

ŠTÚDIUM SORPCIE OXOANIÓNOV As(V), Sb(V) A P(V) A ICH VZÁJOMNÝCH ZMESÍ NA SYNTETICKÝ GOETHIT

LUCIA ČANECKÁ, MAREK BUJDOŠ, INGRID HAGAROVÁ a PETER MATUŠ

Geologický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
luckacanecka@gmail.com

Došlo 18.7.11, prepracované 12.1.12, prijaté 2.2.12.

Kľúčové slová: sorpcia, goethit, arzén, antimón, fosfor

Úvod

Geochemické správanie sa arzénu, antimónu a fosforu je objektom viacerých štúdií rôznych vedeckých odborov. Všetky tri prvky sa vyznačujú podobnými chemickými vlastnosťami, avšak ich biogeochemické správanie sa je rozdielne¹. Kým fosfor je makronutrient tvoriaci súčasť väčšiny biologických tkanív, arzén a antimón sú toxické prvky s nežiaducimi účinkami na biotu už pri nízkych koncentráciách².

Oxo-hydroxidy železa sa vyznačujú sorpčnými vlastnosťami pre veľkú skupinu prvkov¹. Giménez a spol.³ sa zaoberal štúdiom niektorých oxo-hydroxidov ako sorpčných materiálov a vo svojich záveroch demonštroval, že práve tieto sú vhodnými sorbentmi vďaka ich vlastnostiam a častému výskytu v prírodnom prostredí. Goethit (α -FeOOH) je v pôdach najrozšírejší zástupca skupiny oxo-hydroxidov železa. Služi ako modelový systém v najrôznejších výskumoch najmä pre jeho štruktúru (vysoká sorpčná kapacita, veľký merný povrch, kladný povrchový náboj) a morfológiu kryštálov⁴. Faktormi ovplyvňujúcimi sorpciu sú pH, teplota, čas, prítomnosť iných prvkov, povrchové vlastnosti a štruktúra tuhej látky⁵.

Sorpcia je potenciálne využiteľná pri čistení pitnej vody, pri remediačných a rekultivačných opatreniach a pri terapii intoxikácie ťažkými kovmi⁶. Pre návrh vhodného remediačného postupu je potrebné poznať povahu kontaminantu, vrátane jeho prevládajúcich foriem, rozsah kontaminácie a možné riziko jej rozšírenia. Oxo-hydroxidy železa pri svojom prirodzenom výskyte zohrávajú významnú úlohu pri znižovaní mobility toxických látok v pôdach, povrchových vodách a (dnových) sedimentoch. Viaceré štúdie boli venované sorpčným procesom s použitím prírodného aj synteticky pripraveného goethitu, pričom v ich sorpčných vlastnostiach neboli zaznamenané výrazné rozdiely. Pre svoju rozšírenosť goethit predstavuje aj ekonomicky výhodnú alternatívu pre jeho využitie ako sorbentu v remediačných procesoch³.

Viaceré sorpčné štúdie boli vykonané pre jednotlivé prvky samostatne, avšak sorpčné správanie jednotlivých oxoaniónov je závislé aj od prítomnosti iných konkurenčných prvkov v systéme¹. V našej práci sme študovali sorpčné vlastnosti goethitu voči oxoaniónom As(V), Sb(V) a P(V) samostatne, ako aj vo vzájomných zmesiach v rôznych pomeroch.

Experimentálna časť

Syntéza goethitu

Goethit bol pripravený metódou podľa Böhma⁴. 100 ml 1 M roztoku ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (p.a., Alfa Aesar, USA) bolo zmiešané so 180 ml 5 M roztoku KOH (p.a., Lachema, ČR) v 2 l PE fľaši. Zmes bola doplnená po 2,0 l redestilovanou vodou (RDV), temperovaná pri teplote 70 °C 5 dní a premiešavaná 1krát za deň. Následne bola suspenzia opakovane premývaná RDV, zrazenina goethitu oddelovaná centrifugáciou a filtráciou, pokiaľ hodnota pH neklesla pod 5,0 a koncentrácia iónov draslíka pod 0,1 mg l⁻¹. Na záver bol goethit vysušený pri izbovej teplote a homogenizovaný v achátovom mlyne⁴.

Sorpčné experimenty

Zásobné roztoky aniónov boli pripravené z As_2O_5 (p.a., Lachema, ČR), $\text{KSb}(\text{OH})_6$ (p.a., FLUKA, Švajčiarsko) a KH_2PO_4 (p.a., Lachema, ČR) s použitím RDV.

Sorpčné izotermy pre jednotlivé anióny boli vypracované prídavkom rôzneho množstva aniónov zo zásobných roztokov k 0,025 g goethitu v 50 ml roztoku tak, aby pre všetky tri študované anióny bol počiatočný molárny pomer aniónov voči goethitu rovnaký. Zásobný roztok arzénu mal koncentráciu 50 mg l⁻¹ As(V), antimónu 150 mg l⁻¹ Sb(V) a fosforu 50 mg l⁻¹ P(V).

Pri štúdiu sorpcie aniónov vo vzájomných zmesiach boli zvolené dva prístupy: a) binárne zmesi pozostávali z ekvimolárnych koncentrácií aniónov; b) v zmesi bol jeden z aniónov vo výraznom nadbytku. V prípade a) boli použité rovnaké zásobné roztoky ako pri sorpčných experimentoch pre jednotlivé anióny, počiatočné koncentrácie študovaných analytov boli 25, 50, 125 a 250 $\mu\text{mol g}^{-1}$. V prípade b) boli počiatočné koncentrácie jedného zo študovaných aniónov vhodné ako v predchádzajúcom experimente (50, 125 a 250 $\mu\text{mol g}^{-1}$), počiatočná koncentrácia druhého aniónu v zmesi bola pre P(V) 1300, 7000 a 32000 $\mu\text{mol l}^{-1}$, pre As(V) 500, 3000 a 5000 $\mu\text{mol l}^{-1}$ a pre Sb(V) 300, 1800, 8000 $\mu\text{mol g}^{-1}$. V oboch prípadoch bolo použité 0,025 g goethitu v 50 ml roztoku.

Vo všetkých sorpčných experimentoch bol ako pozaďový elektrolyt použitý 0,1 M KNO_3 , pH roztokov bolo upravené na hodnotu pH 3,0 pomocou 1 M HNO_3 . Roztoky boli premiešavané na laboratórnej trepačke 24 h pri teplote 22 °C. Z roztokov bol goethit oddelený centrifugáciou (10 min pri 3000 ot./min).

Koncentrácie analytov boli v roztokoch stanovené metódou ICP-OES v sekvenčnom usporiadaní (Jobin-Yvon 70 Plus, Francúzsko) pri vlnových dĺžkach As 193,690 nm, Sb 206,833 nm a P 213,618 nm. Množstvo adsorbovaných oxoaniónov bolo vypočítané ako rozdiel medzi vstupnou koncentráciou a zvyšnou koncentráciou v roztoku.

Merný povrch goethitu S_{BET} bol stanovený metódou BET (analyzátor ASAP 2400, Micromeritics, USA) pomocou adsorpcie dusíka pri teplote kvapalného dusíka podľa normy ISO 9277:1995 (cit.⁷).

Výsledky a diskusia

Charakterizácia pripraveného goethitu

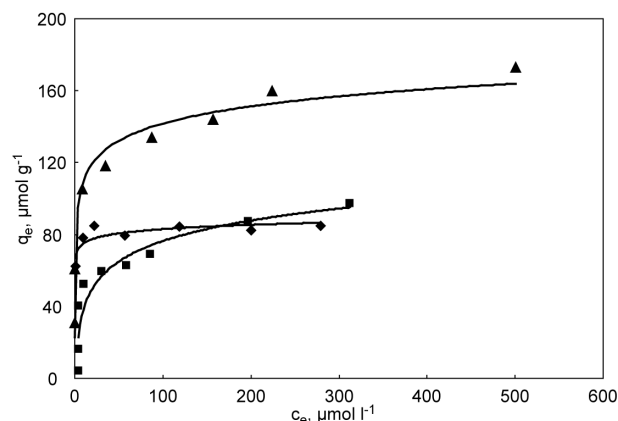
Čistota pripraveného goethitu bola kontrovaná metódou XRD, v produkte bola potvrdená prítomnosť len kryštalickej fázy α -FeOOH.

Merný povrch pripraveného goethitu má hodnotu $32,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

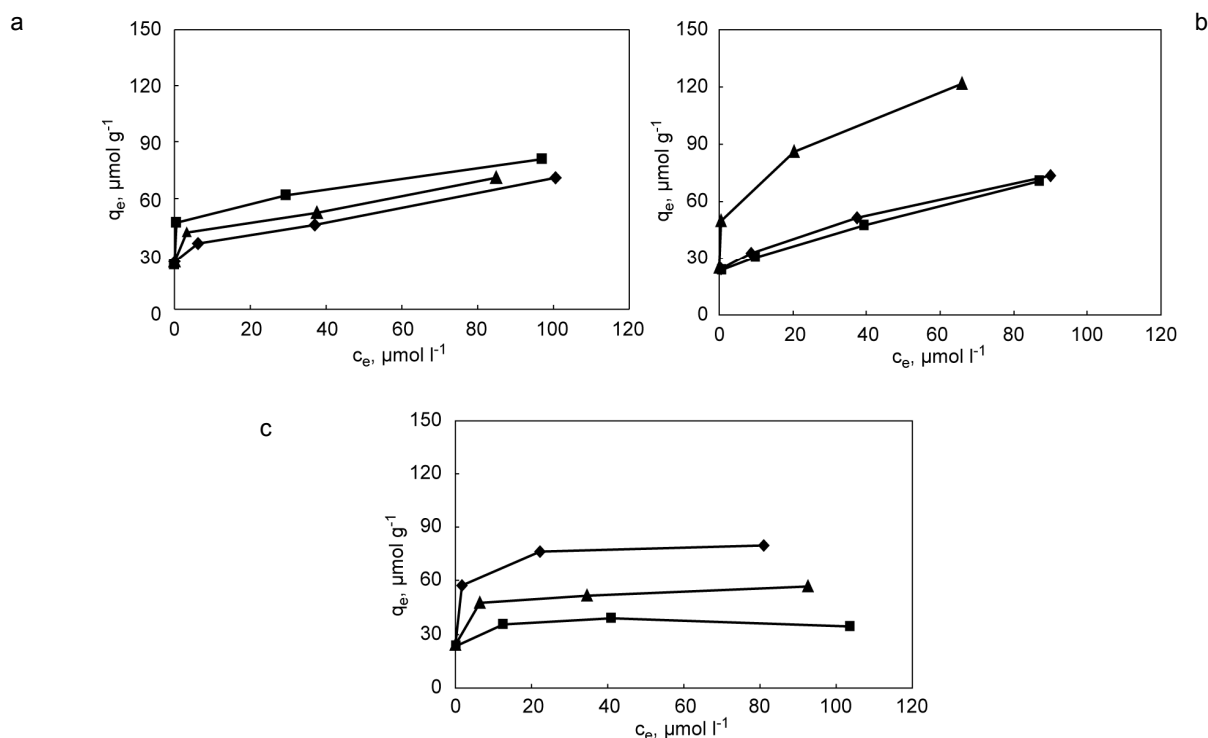
Sorpčné izotermy pre As(V), Sb(V) a P(V)

Pre študované oxoanióny bola vypracovaná adsorpčná izoterma ako závislosť množstva adsorbovaného aniónu od

jeho rovnovážnej koncentrácie v roztoku. Experimentálne dáta boli preložené Langmuirovým modelom adsorpčnej izotermy³ (obr. 1). Rovnovážna sorbovaná koncentrácia dosahuje pre Sb(V) asi dvojnásobnú hodnotu voči As(V) a P(V), čo môže byť výsledkom čiastočne odlišného mechanizmu sorpcie tohoto iónu. Stanovená sorpčná kapacita



Obr. 1. Langmuirova adsorpčná izoterma pre As (■), Sb (▲) a P (◆), c_e – rovnovážna koncentrácia, q_e – sorbovaná koncentrácia



Obr. 2. Sorpcia As(V), Sb(V) a P(V) vo vzájomných ekvimolárnych zmesiach. a) As (■), As+Sb (▲), As+P (◆); b) Sb (▲), Sb+As (■), Sb+P (◆), c) P (◆), P+As (■), P+Sb (▲), c_e – rovnovážna koncentrácia, q_e – sorbovaná koncentrácia. Hodnoty vstupných koncentrácií: viď text

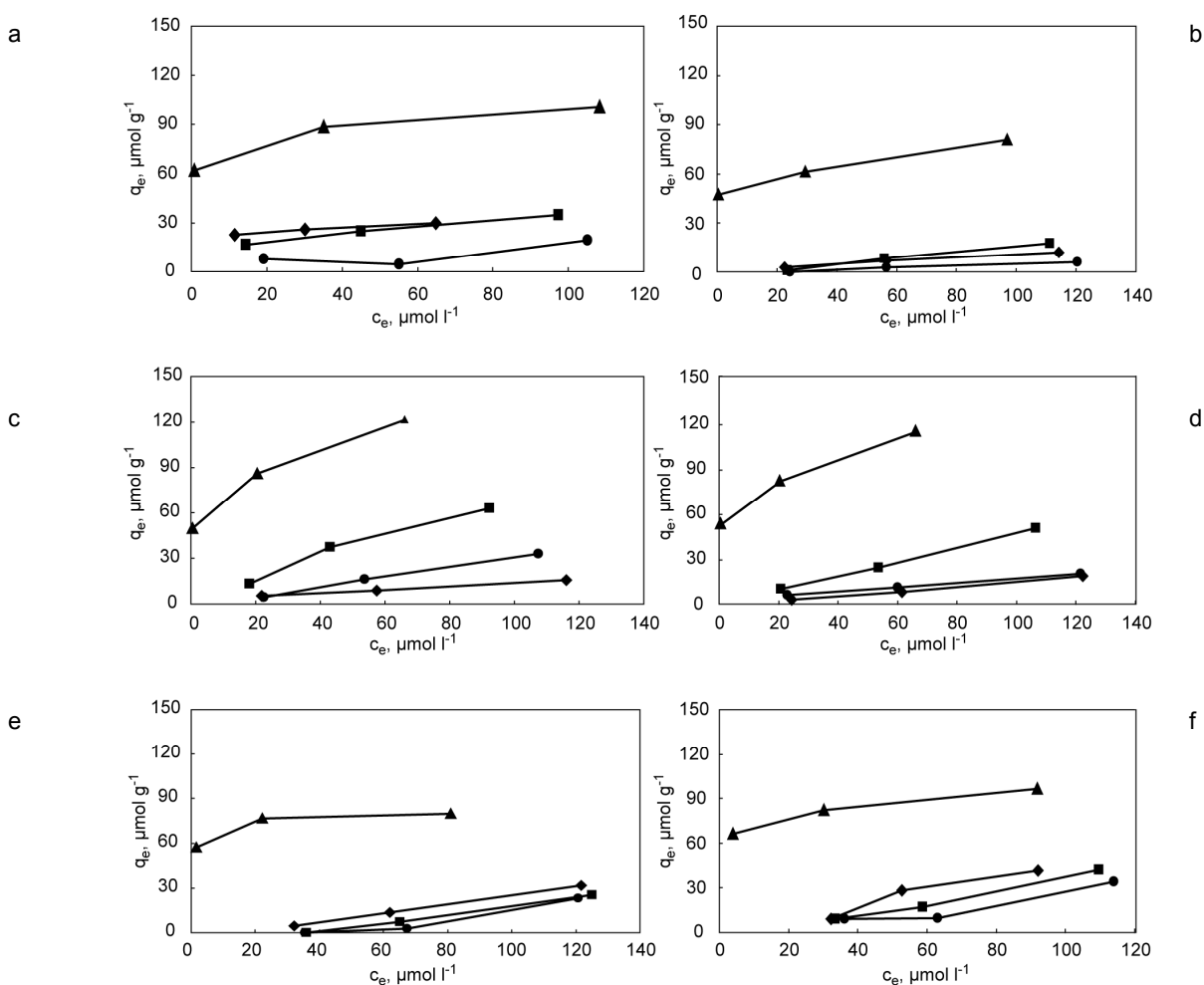
pre fosforečnanový anión vyplývajúca z izotermy dosahuje hodnotu $80 \mu\text{mol g}^{-1}$, čo pri stanovenom mernom povrchu pripraveného goethitu $32,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dáva plošnú hustotu sorbovaného aniónu $2,46 \mu\text{mol m}^{-2}$. Je to v súlade s teoretickou hodnotou $2,5 \mu\text{mol m}^{-2}$ vyplývajúcou z mechanizmu sorpcie, kde anión PO_4^{3-} reaguje s dvoma jednoducho koordinovanými Fe-OH skupinami a tvorí dvojjadrový bidentátny (Fe-O)₂-PO₂H komplex⁸.

Sorpcia As(V), Sb(V) a P(V) v zmesiach

Ekvimolárne zmesi sledovaného a konkurenčného aniónu

Sledovaný bol vzájomný vplyv študovaných oxoaniónov As(V), Sb(V) a P(V) pri sorpcii na goethit. Za týmto účelom boli pripravené roztoky, ktoré obsahovali analyt osamote a tiež v zmesi s ďalším sledovaným analytom. Počiatočná koncentrácia zložiek bola zhodná a nadobúdala

hodnoty 25, 50, 125 a $250 \mu\text{mol g}^{-1}$. Výsledky sú prezentované na obr. 2. Z nich vyplýva, že sorpcia As(V) je relatívne najmenej rušená prítomnosťou ďalších aniónov, ktoré znižujú jeho sorpciu len o cca 15 %. Sorpciu Sb(V) ovplyvňujú ďalšie dva anióny výrazne a znižujú ju zhodne asi o 40 %. Sorpcia P(V) je najvýraznejšie ovplyvnená prítomnosťou As(V), ktorý znižuje jej rozsah asi o 60 %, prítomnosť Sb(V) o cca 30 % (cit.⁹). Tieto zistenia sú v súlade so štúdiami, ktoré sa zaoberali vplyvom prítomnosti konkurenčného iónu na priebeh sorpcie sledovaného aniónu. Zníženie miery adsorpcie študovaných oxoaniónov na goethit za prítomnosti iného aniónu možno prisúdiť konkurencii a zmene elektrostatického náboja na povrchu sorbentu¹⁰. Niektorí autori v prípade kompetitívnej adsorpcie fosforečnanov a arzeničnanov predpokladajú prítomnosť dvoch druhov sorpčných miest na povrchu sorbentu, z ktorých jedna časť je prístupná pre oba sorbáty a druhá



Obr. 3. Vplyv výrazného nadbytku konkurenčného iónu na sorpciu. a) As(\blacktriangle), As+150 $\mu\text{mol l}^{-1}$ Sb(\blacksquare), As+900 $\mu\text{mol l}^{-1}$ Sb(\bullet), As+4000 $\mu\text{mol l}^{-1}$ Sb(\blacklozenge), b) As(\blacktriangle), As+650 $\mu\text{mol l}^{-1}$ P(\blacksquare), As+3500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ P(\bullet), As+16000 $\mu\text{mol l}^{-1}$ P(\blacklozenge), c) Sb(\blacktriangle), Sb+250 $\mu\text{mol l}^{-1}$ As(\blacksquare), Sb+1500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ As(\bullet), Sb+2500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ As(\blacklozenge), d) Sb(\blacktriangle), Sb+650 $\mu\text{mol l}^{-1}$ P(\blacksquare), Sb+3500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ P(\bullet), Sb+16000 $\mu\text{mol l}^{-1}$ P(\blacklozenge), e) P(\blacktriangle), P+250 $\mu\text{mol l}^{-1}$ As(\blacksquare), P+1500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ As(\bullet), P+2500 $\mu\text{mol l}^{-1}$ As(\blacklozenge), f) P(\blacktriangle), P+150 $\mu\text{mol l}^{-1}$ Sb(\blacksquare), P+900 $\mu\text{mol l}^{-1}$ Sb(\bullet), P+4000 $\mu\text{mol l}^{-1}$ Sb(\blacklozenge), c_e – rovnovážna koncentrácia, q_e – sorbovaná koncentrácia

časť len pre menší zo sorbovaných aniónov⁶, čím je možné vysvetliť asymetričnosť konkurenčného vplyvu dvojíc sorbatov pozorovaný aj v našich experimentoch.

Nadbytok konkurenčného aniónu

Sledované bolo sorpčné chovanie študovaných oxoaniónov na goethit v prítomnosti výrazného nadbytku konkurenčného aniónu. Jeho koncentrácia bola volená tak, aby sa blížila k možným obsahom daného prvku v roztokoch pochádzajúcich z čistého, resp. kontaminovaného životného prostredia (pôdnych extraktoch, čistých a odpadových vodách). Výsledky sú ukázané na obr. 3. V porovnaní s ekvimolárnym zložením zmesi aniónov je sorpcia rušená výraznejšie a v niektorých prípadoch prítomnosť nadbytku konkurenčného aniónu potlačí sorpciu sledovaného aniónu prakticky úplne.

Záver

Porovnanie Langmuirových izoteriem pre tri študované oxoanióny dokazuje porovnateľné sorpčné chovanie goethitu voči oxoaniónom As(V) a P(V) a vyššiu kapacitu tohto sorbentu pre oxoanión Sb(V). Vo vzájomných ekvimolárnych zmesiach je najmenej rušená sorpcia As(V), sorpcia Sb(V) a P(V) je prítomnosťou ďalších oxoaniónov ovplyvnená výraznejšie. Tieto výsledky naznačujú, že napriek podobnostiam v chemických vlastnostiach študovaných aniónov prebieha ich sorpcia na goethit čiastočne rozdielnym mechanizmom. V prípade výrazného nadbytku konkurenčného aniónu je miera potlačenia sorpcie sledovaného aniónu porovnateľná vo všetkých študovaných kombináciách iónov.

LITERATÚRA

1. Gao Y., Mucci A.: *Chem. Geol.* 199, 91 (2003).
2. Antelo J., Avena M., Fiol S., López R., Arce F.: *J. Colloid Interface Sci.* 285, 476 (2005).

3. Giménez J., Martínez M., de Pablo J., Rovira M., Duro L.: *J. Hazard. Mater.* 141, 575 (2007).
4. Schwertmann U., Cornell R. M.: *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH, Weinheim 2000.
5. Yolcubal I., Akyol N. H.: *Chemosphere* 73, 1300 (2008).
6. Zeng H., Fisher B., Giammar D. E.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 147 (2008).
7. ISO 9277:1995: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method.
8. Chesworth W. (ed.): *Encyclopedia of Soil Science*. Springer, New York 2008.
9. Čanecká L., Bujdoš M.: *Geochémia 2009, Bratislava, 2.-3.12.2009*, Zborník vedeckých príspevkov z konferencie (Jurkovič L., Slaninka I., Ďurža O., ed.), str. 23. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava 2009.
10. Shi R., Jia Y., Wang C.: *J. Environ. Sci.* 21, 106 (2009).
11. Geelhoed J. S., Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H.: *Environ. Sci. Technol.* 32, 2119 (1998).

L. Čanecká, M. Bujdoš, I. Hagarová, and P. Matúš
(Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovakia): **Sorption of Oxoanions of As(V), Sb(V) and P(V) and Their Mixtures on Synthetic Goethite**

Natural goethite is a suitable inorganic sorbent for anions due to its high sorption capacity, large specific surface and surface positive charge. The sorption of As(V), Sb(V) and P(V) anions on synthetic goethite followed the Langmuir isotherm. The sorption was similar for As(V) and P(V); the affinity to goethite is considerably higher for Sb(V). The sorptions are competitive.