vodě vytváří molekulární kyslík (reakce 10).





Produktem reakce Fe(VI) jsou k životnímu prostředí šetrné sloučeniny Fe(III). Především oxidy a hydroxidy, které mají dobré adsorpční schopnosti. Sloučeniny Fe(VI) díky svým silným oxidačním účinkům, koagulační schopnosti a efektivní sorpci přináší možnost efektivního čištění vod. Jejich koagulační účinky jsou větší než u jiných látek, např. hliníku. Tyto sorbenty lze využít k dezinfekci vody, degradaci syntetických organických polutantů, oxidaci polutantů, odstranění anorganických látek či radionuklidů.<sup>64,65</sup>

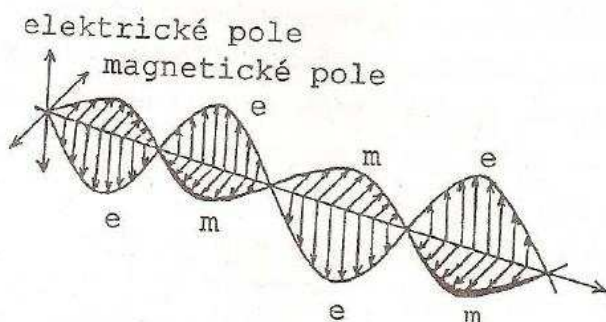
Odstranění arsenitanů As(III) z vody je obtížnější než As(V). As(III) se v kyselém a neutrálním prostředí vyskytuje v neionické formě  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  a ta se hůře sorbuje z minerálních podloží. Je proto výhodné oxidačními látkami přeměnit As(III) na As(V) a ten pak odstranit z vody. Pro své oxidační účinky a šetrnost v přírodě jsou sloučeniny Fe(VI) ideální k dekontaminaci. As(III) je okamžitě oxidován na As(V) a následně sorbován vzniklým oxidem a hydroxidem železitým (rovnice 11-13).<sup>13,65-67</sup>



## 5. Atomová absorpční spektroskopie

### 5.1. Vlastnosti elektromagnetického záření

Elektromagnetické záření má korpuskulární i vlnový charakter. Vlnový charakter znamená, že elektrické a magnetické pole se šíří ve směru paprsku, kdy v polarizovaném záření jsou tyto dvě pole navzájem kolmá a zároveň kolmá na směr šíření (obrázek 7).



*Obr. 7: Elektromagnetické polarizované záření.*<sup>68</sup>

$$E = h \lambda \quad [10]$$

Kde  $h$  je Planckova konstanta a  $\lambda$  je vlnová délka záření.<sup>68</sup>

Záření dále můžeme charakterizovat veličinami popisující jednak vlnový charakter – frekvence ( $f$ ), vlnová délka ( $\lambda$ ), a také vlastnosti fotonu - energie ( $E$ ), zářivý tok ( $\Phi$ ), intenzita záření ( $I$ ). Vztah mezi veličinami popisují rovnice [11] a [12].<sup>69</sup>

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad [11]$$

$$\Phi_e = \frac{dE}{dt} \quad [12]$$

Kde  $c$  vyjadřuje rychlost světla ve vakuu ( $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ).

Spektrální metody jsou založené na interakci částic s elektromagnetickým zářením. Metody lze podle charakteru této interakce rozdělit na nespektrální metody, u kterých nedochází k výměně energie mezi zářením a atomy, a spektrální, kdy dochází ke vzájemné výměně energie. Mezi první skupinu se řadí refraktometrie, polarimetrie, nefelometrie a turbidimetrie. Spektrální metody se rozdělují na emisní a absorpční.<sup>69</sup>

## 5.2. Atomová absorpční spektroskopie

**Atomová absorpční spektrometrie (AAS)** je optickou spektrální metodou, která je založená na specifické absorpci monochromatického záření atomy sledovaného prvku v základním elektronovém stavu. Pohlcená energie odpovídá přechodu valenčních elektronů na vyšší energetickou hladinu. Míra absorpce je závislá na celkovém počtu atomů analytu. Je-li absorpční prostředí, pak je intenzita  $I_0$  po průchodu zeslabena na  $I$  (tj.  $I_0 - dI$ ). Poměr intenzit udává transmitance  $T$  nebo absorbance  $A$ , a to podle rovnice [13].

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad [13]$$

Kvantitativní závislost koncentrace analytu a absorpcí upravuje tzv. Lambertův-Beerův zákon:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l c \quad [14]$$

Kde  $\varepsilon$  je absorpční koeficient,  $l$  tloušťka vzorku a  $c$  je koncentrace.

### Zdroj záření

Zdrojem čárového záření je výbojka. Zdrojem může být výbojka s dutou katodou, kde je katoda tvořena z kovu analyzovaného prvku. Takto je možno měřit okolo 60 prvků. Dále se využívá bezelektrodoých výbojek, které emitují až o řád intenzivnější záření, což je významné pro prvky, jako je P, Pb, As a Se. Využívá se pro více jak 15 prvků. Jako zdroj záření se využívá také LASERu a xenonových výbojek. Xenonové výbojky jsou v moderních přístrojích hojně využívány pro své univerzální multiprvkové použití. Tyto výbojky emitují kontinuální záření a je ho potřeba dále monochromatizovat.

### Atomizace

Základem metody AAS je **atomizace**, která převede vzorek na volné atomy v plynném stavu. Tato atomizace je prováděna buď plamenovým atomizátorem (**FA-AAS**) nebo elektrotermickým atomizátorem (**ETA-AAS**). Dále jsou speciální atomizační techniky, jako je generování studených par rtuti a generování hydridů. Požadavkem na atomizátor je, aby poskytl vysokou koncentraci volných atomů analytu a také aby závislost koncentrace ve vzorku a v atomizovaném stavu byla definovatelná.<sup>69,70</sup>

V **plamenné atomizaci** je vzorek v zmlžovači rozprášen do proudu palivové směsi. Palivová směs je tvořena palivovým plynem a oxidovadlem. Vše je pak spálením atomizováno v plameni. Teplota plamene používaných směsí, kdy některé prvky potřebují k atomizaci vyšší teplotu (např. P, Ti, V), se liší od použité směsi. Využívané palivové plyny jsou propan, acetylen a vodík. Jako oxidovadlo pak vzduch nebo oxid dusný. Výhodou této techniky je snadná a rychlá atomizace vzorku v roztoku. Nevýhodou je poměrně silné ředění vzorku spalným plynem, kdy velká část vzorku kondenzuje a odtéká. Spotřeba vzorku je proto větší.

**Elektrotermické atomizátory** převádí vzorek na plyn pomocí ohřevu procházejícím elektrickým proudem celým atomizátorem. Atomizátory jsou z grafitové nebo kovové tyčinky, vlákna nebo kelímku. Vzorek je umístěn buď přímo na atomizátor nebo na výměnnou lodičku, sondu či fólii. Pracuje se v ochranné atmosféře, nejčastěji v argonu. Vzorek je napřed vysušen (odpaření rozpouštědla), dále žhán (rozklad matrice) a nakonec proběhne prudká atomizace. Velkou výhodou ETA je možnost analýzy jak vzorků v roztoku, tak v pevné fázi. Malá spotřeba vzorku. Pro roztoky je to 5 až 50  $\mu\text{l}$ . Tato technika má nižší mez detekce oproti FA-AAS.

## Detektory

Princip detektoru ve spektrálních technikách je převod záření na elektrický signál. Nejpoužívanějšími detektory jsou emisní fotoelektrický článek (fotonky a fotonásobič), kde dopadající foton na fotokatodu vyrazí elektron, který směřuje k anodě. Dalšími detektory mohou být polovodičové články (diodové pole a CCD), zde záření uvolní elektrony na fotodiodě a ty pak směřují k oblasti s vyšší hustotou děr.

## Interference

Interference můžeme rozdělit na **spektrální**, způsobenou překryvem absorpce nebo emise některých složek, a **chemickou**, kterou způsobují chemické procesy během atomizace.

Spektrální interference způsobují nedokonalé izolace absorpčního signálu analytu a interferentu. Čárové interference jsou u AAS velmi vzácné. Signál je často ovlivněn absorpcí molekul a rozptylem na nevypařených částicích. Většinou není závislá na vlnové délce, proto je nazývána, jako nespecifická absorpce nebo absorpční pozadí. Tyto interference se ruší tzv. korekcemi pozadí, například pomocí kontinuálního zdroje záření, Zeemanovou korekcí nebo rozšířením emisního zdroje vysokým proudem.<sup>70-72</sup>

# **Experimentální část**

## 6. Použité chemikálie a vybavení

### 6.1. Chemikálie

K přípravě modelového vzorku pro sorpci Arsenu byly použity následující chemikálie:

- **Hydrogen arseničnan disodný heptahydrát** -  $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (p.a., Sigma-Aldrich)
- **Arsenitan sodný** -  $\text{AsNaO}_2$  (p.a., Sigma-Aldrich)
- **Kyselina chlorovodíková** –  $\text{HCl}$  (p.a., vodný roztok, min. 35% (v/v), Lach-Ner)
- **Hydroxid sodný** –  $\text{NaOH}$  (p.a., Lach-Ner)

Pro přípravu kalibračních standardů pro metodu AAS byly použity následující chemikálie:

- **Oxid arsenitý** -  $\text{As}_2\text{O}_3$  (p.a., Sigma-Aldrich)
- **Hydroxid draselný** –  $\text{KOH}$  (p.a., Lach-Ner)
- **Kyselina dusičná** –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (p.a., vodný roztok, min. 65% (v/v), Lach-Ner)

Jako sorbenty pro sorpci sloučenin arsenu byly použity následující sorbenty na bázi železa:

- **Oxid železity - maghemit** –  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- **Železitan kdaselný** –  $\text{KFeO}_2$
- **Železan draselný** –  $\text{K}_2\text{FeO}_4$

### 6.2. Přístroje

Třepání pro optimální sorpci arsenu na sorbent bylo prováděno na třepačce LT2. pH použitých roztoků bylo měřeno pomocí pHmetru Eutech pH2700 (Eutech Instruments). Obsah zbytkového arsenu v roztoku byl stanoven na atomovém absorpčním spektrometru s plamennou atomizací FA-AAS contraAA<sup>®</sup> 300 (AnalytikJena AG, Germany) s kontinuálním zdrojem záření (xenonová lampa) a Echelle dvojitým monochromátorem s rozlišením 2 pm. Absorpční vlnová délka pro arsen byla 193,696 nm.

K charakterizaci magnetických vlastností sorbentu bylo použito supravodivého kvantového interferujícího zařízení (SQUID MPMS XL-7). Hysterezní smyčky byly měřeny při teplotě 5 K a vnějším magnetickém poli od -7 do +7 T. Dále byla použita technika Mössbauer spektroskopie. Mössbauerova spektra byla naměřena při teplotě 5K v konstantně vzrůstajícím režimu se zdrojem 50mCi  $^{50}\text{Co}(\text{Rh})$  (Oxford Instruments). Izomerní posuny jsou porovány s  $\alpha\text{-Fe}$  při pokojové teplotě. TEM snímky byly pořízeny na mikroskopu JEOL 2010F pracujícím při 160kV.

## 7. Pracovní postup

### 7.1. Příprava sorbentů

Příprava použitých sorbentů nebyla předmětem této práce. Sorbenty byly dodány prostřednictvím zaměstnanců RCPTM a Katedry fyzikální chemie. S dodaným sorbentem byla také dodána metodika přípravy, která byla následující:

#### Syntéza $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Koloidní roztok maghemitu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl připraven modifikovanou metodou publikovanou *Cui a kol.* Směs FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O a FeCl<sub>3</sub> byla rozpuštěna v deionizované vodě a za stálého intenzivního míchání byl přidán 10M roztok NaOH. Barva roztoku se změnila z oranžové na tmavě hnědou. Reakční směs byla 1 hodinu míchána při laboratorní teplotě a poté byla následně dále míchána další 1 hodinu ve vodní lázni při teplotě 90°C. Vzniklé nanočástice byly odseparovány z roztoku vnějším magnetickým polem a několikrát promyty deionizovanou vodou. Výsledná hmotnostní koncentrace nanočástic maghemitu byla 5 g/l  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Syntéza KFeO<sub>2</sub>

K syntéze krystalického KFeO<sub>2</sub> bylo použito homogenní ekvimolární směsi přírodního hydratovaného oxidu železitého (5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O z prosakujících vod bohatých na železo z důlních kališť ve Zlatých Horách<sup>73</sup>) a dusičnanu draselného (p.a., Sigma-Aldrich). Tato směs byla umístěna do hliníkové misky a žíhaná při teplotě 950°C v laboratorní peci na vzduchu po dobu 30 minut. Syntetizovaný KFeO<sub>2</sub> byl uskladněn ve vakuu v exsikátoru.

#### Syntéza K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>

Železan draselný byl syntetizován podle metody *Thompsona a kol. (1951)*<sup>74</sup>. Do alkalického roztoku NaOCl při teplotě 25-30°C byl pomalu přidán Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Teplota byla udržována na 30°C pomocí nasyceného roztoku NaOH. Směs byla pak zfiltrována přes fritu. Filtrát železanu sodného byl rozpuštěn ve vodě a reakční směs byla ponořena do vodní lázně o teplotě 20°C. Za stálého míchání byl poté přidán nasycený roztok KOH. Po 5 minutách byla směs opět zfiltrována a sraženina byla několikrát propláchnuta 3M roztokem KOH. Sraženina byla pak přečištěna a sušená pomocí roztoků benzenu, ethanolu a ethyleteru. Konečné sušení proběhlo ve vakuu a vzorek byl uskladněn v exsikátoru.

## 7.2. Příprava vzorků

Zásobní roztoky As(V) As(III) pro sorpci byly připraveny z  $\text{HAsNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{AsNaO}_2$  rozpuštěním a naředěním destilovanou vodou na výslednou koncentraci 1000 mg/l As.

Experimenty byly prováděny s roztoky o výsledné koncentraci arsenu 100 mg/l a finálním objemu 30 ml. Příkladově sorbentu byl standardně přepočítán na množství čistého železa. Výsledná směs byla třepána v Erlenmayerových baňkách na třepáčce.

Byla provedena série experimentů, kdy byly sledovány závislosti efektivity sorpce na čase, pH a množství použitého sorbentu. V případě experimentů týkajících se závislosti účinnosti sorpce na hodnotě pH bylo pH reakční směsi upravováno v rozsahu 5-10 přidávkem 2% a 20% roztoku HCl. V následující sérii experimentů byla sledována kinetika sorpce, tedy nalezení optimálního času pro ustálení sorpční rovnováhy. Tyto experimenty byly prováděny při hodnotě pH  $6,6 \pm 0,1$ . Následně byly také prováděny experimenty týkající se studia závislosti sorpce na množství použitého sorbentu. Množství sorbentu bylo vždy přepočteno na čisté železo a použité koncentrace byly v rozmezí 0,1 g/l - 5 g/l (v přepočtu na Fe). Tyto experimenty byly prováděny rovněž při pH  $6,6 \pm 0,1$ .

## 7.3. Příprava standardů

K přípravě zásobního roztoku, pro přípravu standardů pro měření pomocí AAS, byl použit  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Oxid arsenitý byl rozpuštěn 20% (w/v) roztokem KOH a následně neutralizován 20% (v/v) roztokem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Následně byl roztok naředěn 1% (v/v)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na výslednou koncentraci 1000 mg/l As. Standardy byly připraveny ze zásobního roztoku v koncentračním rozsahu 4 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l a 30 mg/l (v přepočtu na As).

## 7.4. Stanovení As metodou AAS

Před stanovením As ve vzorcích byl vzorek zfiltrován přes diskový filtr o jemnosti 0,2  $\mu\text{m}$ . Ve zfiltrovaném roztoku bylo poté stanoven zbytkové množství arsenu metodou AAS.



Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace



Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace



Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

Skryto z důvodu chystané publikace

## 9. Závěr

Sloučeniny Fe(VI) jsou šetrné k životnímu prostředí a díky svým silným oxidačním účinkům a vznikajícím částicím oxidu železa při reakci Fe(VI) s vodou, přitahují v poslední době velkou pozornost v oblasti aplikace čištění odpadních vod.

Cílem této práce bylo prozkoumat proces sorpce arsenu pomocí Fe(VI) a porovnat s účinností sorpce arsenu pomocí maghemitu a  $\text{KFeO}_2$ . Zkoumána byla kinetika sorpce, závislost účinnosti sorpce na množství sorbentu a závislost účinnosti sorpce na pH.

Pro Fe(VI) byla zkoumána sorpce As(V) a As(III), pro maghemit a  $\text{KFeO}_2$  byla testována pouze sorpce As(V). Sorpce probíhala v Erlenmayerově baňce za stálého třepání. Zbytkový obsah arsenu v roztoku byl stanoven pomocí FA-AAS. Vzorky Fe(VI) byly charakterizovány pomocí metod TEM, SQUID a Mössbauerovy spektroskopie.

Provedené experimenty ukázali, že kinetika sorpce v případě sorbentů maghemitu a Fe(VI) byla velmi rychlá a proběhla do 2 minut a dále se již další arsen nesorboval. U sorbentu  $\text{KFeO}_2$  a ex-situ sorpce pomocí Fe(VI) probíhala sorpce po dobu 2 hodin. Testované pH, při kterém byla sorpce nejefektivnější, bylo 6,6.

Efektivita použitých sorbentů se lišila. Jako nejméně účinný se ukázal materiál  $\text{KFeO}_2$ , kdy k úplnému odstranění dané koncentrace arsenu (100 mg/l) došlo při použitím hmotnostním poměru sorbentu a arsenu od 200:1. V případě  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  byl minimální hmotnostní poměr sorbentu a arsenu, kdy ještě došlo k úplnému odstranění výše uvedeného množství arsenu, v rozmezí od 20:1 po 15:1. Největší část experimentů se zabývala studiem sorpce za využití  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Tento sorbent se ukázal jako nejefektivnější, a to už při hmotnostním poměru 2:1. Tato efektivita je dána in-situ sorpcí. Fe(VI) je při reakci s vodou za přítomnosti arseničnanu transformován na částice  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (jak bylo potvrzeno pomocí Mössbauer spektroskopie). V tomto případě bylo prokázáno, že kromě adsorpce arsenu na povrchu vznikajících částic je arsen také ze značné části zabudováván do krystalické struktury vznikajícího oxidu, což přináší zvýšení efektivity sorpce. Velikost vzniklých částic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  činila 3-4 nm a v případě in-situ reakce  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  za přítomnosti arsenu byla velikost 2-3 nm. Vzniklé částice měly nedokonalou krystalickou strukturu obsahující tetraedrickou a oktaedrickou strukturu.

## 10. Summary

The compounds Fe(VI) are environmentally friendly and thanks to its strong oxidizing effects and generated particles of iron oxide in the reaction of Fe(VI) with water, recently have attracted great attention in wastewater treatment applications.

The aim of this study was to examine the process of arsenic sorption by Fe(VI) and to compare with the efficiency of arsenic sorption by maghemite and  $\text{KFeO}_2$ . Sorption kinetics, the dependence of sorption on the amount of sorbent and the dependence on pH were tested.

For Fe(VI) sorption As(V) and As (III) was studied, for maghemite and  $\text{KFeO}_2$  sorption As(V) was tested only. Sorption took place in the Erlenmeyer flask with shaking. Residual content of arsenic in solution was determined by FA-AAS. Samples of Fe(VI) were characterized using TEM, SQUID methods and Mössbauer spectroscopy.

The experiments showed that the sorption kinetics in the case of sorbents of maghemite and Fe(VI) was very fast and proceeded within 2 minutes. When the sorbent  $\text{KFeO}_2$  was used and ex-situ sorption using Fe(VI) was performed, the sorption proceeded within 2 hours. The pH at which the sorption was most effective was 6,6.

Efficiency of used sorbents was different. As least effective sorbent was  $\text{KFeO}_2$  when the complete removal of arsenic concentration (100mg/l) was at used weight ratio of sorbent and arsenic equal to 200:1. In the case of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  the weight ratio of sorbent and arsenic 20:1 for complete removal of arsenic was necessary. The largest part of experiments dealt with the study of sorption using  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . This sorbent proved as the most effective even at the weight ratio 2:1. This efficiency is caused by in-situ sorption. Fe(VI) is in reaction with water in the presence of arsenate transformed into  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles (as confirmed by Mössbauer spectroscopy). In this case it was proved that apart from adsorption of arsenic on the surface of the generated particles is arsenic also considerably built into crystalline structure of generated oxide, resulting in increased efficiency of sorption. Size of created particles  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was 3-4 nm and in the case of in-situ reaction  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  in the presence of arsenic the size was 2-3 nm. Formed particles had non-well crystalline structure.

## 11. Použitá literatura

1. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemistry Elements*. (Food and Agriculture Organization of the United Nations: 1989).
2. Smith, E., Naidu, R. & Alston, A. M. Arsenic in the Soil Environment: A Review. *Advances in Agronomy* **64**, 149–195 (1998).
3. Biswas, B. *et al.* Detailed study report of Samta, one of the arsenic-affected villages of Jessore District, Bangladesh. *Curr. Sci.* **74**, 134–145 (1998).
4. Dhar, R. *et al.* Groundwater arsenic calamity in Bangladesh. *Curr. Sci.* **73**, 48–59 (1997).
5. Chowdhury, U. *et al.* *Groundwater arsenic contamination and suffering of people in Bangladesh*. (Elsevier Science Bv: Amsterdam, 1999).
6. Samanta, G. *et al.* Air pollution in Calcutta during winter - A three-year study. *Curr. Sci.* **75**, 123–138 (1998).
7. Das, D. *et al.* Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India. *Environ. Geochem. Health* **18**, 5–15 (1996).
8. Moon, S., Choi, H., Kanel, S. & Kim, K. Arsenic contamination in groundwater in Nepal. *Natural Arsenic in Groundwater* 103–108 (2005).
9. Berg, M. *et al.* Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2621–2626 (2001).
10. Chen, S.-L. *et al.* Arsenic Species in Groundwaters of the Blackfoot Disease Area, Taiwan. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 877–881 (1994).
11. Ferreccio, C. & Sancha, A. M. Arsenic exposure and its impact on health in Chile. *J. Health Popul. Nutr.* **24**, 164–175 (2006).
12. Sasaki, K., Nakano, H., Wilopo, W., Miura, Y. & Hirajima, T. Sorption and speciation of arsenic by zero-valent iron. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **347**, 8–17 (2009).
13. Lee, Y., Um, I. & Yoon, J. Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 5750–5756 (2003).
14. Bang, S., Korfiatis, G. P. & Meng, X. Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* **121**, 61–67 (2005).
15. Mohan, D. & Pittman Jr., C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials* **142**, 1–53 (2007).
16. Sharma, V. K. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research* **6**, 143–156 (2002).
17. Lehmann, M., Riedel, K., Adler, K. & Kunze, G. Amperometric measurement of copper ions with a deputy substrate using a novel *Saccharomyces cerevisiae* sensor. *Biosens. Bioelectron.* **15**, 211–219 (2000).
18. Jarup, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* **68**, 167–182 (2003).
19. Cullen, W. R. & Reimer, K. J. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* **89**, 713–764 (1989).
20. Mandal, B. Arsenic round the world: a review. *Talanta* **58**, 201–235 (2002).
21. Apostoli, P. *et al.* Multiple exposure to arsenic, antimony, and other elements in art glass manufacturing. *American Journal of Industrial Medicine* **34**, 65–72 (1998).
22. Pfeiffer, G., Paesler, M. A. & Agarwal, S. C. Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens. *Journal of Non-Crystalline Solids* **130**, 111–143 (1991).

23. Smedley, P. . & Kinniburgh, D. . A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* **17**, 517–568 (2002).
24. 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).
25. Organization, W. H. *International standards for drinking-water*. (World Health Organization: 1971).
26. Kožíšek, F., Pomykačová, I., Gari, D. W., Němcová, V. & Nešpůrková, L. *Problematika arzenu v pitné vodě v České republice*. (Ostrava, 2007).
27. Kameníček J., Šindelář Z., Pastorek R. & Kašpárek F. *anorganická chemie*.
28. Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D. & Patrick, W. H. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1414–1419 (1991).
29. Hagarová, I. Špeciácia arzenu vo vodách s využitím technik AAS. *Chemické listy* **101**, 768–775 (2007).
30. Halatek, T., Sinczuk-Walczak, H., Rabieh, S. & Wasowicz, W. Association between occupational exposure to arsenic and neurological, respiratory and renal effects. *Toxicology and Applied Pharmacology* **239**, 193–199 (2009).
31. Marchiset-Ferlay, N., Savanovitch, C. & Sauvart-Rochat, M.-P. What is the best biomarker to assess arsenic exposure via drinking water? *Environment International* **39**, 150–171 (2012).
32. Prousek, J. *Rizikové vlastnosti látok*. (Slovenská technická univerzita: 2005).
33. Ning, R. Y. Arsenic removal by reverse osmosis. *Desalination* **143**, 237–241 (2002).
34. Greenleaf, J. E., Lin, J. & Sengupta, A. K. Two novel applications of ion exchange fibers: Arsenic removal and chemical - free softening of hard water. *Environmental Progress* **25**, 300–311 (2006).
35. Sato, Y., Kang, M., Kamei, T. & Magara, Y. Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Research* **36**, 3371–3377 (2002).
36. Sabbatini, P. *et al.* Fabrication and characterization of iron oxide ceramic membranes for arsenic removal. *Water Research* **44**, 5702–5712 (2010).
37. Zhang, W., Singh, P., Paling, E. & Delides, S. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Minerals Engineering* **17**, 517–524 (2004).
38. Li, Y., Wang, J., Luan, Z. & Liang, Z. Arsenic removal from aqueous solution using ferrous based red mud sludge. *Journal of Hazardous Materials* **177**, 131–137 (2010).
39. 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).
40. 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).
41. Hlavay, J. & Polyák, K. Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. *Journal of Colloid and Interface Science* **284**, 71–77 (2005).
42. Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S. & Yi, J. Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 924–931 (2003).
43. 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).



44. 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).
45. Bartovská, L. & Šišková, M. Co je co v povrchové a koloidní chemii. (2005).
46. Mollin, J. *Heterogenní systémy II*. (UP v Olomouci: Olomouc, 1983).
47. Atkins, P. W. *Fyzikální chemie (část 3)*. (STU v Bratislavě: Bratislava, 1999).
48. Ščukin, E. D., Percov, A. V. & Amelina, E. A. *Koloidní chemie*. (Academia: 1990).
49. Wikipedia contributors BET izoterma. *Wikipédia* (2012).at <[http://sk.wikipedia.org/w/index.php?title=BET\\_izoterma&oldid=4173940](http://sk.wikipedia.org/w/index.php?title=BET_izoterma&oldid=4173940)>
50. Marsh, H. & Rodriguez-Reinoso, F. *Activated carbon*. (Elsevier Science & Technology Books: Oxford, 2006).
51. Pechoušek, J. *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu*. (UP v Olomouci: Olomouc, 2010).
52. Soner Altundoğan, H., Altundoğan, S., Tümen, F. & Bildik, M. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management* **20**, 761–767 (2000).
53. 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).
54. Altundogan, H. S., Altundogan, S., Tumen, F. & Bildik, M. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Manage.* **22**, 357–363 (2002).
55. Chen, R. *et al.* Use of ferric-impregnated volcanic ash for arsenate (V) adsorption from contaminated water with various mineralization degrees. *Journal of Colloid and Interface Science* **353**, 542–548 (2011).
56. 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).
57. Chowdhury, S. R., Yanful, E. K. & Pratt, A. R. Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite–maghemite nanoparticles. *Environmental Earth Sciences* **64**, 411–423 (2010).
58. Beker, U., Cumbal, L., Duranoglu, D., Kucuk, I. & Sengupta, A. K. Preparation of Fe oxide nanoparticles for environmental applications: arsenic removal. *Environmental Geochemistry and Health* **32**, 291–296 (2010).
59. 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).
60. 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).
61. Meng, X. Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research* **34**, 1255–1261 (2000).
62. 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).
63. Zhang, M., Wang, Y., Zhao, D. & Pan, G. Immobilization of arsenic in soils by stabilized nanoscale zero-valent iron, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) particles. *Chinese Science Bulletin* **55**, 365–372 (2010).
64. Sharma, V. K., Kazama, F., Jiangyong, H. & Ray, A. K. Ferrates (iron(VI) and iron(V)): environmentally friendly oxidants and disinfectants. *J Water Health* **3**, 45–58 (2005).
65. Potts, M. E. & Churchwell, D. R. Removal of Radionuclides in Wastewaters Utilizing Potassium ferrate(VI). *Water Environment Research* **66**, 107–109 (1994).

66. Jain, A., Sharma, V. K. & Mbuya, O. S. 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).
67. Sharma, V. K. Use of iron(VI) and iron(V) in water and wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* **49**, 69–74 (2004).
68. Černohorský T. & Jandera P. *Atomová spektroskopie*. (Pardubická univerzita: ).
69. Bekárek V. & Fryšová I. *Optické metody v chemické analýze*. (UP v Olomouci: Olomouc, 2005).
70. Volka, K. & kolektiv *Analytická chemie II*. **1995**, (VŠCHT Praha: Praha, ).
71. Stružka, V. *Analytická atomová optická spektrometrie*. **1994**, (UP v Olomouci: Olomouc, 1994).
72. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis, 5th Edition*. (Brooks Cole: 1997).
73. Filip, J. *et al.* Environmental application of chemically pure natural ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4367–4374 (2007).
74. Thompson, G., Ockerman, L. & Schreyer, J. Preparation and Purification of Potassium Ferrate .6. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1379–1381 (1951).