

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNE NODAĻA



Linda Ansone-Bērtiņa

**V UN VI GRUPAS METALOĪDU SORBCIJAS IZPĒTE UZ MODIFICĒTIEM
BIOMATERIĀLU SORBENTIEM**

Promocijas darba kopsavilkums vides zinātnē,
vides ķīmijas un ekotoksikoloģijas apakšnozarē

Zinātniskie vadītāji:
Dr.habil.chem., prof. Māris Kļaviņš
Dr.chem., prof. Arturs Vīksna

Rīga, 2015

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes Vides zinātnes nodaļā laika posmā no 2011. gada līdz 2015. gadam. Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē”, Nr.2009/0138/ 1DP/1.1.2.1.2./ 09/IPIA/ VIAA/004, kā arī Eiropas Sociālā fonda projekta Nr. 2013/0020/1DP/1.1.1.2.0./13/APIA/VIAA/066 "Starpnozaru jauno zinātnieku grupa Latvijas augšņu kvalitātes, izmantošanas potenciāla novērtēšanai un atjaunošanai" un VPP „ResProd” programmas atbalstu.



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Eiropas Sociālā fonda projekts „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē” Nr.2009/0138/ 1DP/1.1.2.1.2./ 09/IPIA/ VIAA/004.

Darbs sastāv no ievada, 3 nodaļām, secinājumiem, literatūras saraksta.

Darba forma: ķīmijas zinātnes doktora disertācija vides zinātnes nozarē, vides ķīmijas un ekotoksikoloģijas apakšnozarē.

Darba zinātniskie vadītāji: profesors, *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**, profesors, *Dr. chem.* **Arturs Vīksna**

Darba recenzenti:

- 1) *Prof., Dr.hab.chem.* **Andris Zicmanis**, LU ĶF
- 2) *Asoc. Prof., Dr.sc.ing.* **Kristīna Tihomirova**, RTU
- 3) *Dr. geogr.* **Ilga Kokorīte**, LU Bioloģijas institūts

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Vides zinātnes nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2015. gada 30. jūnijā plkst. 10.00 Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē (Alberta ielā 10, Rīgā).

Promocijas padomes sastāvs:

prof., *Dr. biol.* **Viesturs Melecis**, padomes priekšsēdētājs
asoc. prof., *Dr. biol.* **Gunta Sprinģe**, padomes sekretāre
prof. *Dr. habil. chem.* **Māris Kļaviņš**
prof. *Dr. geogr.* **Oļģerts Nikodemus**, priekšsēdētāja vietnieks
prof. *Dr. habil. chem.* **Andris Zicmanis**
Dr. geogr. **Raimonds Kasparinskis**

© Latvijas Universitāte, 2015
© Linda Ansone-Bērtiņa, 2015

Saturs

Ievads	4
1. Literatūras apskats	9
1.2. Metaloīdu ķīmiskās atrašanās formas ūdeņos	10
1.3. Metaloīdu toksikums.....	10
1.4. Metodes un materiāli ūdeņu attīrīšanai no metaloīdu savienojumiem.....	11
2. Materiāli un metodes.....	12
2.1. Sintēzes metodes.....	13
2.2. Humīnskābju izdalīšanas metode.....	13
2.3. Sintezēto sorbentu raksturošanas metodes.....	13
2.4. Datu analīzes metodes.....	15
2.5. Sorbcijas eksperimenti	15
3. Rezultāti un to izvērtējums	16
3.1. Pētījumā izmantoto sorbentu raksturojums.....	16
3.2. V un VI grupas metaloīdu sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem	20
3.2.1. Dažādu sorbentu sorbcijas efektivitāte.....	22
3.2.2. V un VI grupas metaloīdu sorbcijas modelis uz modificētiem biomateriālu sorbentiem.....	25
3.3. Sorbciju ietekmējošo faktoru izpēte.....	26
3.3.1. pH ietekme uz metaloīdu sorbciju uz pētījumā izmantotajiem sorbentiem	26
3.3.2. Jonu spēka ietekme uz metaloīdu sorbciju uz Fe-modificētas kūdras sorbenta.....	29
3.3.3. Traucējošo jonu ietekme uz metaloīdu sorbciju uz Fe-modificētas kūdras sorbenta...	30
3.3.4. Temperatūras ietekme uz metaloīdu sorbciju uz Fe-modificētas kūdras sorbenta.....	32
3.3.5. Metaloīdu sorbcijas kinētikas pētījumi	33
Secinājumi.....	36
Literatūras saraksts.....	37

Ievads

Pēdējā laikā arvien vairāk uzmanības tiek pievērsts vides piesārņojumam ar dažādiem metaloīdu (As, Sb, Te) savienojumiem (Ansari and Sadegh 2007, Ceriotti and Amarasiriwardena 2009, Filella *et al.* 2002, Nemade *et al.* 2009, Zhang *et al.* 2010). Visvairāk pētītais metaloīds vidē ir arsēns, bet arvien vairāk uzmanības tiek pievērsts arī antimonam, taču ievērojami mazāk pētīts ir telūrs. Līdz ar to ir svarīgi pētīt metaloīdu izplatību vidē, to radīto vides piesārņojumu, kā arī iespējamās vides attīrīšanas metodes.

Arsēns ir labi zināms toksisks elements, kas problēmas skartajās teritorijās, piemēram, DA Āzijā, atrodams dzeramajā ūdenī un tā koncentrācija vairākkārt pārsniedz maksimāli pieļaujamo vērtību (Dupont *et al.* 2007, Negrea *et al.* 2011, Nemade *et al.* 2009, Zhang and Itoh 2005). Jāpiemin, ka piesārņojums ar arsēna savienojumiem aktuāls ir arī atsevišķās Dienvidamerikas, ASV un Eiropas teritorijās. Arsēns dzeramajā ūdenī nonāk gan dabisku procesu rezultātā, piemēram, dēdējot As saturošiem iežiem un minerāliem, no vulkānu emisijām, kā arī bioloģisko procesu rezultātā, gan arī antropogēnās ietekmes rezultātā. Antropogēnie arsēna avoti ir, piemēram, izplūdes no dažādām rūpnīcām – metālu kausēšanas, naftas attīrīšanas, stikla, minerālmēslu ražošanas, kā arī intensīvas As saturošu insekticīdu un herbicīdu izmantošanas rezultātā (Anirudhan and Unnithan 2007, Henke 2009).

Arsēns ūdeņos eksistē gan organisko, gan neorganisko formu veidā. Piesārņotos ūdeņos dominējošās ir neorganiskās formas, kas atkarībā no pH un redoks apstākļiem var pastāvēt 2 oksidēšanās pakāpēs +3 un +5 (Ansari and Sadegh 2007). As(III) dominē reducējošā vidē, savukārt As(V) – aerobā vidē (Pokhrel and Viraraghavan 2006). As(III) savienojumi ir daudz mobilāki un toksiskāki salīdzinājumā ar As(V). pH intervālā 3–9 dominējošā As(III) forma ir neitrālā H_3AsO_3 , taču As(V) – negatīvi lādētās HAsO_4^{2-} un H_2AsO_4^- formas (Nemade *et al.* 2009).

Antimons līdzīgi kā arsēns ir toksisks elements, kas vidē nonāk gan dabiskos apstākļos, gan antropogēnā piesārņojuma rezultātā. Antimona plašā izmantošana rūpniecībā dažādu produktu ražošanā ir galvenais antimona antropogēnais avots.

Tā koncentrācija nepiesārņotos ūdeņos parasti ir zemāka par 1 $\mu\text{g/L}$ (Filella *et al.*, 2002). Vidē antimons var atrasties vairākās oksidēšanās pakāpēs, taču galvenokārt dominē Sb(III) un Sb(V) savienojumi. Sb(III) galvenokārt dominē reducējošos apstākļos, savukārt Sb(V) ir dominējošā forma oksidējošos apstākļos.

Līdzīgi kā arsēnam, antimonam raksturīgas četras oksidēšanās pakāpes – -3, 0, +3 un +5. Vidē dominējošās ir neorganiskās antimona formas – Sb(III) un Sb(V). Līdzīgi kā As(V), Sb(V) dominē aerobos apstākļos, bet Sb(III) – anaerobos apstākļos, kaut gan Sb(III) un Sb(V) konstatēti arī aerobos un anaerobos apstākļos attiecīgi (Filella *et al.* 2002, Steely *et al.* 2007).

Līdz šim pētījumu skaits par telūru un tā savienojumiem vidē ir relatīvi mazs. Un esošajos pētījumos galvenokārt uzmanība tiek pievērsta telūra piesārņojumam industriālās vai kalnrūpniecības teritorijās (Zhang *et al.* 2010). Te(IV) un Te(VI) ir visbiežāk sastopamās neorganiskās telūra formas vidē, kas iespējams atrodas oksoanjonu (TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-}) vai hidroksīdjonu ($\text{Te}(\text{OH})_6$, $\text{TeO}(\text{OH})_3^-$) formā. Te(VI) ir dominējošā telūra forma ūdeņos oksidējošos apstākļos, savukārt Te(IV) ir dominējošā forma reducējošos apstākļos (Harada and Takahashi 2009).

Lai gan līdz šim metaloīdu sorbcijai izmantoti daudzi dažādas efektivitātes sorbenti, tomēr vēl arvien tiek meklēti videi draudzīgi, efektīvi, lētu izmaksu sorbenti. Ņemot vērā metaloīdu tieksmi mijiedarboties ar Fe saturošiem savienojumiem, metaloīdu sorbcijas izpēti iespējams veikt, izmantojot jaunus – ar dzelzs savienojumiem modificētus biomateriālu sorbentus.

Darba aktualitāte

Lai mazinātu metaloīdu piesārņojumu, tiek izmantotas dažādas attīrīšanas metodes, piemēram, izgulsnēšana, sorbcija, jonu apmaiņa, ekstrakcija un cementēšana. Katrai no metodēm ir savas priekšrocības un trūkumi, taču par galveno trūkumu tiek uzskatītas dārgās izmaksas. Sorbcija ir viena no efektīvākajām, kā arī ekonomiski izdevīgākajām metodēm (Anirudhan and Unnithan 2007, Dupont *et al.* 2007, Zhang and Itoh 2005, Negrea *et al.* 2011).

Pēdējā laikā arvien vairāk uzmanības tiek pievērsts sorbentiem, kuru pamatā ir dabas materiāli, piemēram, lauksaimniecības un rūpniecības atkritumu produktiem (Escudero *et al.* 2009).

Daži no pētītajiem sorbentiem ir efektīvi vienas metaloīdu formas, piemēram, arsenātu sorbcijai, taču nav piemēroti citu metaloīdu formu, piemēram, arsenītu sorbcijai.

Perspektīvs materiāls sorbentu izveidei ir kūdra – plaši izplatīts resurss Z Eiropā un citur. Kūdras sorbentu priekšrocības ir – videi draudzīgs sorbents, pieder pie lētu izmaksu sorbentiem, var tikt sadedzināts pēc lietošanas. Ņemot vērā metaloīdu tieksmi mijiedarboties ar Fe saturošiem savienojumiem, metaloīdu sorbcijas izpēti iespējams veikt, izmantojot jaunus – ar dzelzs savienojumiem modificētus biomateriālu sorbentus.

Promocijas darba mērķis:

Darba mērķis ir iegūt modificētus biomateriālu sorbentus, tos raksturot un uz tiem pētīt V un VI grupas metaloīdu (As, Sb, Te) sorbciju.

Darba uzdevumi:

- ❖ sintezēt biomateriālus saturošus sorbentus un tos raksturot;
- ❖ izpētīt metaloīdu – arsēna, antimona un telūra savienojumu sorbciju uz ar dzelzs savienojumiem modificētiem biomateriālu sorbentiem;
- ❖ izpētīt metaloīdu sorbciju uz ar dzelzs savienojumiem modificētiem biomateriālu sorbentiem atkarībā no dažādu fizikāli ķīmisko parametru (pētāmā elementa formas, pētāmā elementa koncentrācijas, pH, jonu spēka, traucējošo jonu klātbūtnes, temperatūras, laika) ietekmes;
- ❖ noteikt V un VI grupas metaloīdu sorbcijas uz modificētiem biomateriāliem modeli.

Promocijas darbā aizstāvējamās tēzes

- Materiālu modificēšana ar dzelzs savienojumiem būtiski palielina to sorbcijas kapacitāti, sorbējot metaloīdus.
- Ar dzelzs savienojumiem modificēti materiāli ir efektīvi izmantojami metaloīdu saistīšanā.
- Šķīduma pH, jonu spēks, temperatūra, citu jonu, kā arī humusvielu klātbūtne ietekmē sorbēto metaloīdu daudzumu uz pētījumā sintezētajiem sorbentiem.
- Fizikālķīmisko parametru ietekmes izpēte, metaloīdiem sorbējoties uz materiāliem, kas modificēti ar dzelzs savienojumiem, sniedz informāciju gan par sorbcijas procesa mehānismu, gan praktiskās izmantošanas iespējām.

Promocijas darba novitāte

Promocijas darba rezultātā iegūtas jaunas zināšanas par V un VI grupas metaloīdu mijiedarbības raksturu ar biomateriāliem, kas var palīdzēt izprast elementu izturēšanos vidē kā arī noskaidrot, kādas metodes un materiālus iespējams izmantot ar pētītajiem elementiem piesārņotas vides attīrīšanā. Piemēram, V un VI grupas elementu sorbcijas izpēte uz dabiskas izcelsmes sorbentiem var sniegt jaunu informāciju gan esošo sorbentu izmantošanas optimizācijai, gan jaunu sorbentu izstrādei.

Piesārņotas vides attīrīšana, izmantojot modificētus kūdras sorbentus, ir inovatīvs risinājums, jo līdz šim nav pētījumu par metaloīdu sorbciju uz modificētiem kūdras sorbentiem.

Promocijas darba praktiskā nozīmība

Promocijas darbā veikta augstas pievienotās vērtības sorbentu izstrāde, izmantojot vienu no Latvijas nozīmīgākajiem vietējiem derīgajiem izrakteņiem, un pētītas to izmantošanas iespējas. Izvērtētas kūdras kā sorbenta izmantošanas iespējas, kā arī pētītas kūdras modificēšanas metodes un to ietekme uz sorbcijas kapacitāti.

Pētījuma rezultātu aprobācija

Darba rezultāti apkopoti 11 zinātniskās publikācijās un apspriesti 15 starptautiskās konferencēs un 7 vietējās konferencēs.

Promocijas darba rezultāti publicēti:

1. Ansone L., Eglīte L., Kļaviņš M. (2011) Kūdras sorbenti arsēna savienojumu adsorbēcijai. *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*¹, 24 (1), 95–99.
2. Klavins M., Porshnov D., Ansone L., Robalds A., Dreijalte L. (2012) Peat as natural and industrial sorbent. In: Ramos, R. A. R., Straupe, I., Panagopoulos, T. (eds.) *Recent Researches in Environment, Energy Systems & Sustainability*, WSEAS Press², 146–151.
3. Ansone L., Eglīte L., Klavins M. (2012). Removal of arsenic compounds with peat, peat-based and synthetic sorbents. *Journal of Ecological Chemistry and Engineering S*³, 19(4), 513–531.
4. Ansone L., Klavins M., Robalds A., Vīksna A. (2012) Use of biomass for removal of arsenic compounds. *Latvian Journal of Chemistry*⁴, 51 (4), 324–335. DOI: 10.2478/v10161-012-0018-7
5. Ansone L., Klavins M., Vīksna A. (2013) Arsenic removal using natural biomaterial-based sorbents. *Environmental Geochemistry and Health*⁵, 35 (5), 633–642. DOI 10.1007/s10653-013-9546-7
6. Ansone L., Klavins M., Eglīte L. (2013) Use of peat-based sorbents for removal of arsenic compounds. *Central European Journal of Chemistry*⁶, 11 (6), 988–1000. DOI: 10.2478/s11532-013-0229-0
7. Ansone L., Kļaviņš M., Jankēvica M. (2013) The use of biosorbents for metalloid sorption. Bog and Lake Research in Latvia, Eds. M. Kļaviņš, L. Kalniņa, *LU Akadēmiskais apgāds*, 21–27.
8. Krūmiņš J., Robalds A., Purmalis O., Ansone L., Poršnovs D., Kļaviņš M., Segliņš V. (2013) Kūdras resursi un to izmantošanas iespējas. *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*¹, 29 (1), 82–94.
9. Jankēvica M., Ansone L., Kļaviņš M. (2013) Antimona (V) sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem. *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*¹, 29, 101–107.
10. Ansone L., Klavins M., Jankevica M., Vīksna A. (2014) Biomass sorbents for metalloid removal. *Adsorption*⁷, 20 (2), 275–286.
11. Ansone-Bertina L., Klavins M., Jankevica M. Biomaterial sorbents for antimony and tellurium removal. Iesniegts: *Environmental Geochemistry and Health*.

Patenti:

1. Kļaviņš M., Ansone L. (2011) Sorbenta sintēzes metode dzeramā ūdens attīrīšanai no arsēna savienojumiem. LV 14398 B, 20.10.2011.
2. Robalds A., Dreijalte L., Ansone L., Kļaviņš M. (2012) Sorbents ūdeņu attīrīšanai no fosfora savienojumiem. Latvijas patents uz izgudrojumu LV 14518 B, 20.07.2012.

Par promocijas darba rezultātiem ziņots starptautiskās konferencēs:

1. Ansone L., Eglīte L., Klavins M., Purmalis O. Peat sorbents for sorption of arsenic compounds. In: 9th International Conference “Humic Substances in Ecosystems 9”, Karpacz, Karkonosze Mts., Poland, May 26–29, 2011. 9th International conference humic substances in ecosystems (HSE9) Book of Abstracts and Field Session Guide, 44.
2. Ansone L., Eglīte L., Klavins M. Peat sorbents for arsenic removal. In: The 14th International Peat Congress Peatlands in Balance, Stockholm, Sweden, June 3–8, 2012. The Book of Abstracts, Abstracts of the 14th International Peat Congress, Peat for Horticulture, energy and other uses-poster. Abstract Nr.32, 87.
3. Ansone L., Klavins M., Eglīte L. Natural and synthetic sorbents for arsenic removal. In: Nordic Environmental Chemistry Conference, Kakskerta, Åbo/Turku, Finland, June 4–7, 2012. Nordic Environmental Chemistry Conference, Proceedings, 40.

¹ Indeksēts: EBSCO, CSA/ProQuest, VINITI, Chemical Abstracts.

² Indeksēts: Scopus – Conference Proceedings.

³ Indeksēts: Web of Science, Elsevier – SCOPUS.

⁴ Indeksēts: Chemical Abstracts Service (CAS), EBSCO Discovery Service.

⁵ Indeksēts: Web of Science, SCOPUS.

⁶ Indeksēts: Web of Science, SCOPUS.

⁷ Indeksēts: Web of Science, SCOPUS

4. Ansone L., Klavins M., Eglite L. Arsenic sorption onto natural, modified and synthetic sorbents. In: International Symposium on Metal Complexes, Lisbon, Portugal, June 18–22, 2012. Acta of International Symposia on Metal Complexes, ISMEC group series, Vol. 2, ISSN: 2239-2459, Symposium Edition: XXIII, 258–259.
5. Ansone L., Klavins M., Vincevica-Gaile Z. Arsenic removal using natural material based sorbents. In: Sino-European Symposium on Environment and Health (SESEH 2012) Galway, Ireland, August 20–25, 2012. Book of Abstracts, Conference Programme, 82.
6. Ansone L., Eglite L., Klavins M. Arsenic sorption onto peat and iron humates. Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment. In: The 16th Meeting of the International Humic Substance Society, September 9–14, 2012. Functions of natural organic matter in changing environment, (Ed) Jianming Xu, Jianjun Wu, Yan He. Springer, Zhejiang University press, 2012, 330–332.
7. Ansone L., Eglite L., Klavins M. 2012. Sorption of arsenic onto peat and synthetic sorbents. In: 17th International conference EcoBalt Book of Abstracts. October 18–19, Riga, Latvia, 9.
8. Klavins M., Ansone L., Robalds A., Dudare D. (2013) Peat and its modification products as sorbents for removal of metals, metalloids and nonmetallic elements EGU General Assembly 2013, Vienna, In: Geophysical Research Abstracts, Vol. 15, EGU2013-5571.
9. Ansone L., Klavins M. (2013) Biomass sorbents for metalloid removal. In: 11th International Conference on the Fundamentals of Adsorption, May 19–24, Baltimore, Maryland, USA, P-2087
10. Klavins M., Ansone L., Robalds A., (2013) Peat as sorbent in nature and industry. In: Abstracts of 14th EuCheMS International conference on chemistry and the Environment. Barcelona, Spain, PS7
11. Ansone L., Jankevica M., Klavins M. (2013) Peat sorbents for metalloid – arsenic, antimony and tellurium removal. In: „Peat and humic substances and their application” Latvia, Riga, October 10–12.
12. Jankevica M., Ansone L., Klavins M. Arsenic, Antimony and Tellurium Removal using Fe-modified Biomaterials. In: 18th International Scientific Conference „EcoBalt” 2013, Vilnius, Lithuania, October 25–27. Book of abstracts, 53.
13. Ansone-Bertina L., Klavins M., Jankevica M. (2014) Biomaterial Sorbents for Antimony and Tellurium Removal In: Proceedings of the 4th International Conference on Environmental Pollution and Remediation (ICEPR 14). August 11–13, Prague, Czech Republic.
14. Ansone-Bertina L., Jankevica M., Klavins M., Actins A. (2014) Metalloid removal using Fe-modified biomaterials. In: Book of Abstracts of the 19th International scientific conference „EcoBalt 2014”. October 8–10, Riga, Latvia.
15. Ansone-Bertina L. (2014) Fe-Modified Biomaterials for Metalloid Removal. In: Book of Abstracts of the 9th International Conference on Establishment of Cooperation between Companies and Institutions in the Nordic Countries, the Baltic Sea Region, and the World „Linnaeus Eco-TECH 2014”. November 24–26, Kalmar, Sweden.

Par promocijas darba rezultātiem ziņots vietējās konferencēs:

1. Ansone L., Eglīte L., Kļaviņš M. Kūdras sorbenti arsēna savienojumu sorbcijai. LU 69. konference, Rīga, Latvija, februāris – maijs, 2011. Latvijas Universitātes 69. Zinātniskā konference Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātne Referātu tēzes, 406–407.
2. Ansone L., Eglīte L., Kļaviņš M. Kūdras izmantošana piesārņotu ūdeņu attīrīšanai no arsēna savienojumiem. LU 70. konference, Rīga, Latvija, februāris – maijs, 2012. Latvijas Universitātes 70. Zinātniskā konference Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātne Referātu tēzes, 264 –266.
3. Ansone L., Kļaviņš M., Jankēvica M. Biosorbentu izmantošana metaloīdu sorbcijai. LU 71. konference, Rīga, Latvija, februāris – maijs, 2013. Latvijas Universitātes 71. Zinātniskā konference Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātne Referātu tēzes, 406 –408.
4. Ansone L., Jankēvica M., Kļaviņš M. Arsēna, antimona un telūra sorbcija uz modificētiem biosorbentiem. LU 72. konference, Rīga, Latvija, februāris – maijs, 2014. Latvijas Universitātes 72. Zinātniskā konference Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātne Referātu tēzes, 54 –56.

5. Kļaviņš M., Ansone L., Robalds A., Poršņovs D. Kūdra kā sorbents dabā un tehnoloģijās. LU 72. konference, Rīga, Latvija, februāris – maijs, 2014. Latvijas Universitātes 72. Zinātniskā konference Ģeogrāfija, Ģeoloģija, Vides zinātne Referātu tēzes, 314–315.
6. Jankēvica, M., Ansone, L., Kļaviņš, M. Antimona (V) sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem. LU 72. konference, Rīga, Latvija, februāris – maijs, 2014. Analītiskās un fizikālās ķīmijas sekcija.
7. Ansone-Bērtiņa L., Kļaviņš M., Vīksna A., Actiņš A. V un VI grupas metaloīdu sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem. Latvijas Universitātes 73. Zinātniskā konference Zemes un vides zinātņu sekcijas referātu un stenda referātu sesija „Purvu bioloģiskā daudzveidība, izpēte un resursu racionāla izmantošana" Rīga, Latvija, februāris – maijs, 2015.

1. Literatūras apskats

1.1. Metaloīdu avoti, saturs un atrašanās formas vidē

Metaloīdu savienojumi vidē nonāk daudzos dažādos veidos, gan dabisku procesu rezultātā, gan arī cilvēku darbības rezultātā. Arsēns ir dabā sastopams elements, kas pēc izplatības dabā ieņem 47. vietu starp 88 dabiski sastopamiem elementiem, un ir vairāk nekā 245 minerālu sastāvā gan elementārā, gan arī arsēna sulfīdu un oksīdu veidā (Rawat 2000, Shipley 2007, Vaughan 2006). Jau kopš aizvēsturiskiem laikiem arsēns pastāvīgi bijis uzmanības objekts.

Arsēns vidē nonāk gan dabisku procesu, gan antropogēnās darbības rezultātā. Tas var nonākt vidē dabisko dēdēšanas procesu ietekmē, dzīvo organismu darbību un vulkānu emisijas rezultātā, kā arī augsnes erozijas un izskalošanās procesu rezultātā. Antropogēnās ietekmes rezultātā, arsēna savienojumi var akumulēties augsnē un sedimentos, pēc arsēna savienojumu saturošu pesticīdu un mēslojumu izmantošanas, lauksaimniecības zemju apūdeņošanas, gaisa klātbūtnē oksidējoties gaistošajiem arsēniem, kā arī no fosilā kurināmā dedzināšanas putekļiem un rūpnieciskajiem, sadzīves un dzīvnieku atkritumiem (Anirudhan and Unnithan 2007, Henke 2009). Dabiskos dēdēšanas procesos vidē nonāk apmēram 40 000 tonnas arsēna gadā, taču antropogēnās darbības rezultātā emitētais arsēna daudzums ir divas reizes lielāks (Thirunavukkarasu *et al.* 2001).

Nepiesārņotās teritorijās arsēna koncentrācija ūdeņos ir 0,1 līdz 1,7 µg/L, savukārt gruntsūdeņos dažādās pasaules vietās no 0,1 līdz 7500 µg/L. Nepiesārņotās augsnēs arsēna saturs ir 0,2–40 mg/kg, taču netālu no vara rūdu ieguves vietām var sasniegt 100–2500 mg/kg, kā arī augļu dārzu augsnē, kur izmantoti arsēnu saturoši pesticīdi, tā saturs var būt 200–2500 mg/kg (Chen 2011). Atmosfērā dabiskos procesos arsēns nonāk galvenokārt no vulkānu izvirdumiem un nelielā mērā no veģetācijas un vēja pūstiem putekļiem, kuru kopējā emisija sastāda 7900 tonnas gadā (Plant *et al.* 2003). Antropogēnās arsēna emisijas avoti ir metālu kausēšana, fosilā kurināmā dedzināšana un pesticīdu lietošana ar kopējo emisiju 23600 tonnas gadā (Chen 2011).

Antimons līdzīgi kā arsēns ir toksisks elements, kas vidē nonāk gan dabisku, gan antropogēnu procesu rezultātā. Dabiskie antimona avoti ietver dēdēšanas, augsnes erozijas un izskalošanās procesus, kā arī emisijas no ģeotermālajiem ūdeņiem. Antimona koncentrācijas nepiesārņotos ūdeņos parasti ir zemākas par 1 µg/L, saldūdeņos 0,03–10 ng/L, jūras ūdeņos tas vidēji ir 184±45 ng/L, bet varbūt līdz pat 430 ng/L, taču ievērojami lielākas Sb koncentrācijas ir ģeotermālos ūdeņos, kur atkarībā no apstākļiem Sb vērtības variē no 0,5 g/L līdz pat 100 g/L, taču piesārņotās teritorijās tās var būt pat 100 reižu augstākas (Filella *et al.* 2002a, Leuz 2006).

Antimona koncentrācijas sedimentos un augsnēs parasti ir daži µg/g, bet augstākas koncentrācijas visbiežāk saistītas ar antropogēno piesārņojumu (Filella *et al.* 2002a).

Parasti antimona koncentrācijas aerosolos virs nepiesārņotām vietām (atklātiem okeāniem) ir mazākas par 0,1 ng/m³ un līdz pat vairākiem ng/m³ virs industriālām teritorijām (Filella *et al.* 2002a).

Telūrs vidē sastopams relatīvi reti, šī iemesla dēļ pētījumu skaits, kas saistīts ar telūra noteikšanu un atrašanās formām vidē ir neliels. Telūra vidējā vērtība Eiropas augsnēs ir 0,03 mg/kg (Perkins 2011). Upju ūdeņos vidēji telūra koncentrācija ir $2,8 \cdot 10^{-3}$ µg/L, jūras ūdeņos – $5,10 \cdot 10^{-5}$ µg/L līdz $1,66 \cdot 10^{-4}$ µg/L. Lielākais telūra saturs konstatēts Fe-Mn nogulumos – 3–205 mg/kg. Klusā okeāna Fe-Mn nogulumos telūra saturs ir pat 55000 reižu lielāks kā tā vidējais saturs Zemes garozā (Hein *et al.* 2003). Telūra savienojumi konstatēti augsnes gāzu sastāvā, kas atrodas netālu no rūdu atradnēm, ģeotermālo ūdeņu sastāvā (Jaunzēlandē), atkritumu un notekūdeņu gāzēs, kā arī upju un ostu sedimentos (Dopp *et al.* 2004).

Lai gan pārsvarā metaloīdi vidē sastopami neorganisko formu veidā, arī metaloīdu organisko formu klātbūtni iespējams noteikt dažādos vides paraugos – līdz pat 1% no kopējā izšķīdušo metaloīdu daudzuma atrodas metilētās formās. Metilētās As, Sb, Te formas noteiktas ģeotermālos ūdeņos koncentrāciju intervālā no ng/L līdz µg/L (Dopp *et al.* 2004).

1.2. Metaloīdu ķīmiskās atrašanās formas ūdeņos

Reducēšanās-oksidēšanās potenciāls un pH vērtība ir galvenie faktori, kas ietekmē metaloīdu ķīmiskās atrašanās formas ūdenī.

Arsēnam raksturīgas četras oksidēšanās pakāpes – -3, 0, +3 un +5 un tas var atrasties gan organisko, gan neorganisko formu veidā. Neorganiskās arsēna formas ir izplatītākas, kā arī toksiskākas salīdzinājumā ar organiskajām formām. Neorganiskās arsēna formas dominē ar arsēnu piesārņotos ūdeņos, kas atkarībā no pH un oksidēšanās-reducēšanās apstākļiem var atrasties 2 oksidēšanās pakāpēs – As(III) vai As(V) (Ansari and Sadegh 2007, Pokhrel and Viraraghavan 2006). Arsenīti dominē reducējošos apstākļos, taču arsenāti – oksidējošos (Pokhrel and Viraraghavan 2006). pH intervālā no 3 līdz 9 neitrālā H_3AsO_3 ir dominējošā As(III) forma, Savukārt negatīvi lādētās $HAsO_4^{2-}$ un $H_2AsO_4^-$ ir dominējošās As(V) formas (Nemade *et al.* 2009).

Antimons var pastāvēt vairākās oksidēšanās pakāpēs (-3, 0, +3, +5), bet vides, kā arī ģeoloģiskajos un bioloģiskajos paraugos galvenokārt dominē antimona savienojumi, kuros Sb oksidēšanās pakāpes ir +3 vai +5. Tomēr augšņu mikrobiālo aktivitāšu rezultātā rodas arī organiskie antimona savienojumi, piemēram, trimetilantimons $((CH_3)_3Sb)$ (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009). Antimons ūdeņos sastopams galvenokārt Sb(V) formā – aerobos apstākļos un Sb(III) formā – anaerobos apstākļos, taču nozīmīgi abu formu (Sb(V) un Sb(III)) daudzumi konstatēti arī anaerobos un aerobos apstākļos attiecīgi. Iespējamais iemesls šādiem novērojumiem varētu būt bioloģiskās aktivitātes vai arī kinētiskie aspekti, kā arī fotoķīmiskās reakcijas un pH (Filella *et al.* 2002a, Steely *et al.* 2007).

pH intervālā 2–11 aerobā vidē antimons atrodas antimonāta jona $[Sb(OH)_6]^-$ formā, bet anaerobā vidē – antimonīta $[Sb(OH)_3]$ formā (Filella *et al.* 2002). Pie $pH < 3$ Sb(III) atrodas $[SbO]^+$ un $[Sb(OH)_2]^+$ jonu formā. Savukārt $[HSbO_2]$ un $[Sb(OH)_3]$ ir dominējošās formas pH intervālā 3–10. Savukārt $[SbO_2]^-$ jonu forma dominē pie $pH > 10$ (Uluzlu *et al.* 2010).

Ūdeņos telūrs var atrasties 4 oksidēšanās pakāpēs (-2, 0, 4, 6). Te(IV) un Te(VI) ir visbiežāk sastopamās neorganiskās telūra formas vidē, kas iespējams atrodas oksoanjonu (TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-}) vai hidroksīdjonu ($Te(OH)_6$, $TeO(OH)_3^-$) formā (Wu *et al.* 2014). Harada un Takahashi (2009) noteikuši, ka Te(VI) ir dominējošā telūra forma ūdeņos oksidējošos apstākļos, savukārt Te(IV) ir dominējošā forma reducējošos apstākļos. Pastāv uzskats, ka $H_5TeO_6^-$ ir dominējošā Te(VI) forma ūdeņos pH intervālā 7,5–11 un H_6TeO_6 dominē, ja $pH < 7,7$ (Hein *et al.* 2003, Schweitzer and Pesterfield 2010).

1.3. Metaloīdu toksikums

Pēdējā laikā arvien vairāk uzmanības tiek pievērsts arsēna izplatībai, toksikumam, tā radītajām veselības problēmām, kā arī specifificēšanas un vides attīrīšanas metodēm un dažādiem materiāliem, kas potenciāli varētu mazināt arsēna piesārņojumu. Galvenie arsēna izraisītie veselības apdraudējumi ietver asinsvadu slimības, kardiovaskulārās un neiroloģiskās slimības, plaušu, aknu, nieru, ādas, prostatas un urīnpūšļa vēzi, kā arī ietekmē ādas pigmentāciju (Jain and Ali 2000).

Mūsdienās dabisko ūdens avotu piesārņojums ar arsēnu ir globāla problēma, kas ārkārtīgi aktuāla ir DA Āzijā, piemēram, Bangladešā. Jāpiemin, ka piesārņojums ar arsēna savienojumiem aktuāls ir arī atsevišķās Dienvidamerikas, ASV un Eiropas teritorijās (Klemm *et al.* 2005, Moller *et al.* 2009, Smedley and Kinniburgh 2002). Simtiem miljonu cilvēku dzīvo vietās, kur arsēna saturs dzeramajā ūdenī pārsniedz Pasaules Veselības organizācijas (PVO) noteikto maksimālo pieļaujamo vērtību – 10 $\mu g/L$ (Chen 2011, Dupont *et al.* 2007, Henke 2009).

Arsēna savienojumu toksikums ir atkarīgs no metaloīda ķīmiskās formas. As(III) savienojumi ir daudz toksikāki, labāk šķīstoši un mobilāki bioloģiskajās sistēmās salīdzinājumā ar As(V) savienojumiem (Dupont *et al.* 2007, Nemade *et al.* 2009). Organiskās arsēna formas, piemēram monometilarsēnskābe (MMAA) un dimetilarsēnskābe (DMAA) vidē sastopamas retāk nekā neorganiskās arsēna formas. Organiskās arsēna formas virszemes ūdeņos galvenokārt nonāk arsēnorganisko peticīdu lietošanas rezultātā, kā arī mikroorganismu biometilēšanas procesu rezultātā. Pastāv uzskats, ka organiskās arsēna formas ir mazāk toksiskas salīdzinājumā ar neorganiskajām

(Katsoyiannis and Zouboulis 2002, Thirunavukkarasu *et al.* 2001). Cilvēka organismā arsēns un antimons visticamāk reaģē ar šūnu sastāvā esošajām sulfhidril ($-SH$) grupām, sevišķi ar proteīniem un enzīmiem, tādējādi inhibējot enzimatisko aktivitāti (Ansari and Sadegh 2007, Ceriotti and Amarasiriwardena 2009).

Antimona un h telūra savienojumu plašā izmantošana daudzu dažādu produktu ražošanā, kā arī augstajās tehnoloģijās pēdējā laikā ir ievērojami palielinājusi metaloīdu koncentrāciju vidē, kā arī pievērsusi lielāku uzmanību to toksiskumam.

Antimona izmanto pusvadītājos, infrasarkanā detektoru un diožu ražošanā. Antimona klātbūtne palielina svina sakausējumu cietību un mehānisko izturību. Antimons tiek izmantots arī svina-skābes baterijās, akumulatoros un munīcijā, tā savienojumi tiek izmantoti kā palīgvielas liesmas slāpējošās vielās tekstilizstrādājumos, papīros un plastmasās, kā arī elektrības vadu izolācijā, antimons tiek izmantots kā piedeva krāsās, līmēs, riepu vulkanizēšanas procesos un polietilēntereftalāta (PET) plastmasu ražošanā, bremžu detaļās, medicīnā un citur (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009, Filella *et al.* 2002, Steely *et al.* 2007).

Antimons tāpat kā arsēns ir metaloīds un pateicoties tā atrašanās vietai ķīmisko elementu periodiskajā sistēmā, tā ķīmiskās, kā arī toksikoloģiskās īpašības ir līdzīgas arsēnam. ASV Vides aizsardzības aģentūra (angļu val. *United States Environmental Protection Agency* - USEPA), kā arī Eiropas Savienība atzinušas, ka antimons ir prioritārās bīstamības piesārņotājs, un tādēļ maksimālā pieļaujamā Sb koncentrācija, ko noteikusi USEPA ir $6\text{ }\mu\text{g/L}$, turpretī ES – $5\text{ }\mu\text{g/L}$. Savukārt PVO noteikusi maksimālo Sb koncentrāciju dzeramajā ūdenī – $20\text{ }\mu\text{g/L}$ (Kyle *et al.* 2011). Antimons līdzīgi kā arsēns ir toksisks un Sb(III) ir toksiskāks kā Sb(V) (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009, Filella *et al.* 2002). Antimona šķīdība bioloģiskajās sistēmās, tā valences stāvoklis un kompleksveidotāja klātbūtne ietekmē Sb toksikumu (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009, Steely *et al.* 2007). Tā kā antimons cilvēka organismā spēj mijiedarboties ar šūnu sastāvā esošajām $-SH$ grupām, gadījumos, kad uzņemtas lielas Sb devas, ir novērojams antimona radītais toksiskais efekts (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009).

Telūrs tāpat kā arsēns un antimons ir toksisks elements, kas var izraisīt lokālas vides problēmas. Līdz šim pētījumu skaits par telūru un tā savienojumiem vidē ir relatīvi mazs. Un esošajos pētījumos galvenokārt uzmanība tiek pievērsta telūra piesārņojumam industriālās vai kalnrūpniecības teritorijās.

Telūrs plaši tiek izmantots elektronikā, optikā, kā arī stikla, keramikas, gumijas un sakausējumu ražošanā, piemēram metalurģijā kā piedeva varam un tēraudam, lai atvieglotu apstrādi, nesamazinot elektrovadītspēju (Wang *et al.* 2011, Zhang *et al.* 2010). Kā iepriekš minēts telūra toksikums tāpat kā citiem metaloīdiem ir atkarīgs no tā ķīmiskās formas un oksidēšanās pakāpes, piemēram, Te(IV) ir 10 reizes toksiskāks kā Te(VI) (Harada and Takahashi 2009). Telūrs var akumulēties nierēs, aknās, liesā, un jā tā saturs pārsniedz 0.002 g/kg iespējama nieru un aknu deģenerācijas veicināšana (Zhang *et al.* 2010). Orgāni, kas visvairāk tiek ietekmēti saindējoties ar telūru ir nieres, nervu sistēma, āda, kā arī auglis (Taylor 1996).

1.4. Metodes un materiāli ūdeņu attīrīšanai no metaloīdu savienojumiem

Nemot vērā metaloīdu toksiskās īpašības, lai mazinātu vides piesārņojumu, bieži tiek izmantotas daudzas un dažādas metodes, dažkārt pat vairākas metodes secīgi viena aiz otras. Metaloīdu koncentrācijas mazināšanai vidē iespējams izmantot sekojošas metodes – reducējošās un ķīmiskās izgulsnēšanās, šķīdumu-šķīdumu ekstrakcijas, jonu apmaiņas, reversās osmozes, koagulācijas, cementēšanas, membrānu filtrācijas un sorbcijas, ko dažkārt sīkāk iedala, adsorbcijas un biosorbcijas metodēs (Anirudhan and Unnithan 2007, Dupont *et al.* 2007, Negrea *et al.* 2011, Parga *et al.* 2009, Uluzlu *et al.* 2010, Xi *et al.* 2010). Galvenais trūkums, kas piemīt lielākajai daļai iepriekš minēto metožu ir augstās izmaksas. Pastāv uzskats, ka adsorbcija ir viena no efektīvākajām metodēm, jo tā ir vienkārša, tai piemīt reģenerēšanas potenciāls, kā arī tā ir salīdzinoši ekonomiska (Dupont *et al.* 2007, Uluzlu *et al.* 2010, Zhang and Itoh 2005). Adsorbcijas galvenais trūkums ir tas, ka atsevišķos gadījumos sorbenti var būt dārgi. Literatūrā pastāv vairākas atšķirīgas biosorbcijas definīcijas. Daži autori to definē diezgan šauri, citi plašāk, šādas situācijas pamatā ir daudzie mehānismi, izmantojamais sorbents, vides faktori, kā arī metabolisko procesu klātbūtne vai neesamība dzīvo organismu gadījumā.

Biosorbciju var definēt kā fizikāli ķīmiski un metaboliski neatkarīgu procesu, kura pamatā ir vairāki mehānismi, kas ietver absorbciju, adsorbciju, jonu apmaiņu, virsmas kompleksveidošanos un izgulsnēšanos (Fomina and Gadd 2014).

Lai gan līdz šim metaloīdu sorbcijai izmantoti daudzi dažādas efektivitātes sorbenti, tomēr vēl arvien tiek meklēti videi draudzīgi, efektīvi, lētu izmaksu sorbenti. Pēdējā laikā arvien vairāk uzmanības tiek pievērsts sorbentiem, kuru pamatā ir dabas materiāli, piemēram, lauksaimniecības un rūpniecības atkritumu produktiem (Escudero *et al.* 2009). Metaloīdu sorbcijai tiek izmantoti dažādi sorbenti, kuru pamatā ir nemodificēti dabas materiāli, piemēram, sarkanā laterīta augsne (Nemade *et al.* 2009), mālu minerāli (kaolinīts (Xi *et al.* 2010), bentonīts (Xi *et al.* 2011)), gēlīts (Wilson *et al.* 2010), ķērpju biomasa (Uluozlu *et al.* 2010), kā arī sorbenti, kuru pamatā ir dabas materiāli, piemēram, dzelzs-modificētas smiltis (Guo *et al.* 2007, Thirunavukkarasu *et al.* 2001), Fe(III)-modificētas apelsīnu sulas rūpniecības atliekas un Fe-modificētu sēņu biomasa (Pokhrel and Viraraghavan 2006). Vairāki pētījumi ir pierādījuši, ka neorganiskās arsēna un antimona formas spēj spēcīgi saistīties ar Fe saturošiem savienojumiem. Ņemot vērā metaloīdu tieksmi mijiedarboties ar Fe savienojumiem, tiek ierosināta dažādu ar Fe modificētu sorbentu izstrāde. Līdz šim pētīta gēlīta, hematīta, Fe-impregnētu smilšu, Fe-modificēta koraļļu kaļķakmens, dzelzs hidroksīda granulu, ferihidrīta, pirīta, dzelzi saturošu mangāna rūdu, ar dzelzs oksīdu impregnēta aktivētā alumīnija oksīda, sarkanās laterīta augsnes, Fe(III)-modificētu apelsīnu sulas rūpniecības atlieku, modificētas bioammasas, Fe-oksīda pārklātu polimērmateriālu, piemēram, Fe-XAD7-DEHPA sveķu, kā arī citu materiālu sorbentu sorbcijas spējas, sorbējot arsēna savienojumus (Ghimire *et al.* 2002, Guo *et al.* 2007, Katsoyiannis and Zouboulis 2002, Kuriakose *et al.* 2004, Loukidou *et al.* 2003, Manna and Ghosh 2005, Mikutta and Kretzschmar 2011, Negrea *et al.* 2011, Nemade *et al.* 2009, Thirunavukkarasu *et al.* 2001). Ar Fe modificēti materiāli spēj saistīt gan arsenātus, gan arsenītus, sorbcijas process iespējams notiek, mijiedarbojoties pozitīvi lādētām FeOH_2^+ virsmas grupām un negatīvi lādētiem arsenātioniem, kā rezultātā veidojas virsmas kompleksais savienojums (Dupont *et al.* 2007, Payne and Abdel-Fattah 2005). Pierādījumi liecina arī par komplekso savienojumu veidošanos starp arsēna oksoanjoniem un Fe-humīnskābju (Fe-HS) kompleksiem. Trīskāršo komplekso savienojumu veidošanās starp As(V) un Fe(III)-HS pierādīta, izmantojot EXAF (angļu val. *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* – rentgenabsorbcijas spektra izstieptā sīkstruktūra) metodi (Mikutta and Kretzschmar 2011).

Līdz šim pētīta arī antimona sorbcija uz Fe, Mn, Al hidroksīdiem, humīnskābēm un mālu minerāliem. Rezultāti liecina, ka gan Sb(III), gan Sb(V) spēj cieši saistīties ar Fe hidroksīdiem (Leuz *et al.* 2006, Rakshit *et al.* 2011). Izmantojot spektroskopiskās metodes, pierādīta Sb-O-Fe saites veidošanās, Sb(V) sorbējoties uz Fe oksīda (McComb *et al.* 2007, Xi *et al.* 2010).

2. Materiāli un metodes

Eksperimentu veikšanai izmantoja analītiski tīrus reaģentus (Sigma-Aldrich Co., Fluka Analytical, Scharlau Stanlab, Penta) bez priekšattīrīšanas. Šķīdumu pagatavošanai izmantoja augstas tīrības pakāpes dejonizētu ūdeni (Millipore Elix 3 10–15 MΩ cm).

Arsēna, antimona un telūra standartšķīdumu pagatavošanai izmantoja analītiski tīrus reaģentus – dinātrija hidrogēnarsenāta heptahidrātu ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nātrija meta-arsenītu (AsNaO_2), kakodīlskābi ($\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$), kālija heksahidroksiantimonātu ($\text{KSb}(\text{OH})_6$), kālija antimoniltartrāta semihidrātu ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), kālija telurīta hidrātu ($\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) un telūrskābi (H_6TeO_6). Sorbcijas eksperimentus veica, izmantojot 8 veidu ar dzelzs(III) hidroksīdu modificētus biomateriālu sorbentus – trīs veidu ar dzelzs(III) hidroksīdu modificētas kūdras (modificēta Gāgu purva kūdra, modificēta Silu purva kūdra, modificēta Dižā Veikēnieka purva kūdra), ar dzelzs hidroksīdu modificētas sūnas (*Sphagnum magellanicum*), ar dzelzs(III) hidroksīdu modificētus kviešu (*Triticum aestivum* L.) salmus, niedres (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.), priežu (*Pinus sylvestris* L.) skaidas, kā arī salīdzināšanai izmantoja ar dzelzs(III) hidroksīdu modificētas smiltis.

Kūdras paraugus ieguva Latvijas purvos – Gāgu purvā – kūdras slāņa dziļums 50–70 cm, (Gāgu purvs atrodas Saldus novada Zirņu pagastā, šim purvam raksturīgs augstā tipa spilvju-sfagnu kūdras veids), Silu purvā – kūdras slāņa dziļums 12,5–25 cm. (Silu purvs atrodas Tukuma novada Sēmes pagastā, šim purvam raksturīga augstā tipa kūdra) un Dižā Veikēnieka purvā kūdra no 25–52 cm slāņa

dziļuma (Dižā Veikenieka purvs atrodas Saldus novada Lutriņu pagastā, šim purvam raksturīgs augstā tipa fuskuma kūdras veids).

Promocijas darbā pētītie materiāli tika modificēti ar dzelzs hidroksīdu, kam seko termiskā apstrāde (DeMarco *et al.* 2003, Gu *et al.* 2005, Zhang and Itoh 2005). Turpmāk tekstā šie modificētie materiāli apzīmēti – Fe-modificēti biomateriāli (Fe-modificēta kūdra, Fe-modificētas sūnas utt.), savukārt tabulās un attēlos izmantoti saīsinājumi mod. kūdra, mod. sūnas un tamlīdzīgi. Tā kā ar dzelzs savienojumiem modificēti kūdras paraugi, kas iegūti no trīs dažādiem kūdras purviem, to atšķiršanai kūdras purva nosaukums norādīts iekavās, piemēram, mod. kūdra (Gāgu) – ar dzelzs savienojumiem modificēts kūdras paraugs, kas iegūts Gāgu purvā 50–70 cm dziļumā.

Sorbcijas eksperimentos izmantoja arī no Latvijas purvu kūdras izdalītās humīnskābes, kā arī Fe-humātu.

2.1. Sintēzes metodes

Ar dzelzs savienojumiem modificētu biosorbentu sintēze

Ņemot vērā metaloīdu tieksmi mijiedarboties ar dzelzi saturošiem materiāliem, kā arī biomateriālu relatīvi vieglo pieejamību un izmaksas, sintezēja Fe-modificētus biomateriālu sorbentus. Sintēzes metodes pamatā bija modificēta DeMarco *et al.* (2003) piedāvātā sintēzes metode.

Sintēzes pamatā ir dzelzs hidroksīda izgulsnēšana uz attiecīgā materiāla. 0,25 molus (67,55 g) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ izšķīdināja 250 mL dejonizēta ūdens, pievienoja 250 mL 3 M NaOH, izturēja 3 stundas. Izveidojušās $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nogulsnes skaloja, dekantējot 1 L vārglāzē, ar apmēram 0,5 L dejonizēta ūdens. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dispersijā ielauca 100 gramus materiāla (attiecīgi kūdru, smiltis, skaidas, salmus, sūnas vai niedres). Masu samaisīja, filtrēja un skaloja ar 250 mL dejonizēta ūdens. Pēc tam žāvēja gaisā, tad Gallenkamp Plus II Oven žāvskapī 4 stundas 60 °C temperatūrā.

Dzelzs humāta sintēzes metode

Fe-humāta sintēzei izmantoja rūpnieciski ražotu kālija humāta šķīdumu. To ražojusi SIA Intellecto. Kūdra, humāta ražošanai, iegūta Ploces purvā (Pāvilostas novads). Rūpnieciskajam kālija humāta šķīdumam pievienoja 500 mL 10 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, samaisīja un to izturēja 24 h, šajā laikā izgulsnējās dzelzs humāts. Radušās nogulsnes nofiltrēja, izžāvēja un karsēja 4 h 60 °C temperatūrā. Pēc tam skaloja vispirms ar 200 mL 1 M NaCl, pēc tam ar dejonizētu ūdeni, līdz filtrāts kļuva bezkrāsains un izžāvēja.

2.2. Humīnskābju izdalīšanas metode

Humīnskābes no Latvijas purvu kūdras izdalīja, izmantojot sekojošu metodi (Kļaviņš un Apsīte 1997):

20 g gaisā izžāvēta un sīki sasmalcināta parauga ekstrahēja ar 1 L 1 M NaOH šķīdumu un maisījumu maisīja 24 stundas. Lai iegūtu humīnskābi, iegūto suspensiju filtrēja, filtrātu paskābināja ar koncentrētu sālsskābi līdz $\text{pH} < 2$, izturēja 24 stundas, izgulsnētās humīnskābes filtrēja. Iegūto humīnskābi atkārtoti attīrīja, šķīdinot 0,1 M NaOH, izgulsnējot ar koncentrētu HCl un dializējot pret ūdeni, un tad žāvēja.

2.3. Sintezēto sorbentu raksturošanas metodes

Sorbentu raksturošanai izmantoja Furjē transformācijas infrasarkanos (FT-IR) spektrus, skenējošā elektronmikroskopa (SEM) attēlus, īpatnējās virsmas laukuma mērījumus, kā arī mitruma, organisko vielu un Fe_2O_3 saturu.

Mitruma un organisko vielu satura noteikšanai katrā porcelāna tīģelītī iesvēra 1 g parauga, karsēja vismaz 12 h 105 °C, tad eksikatorā atdzesēja un nosvēra. Pēc tam paraugu karsēja 550 °C 4 h, atdzesēja eksikatorā un nosvēra. Izrēķināja organisko vielu saturu.

Organisko vielu satura aprēķināšanai pēc karsēšanas zuduma metodes (angļu val. *Loss on Ignition* – LOI) izmantoja 2.1. vienādojumu (Heiri *et al.* 2001):

$$LOI_{550} = \frac{DW_{105} - DW_{550}}{DW_{105}} \cdot 100 \quad (2.1.)$$

kur: LOI_{550} – organisko vielu saturs, karsējot pie 550 °C (%); DW_{105} – parauga sausā masa gramos pirms sadedzināšanas; DW_{550} – parauga sausā masa gramos pēc sadedzināšanas pie 550 °C.

Fe_2O_3 satura noteikšanu veica pēc tam, kad paraugiem bija noteikts mitrums un organisko vielu saturs. Pārpelnoto masu no tīģelīšiem pārnesa vārglāzēs, tīģelīšus skaloja ar 3–6 mL konc. HCl, tad ar 5 mL konc. HNO_3 , saskalināja un izturēja 24 h. Ja paraugs nebija pilnībā izšķīdis, piepilināja vēl konc. HCl, pēc tam karsēja 2 h 120 °C. Pēc tam paraugu nofiltrēja un 100 mL mērkolbā atšķaidīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei. Dzelzs saturu noteica, izmantojot atomabsorbcijas spektrometru ar liesmas atomizāciju (FAAS). Fe saturu modificētajā sorbentā aprēķināja, ņemot vērā iesvara masu un atšķaidījuma faktoru. Pēc 2.2. vienādojuma aprēķināja dzelzs(III) oksīda masu (mg) uz 1 g sorbenta.

$$W_{Fe_2O_3} = \gamma_{Fe} \cdot \frac{M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.2)$$

kur γ_{Fe} – noteiktā dzelzs koncentrācija paraugā, mg/ L; M_{Fe} – dzelzs molmasa, 55,845 g/mol; $M_{Fe_2O_3}$ – dzelzs(III) oksīda molmasa, 159,687 g/mol; V – parauga tilpums, L; m – sorbenta iesvars, g.

Visiem izmantotajiem sorbentiem uzņēma Furjē transformācijas infrasarkanos spektrus (FT-IS). Sagatavoto paraugu kopā ar analītiski tīru KBr (99,999 %, infrasarkanās spektroskopijas Prod. 140182B, SpectroSol), kas izkarsēts 110 °C temperatūrā 3 h, saberza ahāta pietā, tad paraugu ievietoja paraugu turētājā un ar rokas presi saspieda, izveidojot caurspīdīgu slānīti. Visos gadījumos izmantoja 0,2 g KBr un 0,025 g sorbenta. Parauga turētāju ar saspresēto paraugu ievietoja infrasarkanā starojuma spektrometrā un uzņēma parauga IS spektru. Spektrus uzņēma viļņu skaitļa intervālā no 450 līdz 4000 cm^{-1} , izšķirtspēja 4 cm^{-1} . Spektrus apstrādāja ar programmu Spectrum v 5.3.1.

Sintezētajiem sorbentiem LU Bioloģijas fakultātē uzņēma skenējošā elektronu mikroskopa (SEM) attēlus. Paraugu pārklāja ar zelta slānīti un tad ievietoja SEM paraugu turētājā. Paraugus pētīja, izmantojot JOEL ISM T-200 skenējošo elektronu mikroskopu, paraugus skatīja sekundāro elektronu režīmā. SEM mikroskopa darba spriegums 25 kV.

Īpatnējās virsmas laukuma analīžu veikšanai izmantoja NOVA 1200e virsmas laukuma un poru izmēru analizatoru, rezultātu apstrādi veica, izmantojot NovaWin2 programmu. Analīzes veica RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē. Kā arī atsevišķus mērījumus veica, izmantojot virsmas laukuma un poru izmēru analizatoru – Gemini 2360, rezultātu apstrādi veica ar programmu MicroActive, Polijā (J.S. Hamilton Poland LTD, Inspection and Laboratory Testing).

Analizējamo paraugu vispirms ievietoja speciālā parauga turētājā un tad izkarsēja 100 °C temperatūrā 2 stundas. Pēc tam paraugam ļāva atdzist līdz istabas temperatūrai, un tad parauga turētāju ievietoja speciālā nodalījumā, kur veica īpatnējās virsmas laukuma analīzes. Metodes pamatā ir slāpekļa molekulu adsorbcija – paraugam noteiktos spiediena intervālos mērīja N_2 gāzes spiediena izmaiņas. Šo mērījumu rezultātā tiek zīmēts grafiks, kuru apstrādāja ar datorprogrammas palīdzību. Analizējamā parauga īpatnējo virsmas laukumu aprēķināja pēc BET (angļu val. *Brunauer–Emmett–Teller*) metodes.

Nulles lādiņa punkts (pH_{zpc}) ir viens no sorbentu virsmas ķīmisko īpašību raksturojošiem parametriem. Tā noteikšanai uz analītiskajiem svāriem nosvēra 0,5000 g sorbenta, aplēja ar 40 mL 0,03 M KNO_3 , pēc tam, izmantojot 0,1 M NaOH un 0,1 M HCl iestatīja pH. Pēc tam šķīdumus maisīja 24 h, izmantojot kratītāju, un beigās nomērīja pH. Grafikā atlika rezultātus – beigu pH atkarībā no sākuma pH, par pH_{zpc} pieņēma vērtību, kur iegūto līkni krusto taisne, kuras sākuma pH ir vienāds ar beigu pH (Fiol and Villaescus 2009).

2.4. Datu analīzes metodes

Eksperimentāli iegūtos datus apstrādāja, izmantojot MS Excel programmatūru. Aprēķināja standartnovirzi un drošības intervālu. Noteica sorbcijas eksperimentālo datu atbilstību teorētiskajiem Lengmīra vai Freindliha sorbcijas modeļiem.

Izmantojot mazāko kvadrātu metodi un MS Excel optimizācijas rīku Solver, ieguva teorētiskās sorbcijas līknes. Optimizēšanai izmantoja pārveidotu Lengmīra-1 vienādojums (2.3. vienādojums), kur tiek pieņemts, ka izmantotajiem sorbentiem ir divi sorbcijas centri.

$$q_e = \frac{q_{m1} \cdot k_1 \cdot C_e}{1 + k_1 \cdot C_e} + \frac{q_{m2} \cdot k_2 \cdot C_e}{1 + k_2 \cdot C_e} \quad (2.3.)$$

kur: q_e – sorbētais daudzums, mg/g; C_e – sorbāta līdzsvara masas koncentrācija, mg/L; q_{m1} , q_{m2} un k_1 , k_2 – Lengmīra konstantes, kas attiecīgi ir saistītas ar sorbcijas kapacitāti un sorbcijas enerģiju.

2.5. Sorbcijas eksperimenti

Metaloīdu sorbciju uz sintezētajiem materiāliem pētīja, izmantojot dažādu masas koncentrāciju metaloīdu šķīdumus.

Arsēna standartšķīdumus gatavoja no dinātrija hidroģēnarsenāta heptahidrāta ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nātrija meta-arsenīta (NaAsO_2), kakodīlskābes ($\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$), kuros As masas koncentrācijas bija 1000, 800, 600, 400, 300, 200, 100, 50, 25, 10 un 5 mg/L. Antimona standartšķīdumus gatavoja no kālija heksahidroksiantimonāta ($\text{KSb}(\text{OH})_6$) un kālija antimoniltartrāta semihidrāta ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_7\text{Sb} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$), kuros Sb(V) un Sb(III) masas koncentrācijas bija 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000 mg/L. Telūra standartšķīdumus gatavoja no telūrskābes (H_6TeO_6) un kālija telurīta hidrāta ($\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), kuros Te(VI) un Te(IV) koncentrācijas bija 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000 mg/L.

Kā sorbentus izmantoja ar dzelzs hidroksīdu modificētus materiālus (kūdra no Gāgu, Silu, Dižā Veļķenieka purva, skaidas, salmi, smiltis, sūnas, niedres), kā arī dzelzs humātu un neapstrādātus materiālus.

Lai noteiktu optimālo sorbenta/sorbāta attiecību, izmantoja Fe-modificētu kūdru un As šķīdumu (300 mg/L). Izmantoja četras dažādas sorbenta koncentrācijas (2,5, 6,25, 10 and 12,5 g/L), veica trīs paralēlos sorbcijas eksperimentus. 12,5 g/L bija optimālā sorbenta koncentrācija šķīdumā, to izmantoja turpmākajos eksperimentos.

100 mL stikla trauciņos iesvēra 0,5000 g sorbenta un katru aplēja ar 40 mL sagatavotā metaloīda šķīduma. Trauciņus saskalināja, aizskrūvēja un kratīja istabas temperatūrā 24 h, izmantojot BioSan PSU U-20 kratītāju. Suspensiju nofiltrēja, filtrātu analizēja, izmantojot atomabsorbcijas spektrometriju (Mahmood *et al.* 2012, Sari and Tuzen 2008) un atsevišķos gadījumos induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju.

Arsēna, antimona un telūra savienojumu saturu paraugā noteica, izmantojot atomu absorbcijas spektrometru PerkinElmer AAnalyst 200. Metaloīdu koncentrācijas noteikšanai izmantoja arī elektrotermālo atomu absorbcijas spektrometriju (ETAAS), kā arī induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (ICP-MS).

Metaloīdu sorbcija uz pētījumā izmantotajiem sorbentiem atkarībā no šķīduma pH

pH ietekmes novērtēšanai, sorbentus iesvēra (0,5000 g) aizskrūvējamās stikla trauciņos aplēja ar noteiktu daudzumu (40 mL) metaloīdu šķīduma un iestatīja pH robežās no 3 līdz 9, izmantojot 0,1 M NaOH vai 0,1 M HCl šķīdumu. Pēc tam šķīdumus kratīja istabas temperatūrā 24 h, filtrēja un filtrātam vēlreiz noteica pH vērtību. Eksperimentā izmantoja As(V), As(III), kakodīlskābes – As (org) šķīdumus, kur arsēna masas koncentrācija šķīdumā bija 100 mg/L, kā arī Te(IV), Te(VI) un Sb(III), Sb(V) šķīdumus, kuru masas koncentrācijas attiecīgi bija 100 mg/L un 200 mg/L. Filtrātu līdzīgi kā iepriekšējā gadījumā analizēja, izmantojot atomu absorbcijas spektrometriju.

Metaloidu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras atkarībā no jonu spēka ietekmes

Lai novērtētu jonu spēka ietekmi uz metaloidu sorbciju, metaloidu koncentrācija šķīdumos bija robežās no 10 līdz 300 mg/L, pētot arsēna savienojumus un 10 līdz 400 mg/L, pētot antimona un telūra šķīdumus. Jonu spēka ietekmes novērtēšanai izmantoja 3 dažādu koncentrāciju nātrija nitrāta šķīdumus. Izmantotais sorbents – Fe-modificēta kūdra no Gāgu purva (mod. Gāgu).

Sorbcijas eksperimentus veica līdzīgi kā iepriekšējā eksperimentā – sorbenta un sorbāta attiecības netika mainītas, kratīšanu veica istabas temperatūrā, 24 h. Filtrātus analogiski kā iepriekšējos eksperimentos analizēja, izmantojot AAS.

Metaloidu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras atkarībā no traucējošo jonu ietekmes

Lai novērtētu traucējošo jonu ietekmi uz metaloidu sorbciju, metaloidu masas koncentrācija šķīdumos bija robežās no 10 līdz 300 mg/L, pētot arsēna savienojumus un 10 līdz 400 mg/L, pētot telūra šķīdumus. Traucējošā jona koncentrācija visos gadījumos bija 25 mg/L. Kā traucējošie joni tika izmantoti: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} . Pētīta tika arī humusvielu (HV) ietekme, HV koncentrācija šķīdumā – 12,5 mg/L. Izmantotais sorbents – Fe-modificēta kūdra no Gāgu purva (mod. Gāgu).

Sorbcijas eksperimentus veica līdzīgi kā iepriekšējā eksperimentā – sorbenta un sorbāta attiecības netika mainītas, kratīšanu veica istabas temperatūrā, 24 h. Filtrātus analogiski kā iepriekšējos eksperimentos analizēja, izmantojot AAS.

Temperatūras ietekme uz metaloidu sorbciju uz Fe-modificētas kūdras sorbenta

Sorbcijas eksperimentus veica līdzīgi kā iepriekšējā eksperimentā – sorbenta un sorbāta attiecības netika mainītas, taču kratīšanu veica paaugstinātā vai pazeminātā temperatūrā. Eksperimentus veica 2, 10, 25 un 45 °C (275 K, 283 K, 298 K un 313 K) temperatūrā, sorbcijas laiks – 24 h. Filtrātus analogiski kā iepriekšējos eksperimentos analizēja, izmantojot AAS.

Metaloidu sorbcijas kinētikas pētījumi

Lai novērtētu metaloidu sorbciju atkarībā no laika, izvēlētā metaloidu koncentrācija bija 100 mg/L – arsēna un telūra gadījumā, un 200 mg/L, izmantojot antimona šķīdumus. Izmantotais sorbents – Fe-modificēta kūdra no Gāgu purva (mod. kūdra (Gāgu)).

Sorbcijas eksperimentus veica līdzīgi kā iepriekšējā eksperimentā – sorbenta un sorbāta attiecības netika mainītas, kratīšanu veica istabas temperatūrā, taču kratīšanas laiks bija 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 min, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 18, 24, 30 h. Filtrātus analogiski kā iepriekšējos eksperimentos analizēja, izmantojot AAS.

Sorbcijas kinētikas eksperimentus atkarībā no temperatūras veica līdzīgi kā iepriekš minēts, taču kratīšanu veica 2, 10, 25 un 45 °C (275 K, 283 K, 298 K un 313 K) temperatūrā.

3. Rezultāti un to izvērtējums

3.1. Pētījumā izmantoto sorbentu raksturojums

Plašs sorbentu klāsts tiek izmantots metālu un metaloidu sorbcijas pētījumos. Tiek izmantoti gan rūpnieciski ražoti, gan dabas materiāli, gan arī dažādos veidos modificēti materiāli. Sorbentu izvēli mūsdienās galvenokārt nosaka materiāla sorbcijas efektivitāte un izmaksas. Lai noskaidrotu, kuri no materiāliem ir visefektīvākie, būtiskas ir sorbentus raksturojošās īpašības.

Lai palielinātu materiālu sorbcijas efektivitāti, tiek izmantotas dažādas modificēšanas metodes. Ņemot vērā metaloidu tieksmi mijiedarboties ar dzelzi saturošiem savienojumiem, sintezēti jauni sorbenti, kuru pamatā ir plaši izplatīti, Latvijā viegli pieejami materiāli, kas modificēti ar dzelzs hidroksīdu. Promocijas darbā pētītie materiāli ir modificēti ar dzelzs hidroksīdu, kam seko termiskā apstrāde, kuras laikā notiek to daļēja dehidratācija, veidojoties dzelzs oksohidroksīdiem (DeMarco *et al.* 2003), turpmāk tekstā šie modificētie materiāli apzīmēti – Fe-modificēti biomateriāli (Fe-modificēta kūdra, Fe-modificētas sūnas utt.), savukārt tabulās un attēlos izmantoti saīsinājumi mod. kūdra, mod. sūnas un tamlīdzīgi. Organisko vielu, mitruma un Fe_2O_3 saturs, kā arī FT-IS spektri, SEM

attēli un īpatnējās virsmas laukuma analīzes tika izmantotas sorbentu raksturošanā. Sintezēto sorbentu raksturojums sniegts 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Sorbentu raksturojums								
Sorbents	Org. vielas, %	Elementsastāvs, %				Fe ₂ O ₃ , mg/g	Īpatnējās virsmas laukums, m ² /g	Nulles lādiņa punkta pH (pH _{zpc})
		N	C	H	O			
mod. kūdra (Gāgu)	74,0	0,5	33,4	4,7	61,4	424,8	44,16	4,7
mod. kūdra (Silu)	79,4	0,6	32,1	4,4	62,9	259,7	43,79	4,6
mod. kūdra (D. Veikēnieks)	73,5	0,1	30,7	4,5	64,7	372,1	–	6,6
mod. skaidas	83,8	0,1	29,5	4,4	66,0	297,7	45,13	5,5
mod. niedres	79,4	0,4	31,2	4,6	63,8	274,8	40,31	7,0
mod. sūnas	80,6	0,5	31,4	4,7	63,4	256,5	19,14	3,2
mod. salmi	79,3	0,2	31,3	2,3	63,2	292,3	–	5,3
mod. smiltis	1,0	–	–	–	–	49,4	–	–

Organiskas izcelsmes materiāliem raksturīgs samērā augsts organisko vielu saturs. Ar dzelzi modificētiem kūdras sorbentiem tas variē no 72 % līdz 79 %, līdzīgs organisko vielu saturs ir Fe-modificētiem – skaidu, niedru, sūnu un Fe-modificētu salmu sorbentiem, tas variē no 79 % līdz 84 %. Kā bija sagaidāms organisko vielu saturs vismazākais ir Fe-modificētu smilšu sorbentam, kurā tas sasniedz tikai 1 %. Salīdzinot visus pētītos sorbentus, nav novērojamas būtiskas slāpekļa, oglekļa, ūdeņraža un skābekļa satura atšķirības (3.1. tabula).

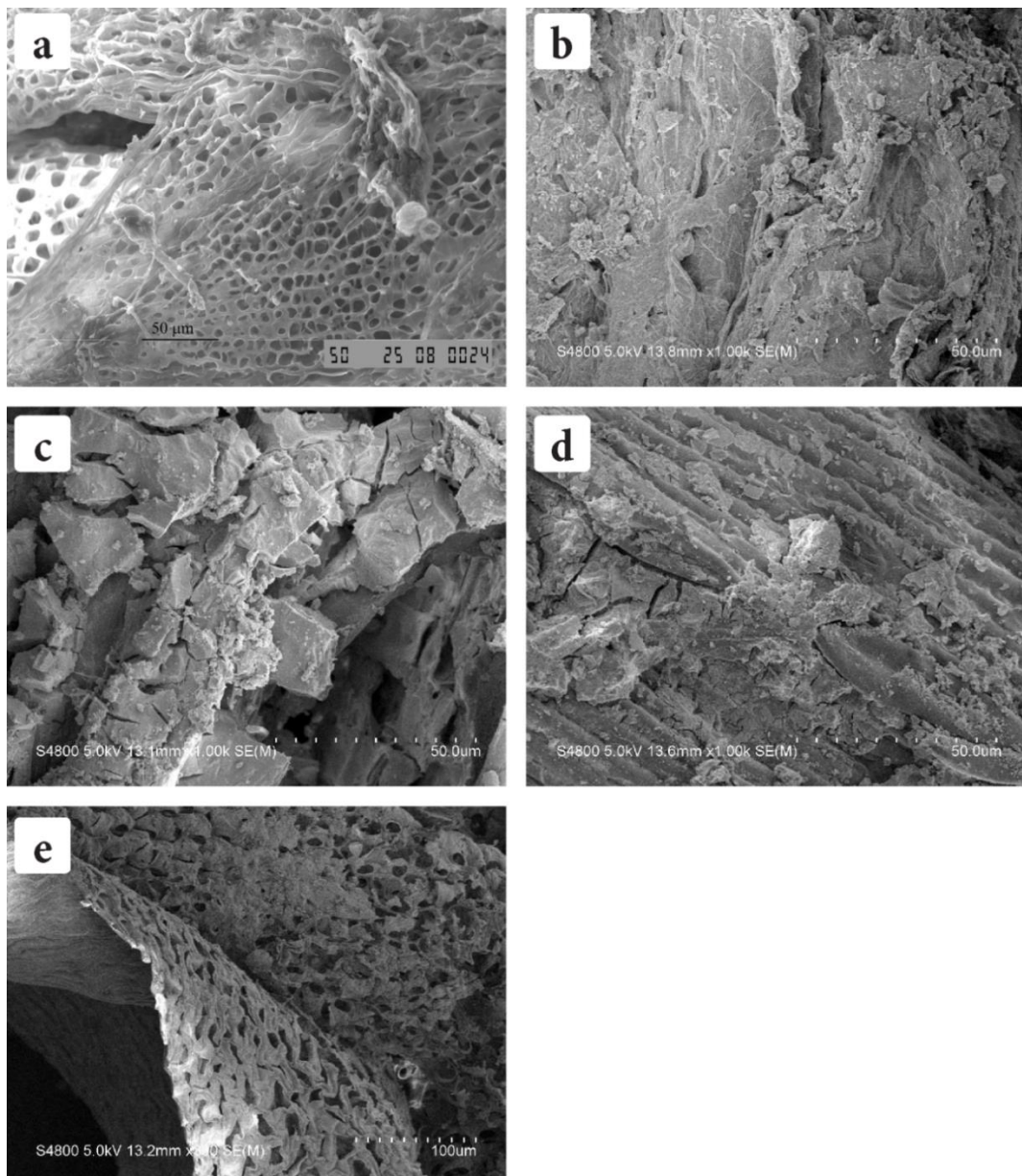
Organisko vielu saturs ar dzelzi modificētajos paraugos ir zemāks salīdzinājumā ar neapstrādātiem materiāliem. Piemēram, Fe-modificētas kūdras (Gāgu) paraugā organisko vielu saturs ir 74 %, bet neapstrādātā kūdras paraugā tas sasniedz 99 %, līdzīgi arī neapstrādātu sūnu un niedru paraugos, organisko vielu saturs sasniedz 98 %. Ievērojamas atšķirības nav novērojamas salīdzinot pētīto materiālu elementsastāvu.

Iegūtie rezultāti liecina, ka sintēzes metode ir efektīva, jo paraugos pēc modificēšanas ievērojami palielinājies Fe₂O₃ saturs. Piemēram, Fe₂O₃ saturs Gāgu purva kūdras slānī (50–60 cm dziļums) ir 4.1 mg Fe₂O₃/g, taču pēc modificēšanas Fe₂O₃ saturs sasniedz 424,8 mg/g.

Dzelzs oksīda saturs un īpatnējās virsmas laukums, kas noteikts pēc BET (angļu val. *Brunauer–Emmett–Teller*) metodes, ir nozīmīgākie parametri, kas var ietekmēt metaloīdu (As, Sb, Te) sorbcijas efektivitāti. Tādēļ var izvirzīt hipotēzi, ka sorbentam ar augstāko Fe₂O₃ saturu un lielāko īpatnējās virsmas laukumu būs augstākā sorbcijas kapacitāte un tas būs visefektīvākais metaloīdu saistītājs. No pētītajiem sorbentiem šādām īpašībām atbilst Fe-modificēts kūdras paraugs (kūdra iegūta Gāgu purvā).

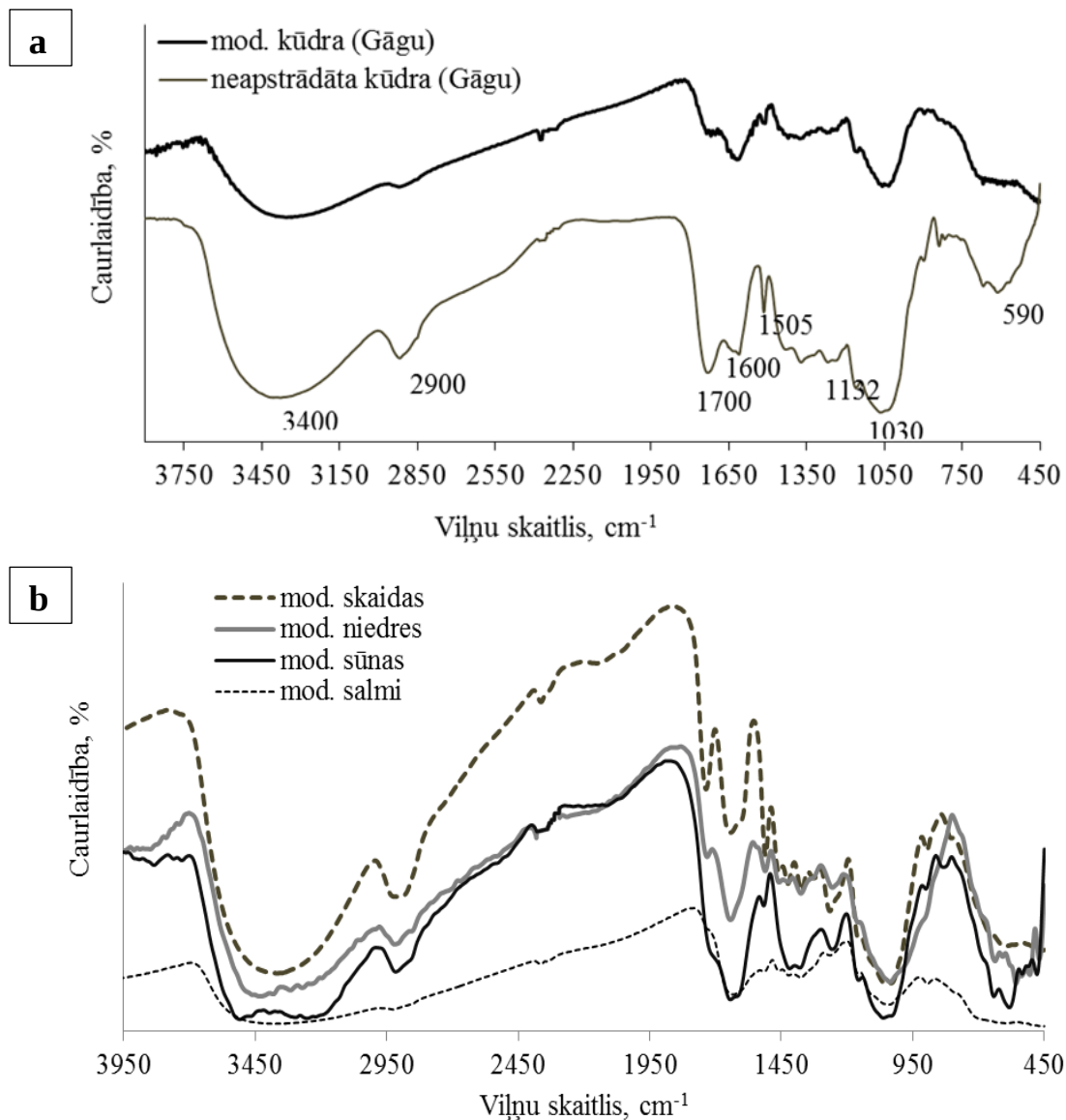
Nulles lādiņa punkta pH (angļu val. *pH point of zero charge* – pH_{zpc}) ir viens no parametriem, ko izmanto sorbentu virsmas ķīmisko īpašību raksturošanai. Pie pH > pH_{zpc} sorbenta virsma ir negatīvi lādēta, savukārt, ja pH < pH_{zpc}, sorbenta virsma ir pozitīvi lādēta (Al-Degs *et al.* 2008). Pētītajiem sorbentiem nulles lādiņa punkta pH vērtības variē no 3,2 līdz 7,0 (3.1. tabula).

Sorbentu virsmas morfoloģija raksturota, izmantojot skenējošā elektronmikroskopa (SEM) attēlus. Kūdrai raksturīgā sadalījušos augu atlieku un augu šķiedru morfoloģija redzama 3.1. a attēlā – materiāla virsma ir poraina, nelīdzena un nehomogēna. Salīdzinot neapstrādātas un Fe-modificētas kūdras sorbentus, redzams, ka kūdras sorbenta virsmas morfoloģijas izmaiņas novērojamas pēc materiāla modificēšanas ar dzelzs savienojumiem (3.1. b att.) – poru tilpums ir pildīts ar dzelzs savienojumiem. Fe-modificētu skaidu, Fe-modificētu niedru un Fe-modificētu sūnu virsmas morfoloģija ir līdzīga Fe-modificētas kūdras virsmas morfoloģijai, tādējādi norādot uz līdzīgu sākotnējo materiālu un iespējami līdzīgām īpašībām.



3.1. att. Skenējošā elektronmikroskopa attēli a) Neapstrādāta kūdra, b) Fe-modificēta kūdra, c) Fe-modificētas skaidas, d) Fe-modificētas niedres, e) Fe-modificētas sūnas

Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektrometrija (FT-IS) ir viena no metodēm, ko iespējams izmantot sorbentu raksturošanā. FT-IS spektri dod iespēju konstatēt atsevišķas sorbenta funkcionālās grupas, kā arī tie dod iespēju novērot funkcionālo grupu izmaiņas, kas radušās pēc materiāla modificēšanas ar dzelzs savienojumiem. Funkcionālo grupu izmaiņas iespējams konstatēt, salīdzinot FT-IS spektrus materiāliem pirms un pēc modificēšanas.



3.2. att. FT-IS spektru salīdzinājums a) Fe-modificētai un neapstrādātai kūdrai no Gāgu purva, b) Fe-modificētiem materiāliem

Salīdzinot FT-IS spektrus modificētiem un neapstrādātiem materiāliem, galvenās atšķirības novērojamas viļņu skaitļu intervālā $1700\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ (3.2. att.). Visiem pētītajiem sorbentiem raksturīga kopīga FT-IS spektra pazīme – plats signāls pie $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, ko nosaka atšķirīgas izcelsmes hidroksilgrupu klātbūtne, kas saistītas ar ūdeņraža saitēm (3.2. att.). $3570\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ signāls atbilst hidroksilgrupu ūdeņraža saites valences svārstībām (Coates 2000), tas raksturīgs visiem izmantotajiem materiāliem. Pie 2900 cm^{-1} raksturīgas metīngrupas ($>\text{CH}-$) CH saites valences svārstības. Savukārt FT-IS signāls pie 1700 cm^{-1} atbilst karbonskābju un esteru ($1700\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$) karbonil- grupas svārstībām, bet viļņu skaitļu intervālā $1615\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ raksturīgas aromātiskā gredzena valences svārstības. Viļņu skaitļu intervālā no 1510 līdz 1450 cm^{-1} raksturīgas aromātiskā gredzena ($\text{C}=\text{C}-\text{C}$ saišu) svārstības. $1380\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ raksturīgas metilgrupas C-H saites asimetriskās/simetriskās svārstības. Viļņu skaitļu intervālā no $1420\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ raksturīgas karboksilātu (karbonskābju sāļu) saišu svārstības, kā arī $1410\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$ ir fenolu un trešjo spirtu OH saites deformācijas svārstības (Coates 2000). Signāls pie 1360 cm^{-1} raksturo spirtu OH funkcionālo grupu saišu svārstības FT-IS signāls pie 1430 cm^{-1} atbilst metil- C-H saites asimetriskām/simetriskām svārstībām. Visiem sorbentiem samērā intensīvs signāls novērojams pie 1030 cm^{-1} šajā spektra apgabalā raksturīgas

alifātisko amīnu C-N saites valences svārstības ($1250\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$), CH_2 saišu svārstības ($1055\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), kā arī C-C saišu svārstības ($1300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) (Coates 2000).

Salīdzinot neapstrādātas kūdras un Fe-modificētas kūdras FT-IS spektrus (3.2. a att.), novērojama atsevišķu funkcionālo grupu signālu intensitāšu izmaiņas, kas norāda uz dzelzs komplekso savienojumu veidošanos un atbilstošām izmaiņām molekulu struktūrā, kas radušās pēc mijiedarbības ar metāliem. Piemēram, signāls pie 1700 cm^{-1} ir samērā intensīvs neapstrādātiem kūdras materiāliem, taču gandrīz pilnībā izzudis modificētiem kūdras materiāliem (3.2. a att.). Arī signāls pie 1505 cm^{-1} ar dzelzi modificētiem kūdras sorbentiem ir mazāk intensīvs salīdzinājumā ar neapstrādātu kūdras materiālu FT-IS spektra signāliem. Šāda pat līdzīga tendence novērojama arī, salīdzinot citus pētījumā izmantoto materiālu FT-IS spektrus pirms un pēc modificēšanas ar dzelzs savienojumiem.

Iegūtie rezultāti ir saskaņā ar citu autoru veiktajiem pētījumiem (Rodriguez-Lucena *et al.* 2009). Konstatēts, ka signāli pie 2940 cm^{-1} , 2830 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} un 1050 cm^{-1} ir mazāk intensīvi pēc mijiedarbības ar dzelzs savienojumiem. Atsevišķu funkcionālo grupu signālu, piemēram, CH, karbonil- un karboksil- grupu saišu stiepšanās, CH deformācijas, aromātiskā gredzena vibrācijas, C=C aromātiskās struktūras vibrācijas, kā arī C-O, C-C un C-OH vibrācijas var būt saistītas ar Fe-fenolātu un Fe-karboksilātu veidošanos (Rodriguez-Lucena *et al.* 2009).

Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektri ir izmantojami galveno funkcionālo grupu identificēšanai, kā arī dod iespēju novērot to izmaiņas, kas radušās pēc modificēšanas ar Fe savienojumiem, tādējādi norādot, ka mijiedarbība ir notikusi, taču šie spektri nevar sniegt pilnīgu informāciju par modificēšanas kvantitatīvo rezultātu. Neapstrādātiem materiāliem galvenās funkcionālās grupas, kas var mijiedarboties ar metaloīdu savienojumiem var būt amīnu un karbonskābju funkcionālās grupas kā arī fenolu hidroksilgrupas. Piemēram, neapstrādāta kūdra un humīnskābes var mijiedarboties ar metaloīdiem, ja reaģē to sastāvā esošās amīnu funkcionālās grupas, blakus esošās vicinālās hidroksilgrupas un karboksilgrupas. Neapstrādātu salmu, skaidu, sūnu un niedru mijiedarbību ar metaloīdiem arī, iespējams, nodrošina materiālos esošās hidroksilgrupas un karboksilgrupas (kaut arī to daudzums ir nesalīdzināmi mazāks nekā kūdrās).

3.2. V un VI grupas metaloīdu sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem

Sorbcijas eksperimenti tika veikti izmantojot neapstrādātus materiālus – trīs dažādus kūdras paraugus, smiltis, salmus, skaidas, sūnas, niedres, humīnskābes, kā arī Fe-modificētus biomateriālus, Fe-modificētas smiltis un Fe-humātu. Metaloīdu sorbcijas pētījumos tika izmantoti neorganiskie arsēna savienojumi ar oksidēšanās pakāpi +5 un +3, kā arī organiskā arsēna savienojums (kakodīlskābe, oksidēšanās pakāpe +5), neorganiskie antimona savienojumi ar oksidēšanās pakāpi +3 un +5, kā arī neorganiskie telūra savienojumi ar oksidēšanās pakāpēm +4 un +6.

Sorbēto metaloīda daudzumu (q_e) mg/g aprēķina pēc 3.1. vienādojuma.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V, \text{ kur} \quad (3.1.)$$

C_0 – sākuma masas koncentrācija, mg/L

C_e – līdzsvara masas koncentrācija, mg/L

m – sorbenta masa, g

V – šķīduma tilpums, L (Horsfall and Spiff 2005).

Sorbēto metaloīda daudzumu procentos aprēķina pēc 3.2. vienādojuma.

$$Q_e = \frac{q_e \cdot 100}{C_0 \cdot V}, \text{ kur} \quad (3.2.)$$

Q_e – sorbētais metaloīda daudzums, %

q_e – sorbētais metaloīda daudzums, mg/g

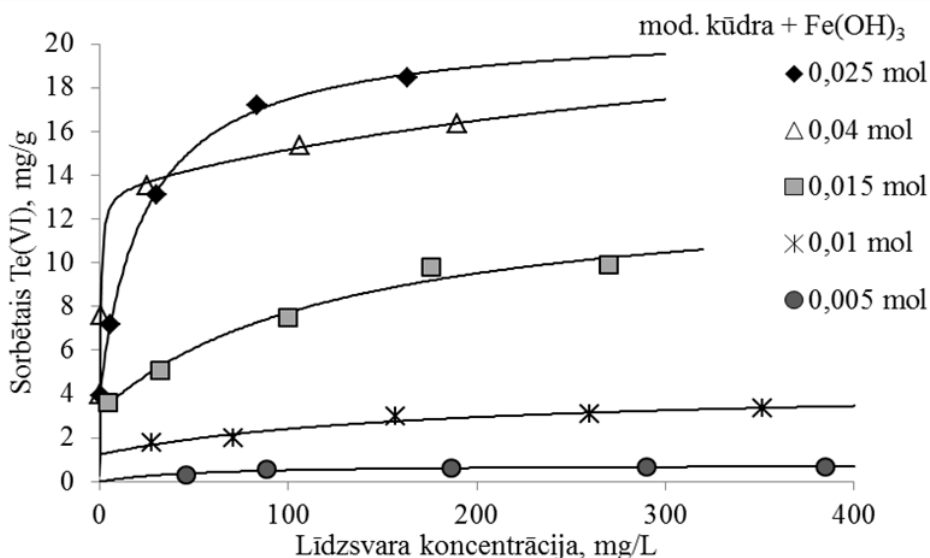
Kā iepriekš minēts, dzelzs saturam sorbentos ir būtiska nozīme. Lai novērtētu tā ietekmi uz sorbcijas kapacitāti, sintezēti pieci Fe-modificētas kūdras sorbenti, kuros ir atšķirīgs dzelzs daudzums. Visos gadījumos izmantota kūdra no Gāgu purva, sintēzes produkta iznākums (g), organisko vielu un Fe_2O_3 saturs attēlots 3.2. tabulā.

3.2. tabula

Fe-modificētu kūdras sorbentu raksturojums atkarībā no modificēšanai izmantotā $\text{Fe}(\text{OH})_3$ daudzuma

$\text{Fe}(\text{OH})_3$, mol	Sintēzes produkta iznākums, g	Org. vielas, %	Fe_2O_3 , mg/g	Īpatnējās virsmas laukums, m^2/g
0,005	9,36	97,9	49	–
0,01	9,99	94,6	60	–
0,015	10,43	88,0	166	–
0,025	11,94	79,0	252	47,17
0,04	13,80	70,6	350	21,88

Fe daudzums Fe-modificētas kūdras sorbentā ievērojami ietekmē sorbenta sorbcijas kapacitāti. Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāte pieaug, sorbējot gan arsēna, gan antimona, gan telūra savienojumus (3.3. att.), sākotnēji sintēzes procesā pievienotajam $\text{Fe}(\text{OH})_3$ saturam palielinoties no 0,005 mol līdz 0,025 mol uz 10 g kūdras. Lai gan lielākais pievienotais $\text{Fe}(\text{OH})_3$ daudzums, kas izmantots kūdras modificēšanā, ir 0,04 mol uz 10 g kūdras, šis paraugs neuzrāda augstāko sorbcijas kapacitāti. Iemesls tam varētu būt īpatnējās virsmas laukums, kas ir mazāks nekā sorbentam, kuram pievienotais $\text{Fe}(\text{OH})_3$ daudzums ir 0,025 mol uz 10 g kūdras (3.2. tabula), respektīvi, pieaugot sorbenta virsmas modifikācijas pakāpei ar dzelzs savienojumiem, veidojas blīva dzelzs savienojumu kārtā uz izejas nesēja (kūdras), kuras rezultātā sorbenta virsmas laukums un sorbcijas kapacitāte samazinās.



3.3. att. Te(VI) sorbcijas atkarība no Fe satura Fe-modificētas kūdras sorbentos, Te(VI) sākuma koncentrācija 50–400 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Turpmākajos sorbcijas eksperimentos tika izmantots nemainīgs sorbenta iesvars – 12,5 g/L un $\text{Fe}(\text{OH})_3$ saturs – 0,025 mol uz 10 g materiāla. Iegūto datu ticamība tika novērtēta, veicot trīs sorbcijas eksperimentu atkārtojumus.

Filtrātos metaloīdu koncentrācija atsevišķos gadījumos tika noteikta, izmantojot dažādas analītiskās noteikšanas metodes – liesmas atomabsorbcijas spektrometriju (angļu val. FAAS), elektrotermālo atomabsorbcijas spektrometriju (angļu val. ETAAS), hidrīdu ģenerēto atomabsorbcijas

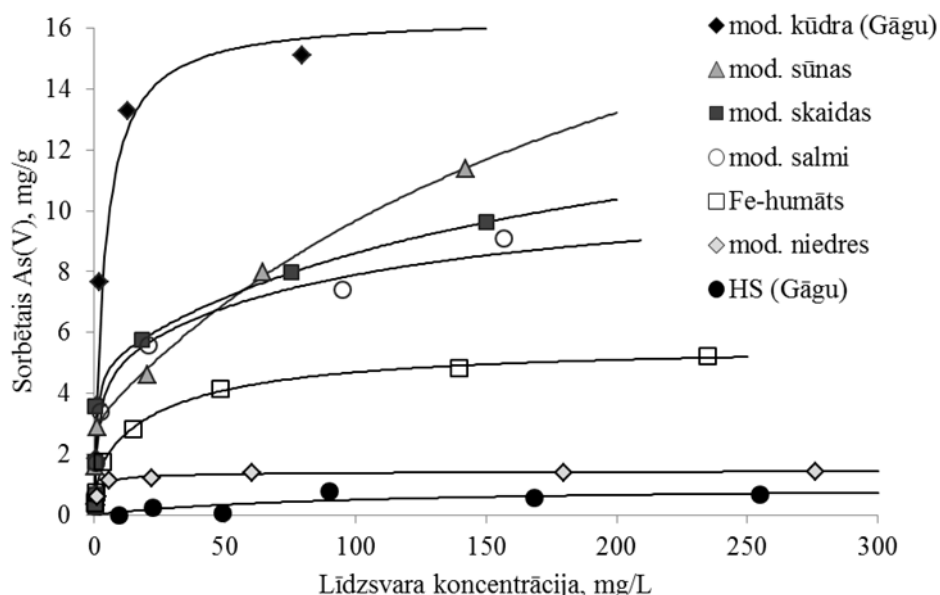
spektrometriju (angļu val. *HGAAS*) un induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (angļu val. *ICP-MS*). Ar dažādām analītiskajām noteikšanas metodēm eksperimentāli noteiktās As(III) koncentrācijas, kā arī aprēķinātās sorbētā metaloīda vērtības ir salīdzināmas. Tātad pētījumā izmantotajā metaloīdu koncentrāciju intervālā, paraugu analizēšanai efektīvi ir izmantojamas gan liesmas, gan elektrotermālā un hidrīdu veidošanās atomabsorbcimetrijā, kā arī induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija

3.2.1. Dažādu sorbentu sorbcijas efektivitāte

Pēc kūdras modificēšanas ar dzelzs savienojumiem, ievērojami ir palielinājusies materiāla sorbcijas kapacitāte. Izmantojot dažāda veida kūdras paraugus, sorbējot As(V) savienojumus, sorbētā arsēna daudzums ir atšķirīgs, taču visos gadījumos Fe-modificētai kūdrai ir raksturīgāka augstāka sorbcijas kapacitāte salīdzinājumā ar neapstrādātu kūdru.

Līdzīgi kā As(V) gadījumā sorbējot arī As(III), As(org.) un Sb(V) visaugstākā sorbcijas kapacitāte ir modificētai kūdrai no Gāgu purva, un nedaudz zemāka tā ir Fe-modificētai kūdrai no Silu purva. Ievērojami zemāka sorbcijas kapacitāte ir Fe-modificētai kūdrai no Dižā Veikēnieka purva. Atšķirīgi rezultāti ir iegūti sorbējot Sb(III), kura saistīšanās visaugstākā sorbcijas kapacitāte ir Fe-modificētas kūdras sorbentam, izmantojot Dižā Veikēnieka purva kūdru. Savukārt, sorbējot Te(VI), nedaudz augstāka sorbcijas kapacitāte ir Fe-modificētai (Silu) kūdrai, taču visu trīs Fe-modificēto kūdras paraugu sorbcijas kapacitātes vērtības ir tuvas un tās mainās no 17,59 mg/g (Fe-mod. kūdra (Gāgu), Fe-mod. kūdra (D.Veikēnieks)) līdz 21,61 mg/g (Fe-mod. kūdra(Silu)).

Fe-modificēti biomateriāli var tikt efektīvi izmantoti As(V) savienojumu sorbcijai. Visaugstākā sorbcijas kapacitāte novērojama Fe-modificētai kūdrai (Gāgu), tā sasniedz 15,11 mg/g (3.4. att.). Fe-modificēta kūdra spēj sorbēt vairāk kā 90 % As(V), ja tā sākuma koncentrācija sasniedz 179 mg/L un sorbcijas spējas samazinās līdz 70 % pie As(V) sākuma koncentrācijas 269 mg/L. Sorbenta sorbcijas spēju samazināšanos, pieaugot metaloīda koncentrācijai šķīdumā, ietekmē Fe/As attiecība, jo palielinoties As koncentrācijai, samazinās brīvo sorbcijas centru skaits. Līdzīgas sorbcijas spējas piemīt Fe-modificētam sūnu, Fe-modificētam skaidu un Fe-modificētam salmu sorbentam, kuru sorbcijas kapacitātes sasniedz attiecīgi 11,36 mg/g, 9,62 mg/g un 9,09 mg/g. Zemākas sorbcijas spējas ir Fe-humātam (5,20 mg/g). As(V) nelielos daudzumos sorbē Fe-modificētu niedru sorbents un humīnskābes.

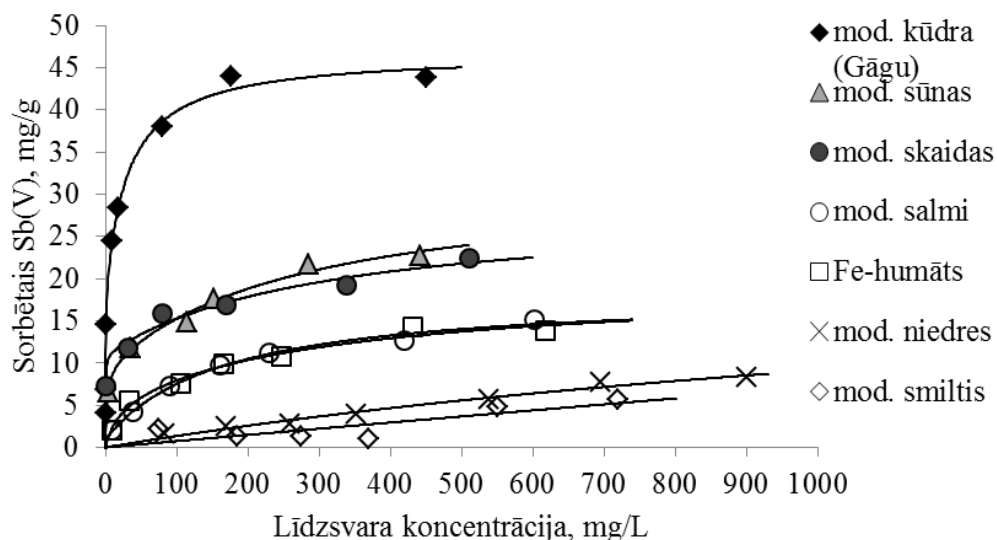


3.4. att. As(V) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētiem materiāliem un nemodificētiem materiāliem, As(V) sākuma koncentrācija 10–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Visiem Fe-modificētiem biomateriālu sorbentiem, kā arī humīnskābei, raksturīgas ievērojami augstākas sorbcijas spējas sorbējot As(III) salīdzinājumā ar As(V). Augstākā sorbcijas kapacitāte ir Fe-modificētai kūdrai (Gāgu) (44,8 mg/g). Tā spēj sorbēt vairāk kā 90 % As(III), ja As(III) sākuma koncentrācija sasniedz 192 mg/L un sorbcijas spējas samazinās līdz 60 %, ja As(III) – 928 mg/L. Samērā augsta sorbcijas kapacitāte ir arī Fe-modificētiem kūdras sorbentiem, kuru kūdras paraugi iegūti Silu un Dižā Veikēnieka purvos – šo materiālu sorbcijas kapacitātes attiecīgi sasniedz 25,8 mg/g un 20,4 mg/g. Fe-modificētu skaidu un Fe-modificētu sūnu sorbcijas kapacitātes ir ļoti tuvas – 27,6 mg/g un 25,9 mg/g attiecīgi. Šie sorbenti spēj sorbēt ap 90 % As(III), pat ja tā sākuma koncentrācija sasniedz 190 mg/L. Fe-modificēti salmi spēj sorbēt 98 % As(III), ja As sākuma koncentrācija nepārsniedz 89 mg/L, Fe-modificētas niedres sorbē 92 % As(III), ja sākuma koncentrācija – 45 mg/L. Savukārt Fe-modificētas smiltis efektīvi izmantojamas As sorbcijai, ja As koncentrācija nepārsniedz 25 mg/L (spēj sorbēt 80 %). As(III) sākuma koncentrācijai palielinoties, sorbcijas spējas samazinās visiem pētītajiem sorbentiem. Eksperimentāli iegūtie dati liecina arī par humīnskābju spēju mijiedarboties ar As(III). To spēja saistīt As(III) gan ir ievērojami zemāka nekā Fe saturošiem sorbentiem un nepārsniedz 22 %.

Pētījumā sintezētie sorbenti spēj saistīt arī organisko arsēna formu (As(org.)) – kakodīlskābi. Arī šajā gadījumā As oksidēšanās pakāpe ir +5. Salīdzinājumā ar neorganisko arsēna formu sorbciju, pētītajiem sorbentiem, sorbējot organisko arsēna formu, sorbcijas kapacitātes ir nedaudz zemākas, taču tās tikai relatīvi nedaudz atšķiras no sorbentu sorbcijas kapacitātēm, sorbējot As(V). Augstākās sorbcijas spējas piemīt Fe-modificētai kūdrai (Gāgu), tās sorbcijas kapacitāte sasniedz 11,45 mg/g. Fe-modificēta kūdra (Gāgu) spēj saistīt vairāk kā 90 % As organiskās formas, ja As sākuma koncentrācija ir 25 mg/L, un sorbcijas spējas samazinās līdz 50 %, As koncentrācijai pieaugot līdz 287 mg/L. Līdzīgas sorbcijas spējas, sorbējot organisko arsēna formu ir Fe-modificētām skaidām, Fe-modificētām sūnām un Fe-modificētiem salmiem, Fe-modificētām niedrēm, kuru sorbcijas kapacitātes sasniedz attiecīgi 7,8 mg/g, 8 mg/g, 8 mg/g un 6,6 mg/g. Fe-modificētas skaidas un Fe-modificētas sūnas efektīvi izmantojamas, ja As sākuma koncentrācija nepārsniedz 50 mg/L, tādā gadījumā ar iepriekš minētajiem sorbentiem iespējams saistīt vairāk kā 75 % As.

Līdzīgi kā arsēna savienojumu sorbcijas gadījumā, Fe-modificētai kūdrai (Gāgu) raksturīgas augstākās Sb(V) sorbcijas spējas salīdzinājumā ar citiem pētījumā izmantotajiem Fe-modificētiem biomateriāliem (3. 5. att.). Salīdzinājumā ar As(V) sorbciju (3.4. att.), sorbētais Sb(V) daudzums (3. 5. att.) uz visiem pētītajiem sorbentiem ir pat vairāk nekā divas reizes lielāks. Fe-modificēta kūdra spēj sorbēt 95 % Sb(V), ja Sb sākuma koncentrācija nepārsniedz 370 mg/L, savukārt sorbcija samazinās līdz 75 %, sākotnējai antimona koncentrācijai palielinoties līdz 720 mg/L. Līdzīgas sorbcijas spējas piemīt Fe-modificētām sūnām un Fe-modificētām skaidām, kas spēj saistīt vairāk kā 50 % antimona, ja tā sākuma koncentrācija nepārsniedz 370 mg/L. Savukārt Fe-modificēti salmi un Fe-humāts spēj saistīt ap 50 % antimona, ja tā koncentrācija nepārsniedz 200 mg/L. Zemākas sorbcijas spējas raksturīgas Fe-modificētu niedru un Fe-modificētu smilšu sorbentiem.

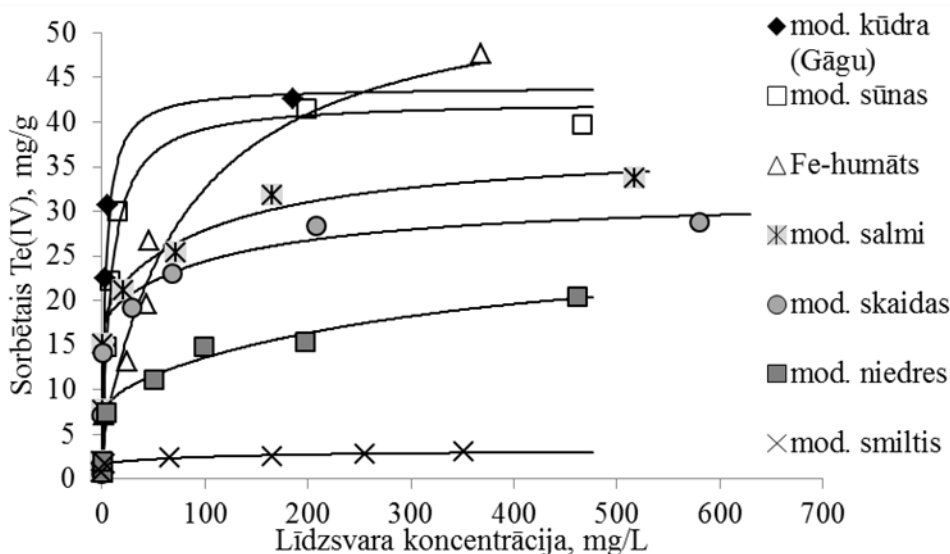


3. 5. att. Sb(V) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētiem materiāliem, Sb(V) sākuma koncentrācija 10–1000 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Fe-modificēta kūdra spēj efektīvi saistīt Sb(III) savienojumus - sorbcijas kapacitāte sasniedz 32 mg/g. Tā spēj sorbēt 94 %, ja Sb sākuma koncentrācija nepārsniedz 370 mg/L un sorbcijas spējas samazinās līdz 56 %, antimona sākotnējai koncentrācijai palielinoties līdz 702 mg/L. Līdzīgas sorbcijas spējas ir Fe-modificētām niedrēm, kuru sorbcija pārsniedz 94 %, ja sākotnējā Sb koncentrācija ir 270 mg/L, kā arī Fe-modificētu smilšu sorbentam, kura sorbcijas kapacitāte sasniedz 26 mg/g. Lai gan Fe-modificētu niedru un Fe-modificētu smilšu sorbenti nav efektīvi arsēna savienojumu saistīšanai, tiem piemīt spēja saistīt Sb(V) un tie ir vieni no efektīvākajiem, saistot Sb(III).

Fe-modificētām sūnām un Fe-modificētām skaidām raksturīga līdzīga spēja sorbēt Sb(III), to sorbcijas kapacitātes sasniedz 20 mg/g un 19 mg/g attiecīgi. Relatīvi augstas sorbcijas spējas piemīt arī neapstrādātām humīnskābēm. Tās spēj saistīt 88 % Sb(III), ja antimona sākuma koncentrācija ir 84 mg/L, tādējādi norādot uz iespējamu komplekso savienojumu veidošanos.

Fe-modificētas kūdras, Fe-modificētu sūnu un Fe-humāta sorbcijas spējas ir relatīvi līdzīgas (3.6. att.), visu trīs sorbentu sorbcijas kapacitātes pārsniedz 40 mg/g. Sorbenti spēj sorbēt ap 90 % Te(IV), ja telūra sākuma koncentrācija ir 380 mg/L. Fe-modificēti salmi un Fe-modificētas skaidas saista 90 % telūra savienojumu, ja Te koncentrācija 280 mg/L, savukārt Fe-modificētas niedres spēj saistīt līdz 73 % telūra, ja tā sākotnējā koncentrācija nepārsniedz 190 mg/L.



3.6. att. Te(IV) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētas kūdras sorbentiem, Te(IV) sākuma koncentrācija 10–1000 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Te(VI) sorbcijas kapacitātes vērtības Fe-modificētiem biomateriāliem ir relatīvi līdzīgas un variē no 14,6 līdz 18 mg/g, izņemot Fe-modificētu smilšu un Fe-humāta sorbentiem, kam raksturīgākas zemākas sorbcijas kapacitātes vērtības attiecīgi 4,5 mg/g un 3,2 mg/g.

Kopumā secināms, ka pētītos Fe-modificētu biomateriālu sorbentus ir iespējams efektīvi izmantot metaloīdu – arsēna, antimona un telūra sorbcijai. Visefektīvākais visu metaloīdu formu sorbents ir Fe-modificēta kūdra, ko iespējams izmantot, kā sorbentu ļoti piesārņotos ūdeņos, kur ir ārkārtīgi augstas metaloīdu koncentrācijas. Efektīvi izmantojami ir arī Fe-modificētu skaidu un Fe-modificētu sūnu sorbenti. Fe-modificēti salmi, Fe-humāts, Fe-modificētas niedres un Fe-modificētas smiltis uzrāda augstu efektivitāti atsevišķu metaloīdu formu sorbcijai un tos iespējams izmantot pārējo metaloīdu formu sorbcijai, gadījumos, kad metaloīdu koncentrācijas ūdeņos ir zemākas (mazāk par 10 mg/L).

Katra sorbenta sorbcijas kapacitāte atšķiras, sorbējot dažādus metaloīdus, piemēram, As(V), Sb(V) un Te(VI). Iemesls tam ir katras metaloīda formas atšķirīgās ķīmiskās īpašības. Lai gan arsenātiem un antimonātiem ir līdzīgas īpašības, tomēr to sorbciju var ietekmēt atšķirīgais molekulu izmērs un koordinācija, piemēram, arsenāts – tetraedriska oksoanjons, antimonāts – oktaedriska oksoanjons, līdz ar to antimonātiem ir lielāks jonu rādiuss un mazāks lādiņa blīvums.

3.2.2. V un VI grupas metaloīdu sorbcijas modelis uz modificētiem biomateriālu sorbentiem

Sorbcijas pētījumu rezultātu skaidrojumam parasti izmanto teorētiskos sorbcijas modeļus, piemēram, Lengmīra (angļu val. *Langmuir*), Freindliha (vācu val. *Freundlich*), Dubinina Raduškeviča (angļu val. *Dubinina-Radushkevich*, krievu val. *Дубинин-Радушкевич*), Redliha un Petersona (angļu val. *Redlich-Peterson*) un citus (Febrianto *et al.* 2009, Ho 2006, Kinniburgh 1986). Visbiežāk eksperimentu rezultātus salīdzina ar Lengmīra un Freindliha teorētiskajiem sorbcijas izotermu modeļiem.

Lengmīra vienādojums (3.3. vienādojums) tiek izmantots, lai aprakstītu līdzsvaru starp adsorbētajiem metāla joniem un metāla joniem šķīdumā. Bieži izmanto vienādojumu lineāro formu, lai noteiktu labāk atbilstošo izotermu modeli. Lengmīra vienādojumu var linearizēt četros dažādos veidos, taču vispopulārākais, kā arī visvairāk atbilstošais eksperimentālajiem datiem ir Lengmīra-1 vienādojums (3.4. vienādojums).

$$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (3.3.)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_a} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.4.)$$

kur, q_e – adsorbētais daudzums, mg/g; C_e – adsorbāta līdzsvara masas koncentrācija, mg/L; q_m un K ir Lengmīra konstantes, kas saistītas ar adsorbcijas kapacitāti un adsorbcijas enerģiju attiecīgi (Anirudhan and Unnithan 2007, Kuriakose *et al.* 2004).

Lai gūtu pilnīgāku priekšstatu par sorbcijas mehānismu, tiek izmantoti dažādi sorbcijas parametri. Piemēram, adsorbcijas intensitāte jeb bez mērvienību līdzsvara parametrs (R_L), kas saistīts ar Lengmīra vienādojumu, izteikts 3.5. vienādojumā.

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_0}, \text{ kur} \quad (3.5.)$$

C_0 – sākotnējā koncentrācija, mg/L; K – Lengmīra konstante.

Visiem pētītajiem sorbentiem, sorbējot dažādas metaloīdu formas, līdzsvara parametru (R_L) vērtības variē no 0,004 līdz 0,79. Atkarībā no R_L vērtības var gūt jaunu informāciju par sorbcijas procesa norisi:

$0 < R_L < 1$ sorbcijas process vērtējams kā izdevīgs;

$R_L > 1$ sorbcijas process vērtējams kā neizdevīgs;

$R_L = 1$ lineāra sorbcija;

$R_L = 0$ sorbcijas process ir apgriezenisks (Xi *et al.* 2011).

Lai gan sorbentu sorbcijas spējas ir atšķirīgas, visos gadījumos aprēķinātās R_L vērtības ir robežās starp 0 un 1, tādējādi norādot uz labvēlīgiem sorbcijas procesa apstākļiem.

Viens no biežāk izmantotajiem teorētiskajiem sorbcijas modeļiem ir Freindliha modelis (3.6. vienādojums).

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}}, \text{ kur} \quad (3.6.)$$

k un n ir Freindliha konstantes, kas atbilst adsorbcijas kapacitātei un adsorbcijas intensitātei attiecīgi. Freindliha modeļa pamatā ir pieņēmums, ka sorbcijas virsma ir heterogēna un sorbcijas centriem ir atšķirīga enerģija. Eksperimentāli iegūtos datus lineārā formā var iegūt, izmantojot lineāro Freindliha vienādojuma formu (3.7. vienādojums).

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad (3.7.)$$

Visu sorbcijas eksperimentu rezultātā iegūto datu atbilstība tika pārbaudīta, izmantojot gan Lengmīra, gan Freindliha teorētiskos izotermu modeļus. Atbilstība modelim tika noteikta, salīdzinot determinācijas koeficienta (R^2) skaitliskās vērtības.

Lai gan iegūtie dati labāk atbilst Lengmīra teorētiskajam sorbcijas izotermu modelim, aprēķinātās determinācijas koeficienta vērtības vairumā gadījumu ir tuvas (salīdzinot lineārās Lengmīra un Freindliha izotermas) – sorbcijas datus samērā labi spēj aprakstīt abi teorētiskie izotermu modeļi. Līdz ar to nevar apgalvot, ka dominējošais ir tikai viens modelis.

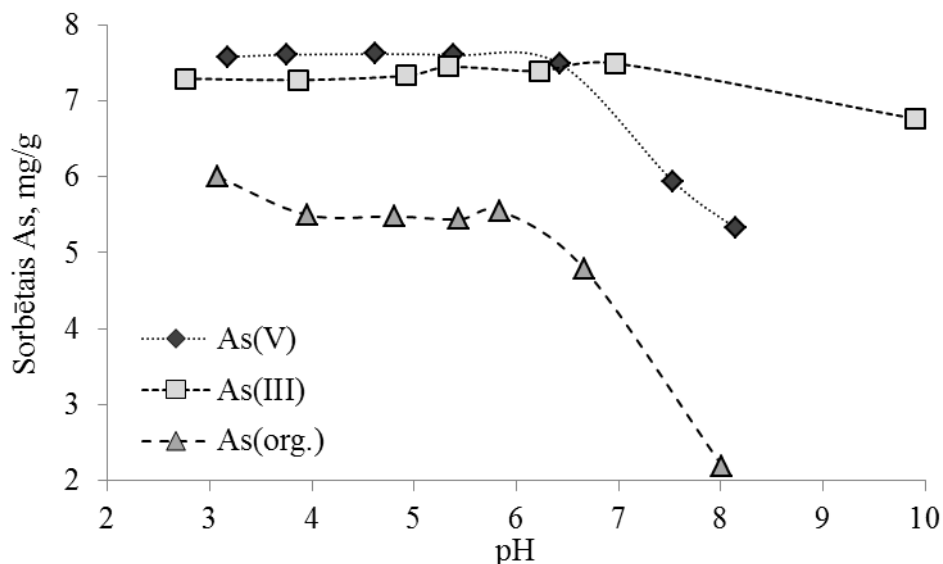
Pētītie sorbenti nav homogēni, tādēļ tiem, iespējams ir vairāki sorbcijas centri. Pēc 2.5. vienādojuma, veicot optimizāciju, iegūst Lengmīra modeļa konstantes q_{m1} , q_{m2} un k_1 , k_2 , kas attiecīgi nosaka katra sorbcijas centra sorbcijas kapacitāti un sorbcijas enerģiju.

Ar Fe savienojumiem modificētu materiālu sorbciju var skaidrot ar metaloīds-O-Fe saišu veidošanos, ko raksturo q_{m1} un k_1 vērtības. Salīdzinot visus metaloīdus, vislielākā sorbcijas enerģijas (k_1) vērtība raksturīga ar Fe savienojumiem modificētu skaidu sorbentam, sorbējot Te(VI). Fe-modificētai kūdrai (Gāgu), kā arī Fe-modificētām skaidām, sorbējot As(III), teorētiski ir iespējama ļoti augsta sorbcijas kapacitāte (q_{m1}), tomēr to sorbcijas enerģija, ir niecīga. Liela nozīme ir arī otram sorbcijas centram, ko raksturo konstantes q_{m2} un k_2 . Var pieņemt, ka otrais sorbcijas centrs ir sorbenta matrica. Piemēram, Sb(V) gadījumā antimona sorbcija relatīvi labi notiek arī uz neapstrādāta kūdras sorbenta. Kopumā sorbciju uz Fe-modificētiem biomateriāliem nosaka metaloīds-O-Fe saišu veidošanās un iespējamie sorbcijas centri izmantotajā matricā.

3.3. Sorbciju ietekmējošo faktoru izpēte

3.3.1. pH ietekme uz metaloīdu sorbciju uz pētījumā izmantotajiem sorbentiem

Šķīduma pH ir viens no nozīmīgākajiem faktoriem, kas ietekmē metaloīdu sorbciju. Tas ietekmē gan metaloīdu ķīmisko formu šķīdumā, gan arī sorbenta virsmas īpašības. pH intervāls (3–9) tika izvēlēts atbilstoši apkārtējā vidē un neattīrītos notekūdeņos sastopamajām pH vērtībām. pH intervālā no 3 līdz 9 dominējošā As(III) forma ir neitrāla (H_3AsO_3), savukārt As(V) dominējošās formas ir negatīvi lādētas. As(V) stabilākās formas vidē ir H_3AsO_4 (pH 0–2), $H_2AsO_4^-$ (pH 2–7), $HAsO_4^{2-}$ (pH 7–12) un AsO_4^{3-} (pH 12–14) (Mohan and Pittman 2007, Nemade *et al.* 2009).



3.7. att. As sorbcija atkarībā no pH, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), As sākuma koncentrācija 100 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāte maksimālo vērtību sasniedz skābā vidē (pH 3–6,5), sorbējot As ar oksidēšanās pakāpi +5 (As(V) un organiskā arsēna forma). Fe-modificēta kūdra spēj sorbēt vairāk kā 98 % As, kura sākotnējā koncentrācija ir 100 mg/L, pH intervālā no 3,2 līdz 6,4 savukārt pH vērtībai palielinoties līdz 8,14 sorbēti tiek 70 %. Fe-modificēta kūdra var tikt efektīvi izmantota As(III) sorbcijai plašā pH intervālā. Tā saista vairāk kā 95 % As(III), pH intervālā no 2,76 līdz 6,96 un sorbcijas spējas samazinās līdz 88 %, pH vērtībai sasniedzot 9,9 (As sākuma koncentrācija 100 mg/L).

Līdzīga tendence As saistīšanai atkarībā no pH novērota arī citiem pētītajiem sorbentiem. Visiem pētītajiem Fe-modificētajiem biomateriāliem maksimālās sorbcijas spējas ir skābā vidē pH 3–6, kad dominējošā As(V) forma ir negatīvi lādētā H_2AsO_4^- . Iegūto datu skaidrošanai var pieņemt, ka As(V) sorbcija uz Fe-modificētiem biomateriālu sorbentiem ir atkarīga no elementa jonu formas un sorbenta lādētajām virsmas grupām. Citu autoru veiktajos pētījumos (Dupont *et al.* 2007, Payne and Abdel-Fattah 2005) pausts uzskats, ka sorbcijas process iespējams notiek mijiedarbojoties pozitīvi lādētām FeOH_2^+ virsmas grupām un negatīvi lādētiem arsenātioniem, kā rezultātā veidojas virsmas kompleksais savienojums.

Sorbenta virsmas lādiņš ir viens no nozīmīgākajiem parametriem, kas var raksturot protonēšanos un deprotonēšanos un dot nozīmīgu informāciju par sorbcijas procesa mehānismu. Kā jau iepriekš minēts nulles lādiņa punkts (pH_{zpc}) ir viens no parametriem, kas var raksturot sorbenta virsmas ķīmiskās īpašības. Pie pH, kas ir virs nulles lādiņa punkta, sorbenta virsma ir negatīvi lādēta, savukārt pie $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ sorbenta virsma ir pozitīvi lādēta (Al-Degs *et al.* 2007). Nulles punkta lādiņa vērtības pētītajiem sorbentiem attēlotas 3.1. tabulā, tās variē no 3,2 līdz 7,0. Piemēram, Fe-modificētai kūdrai $\text{pH}_{\text{zpc}} = 4,7$, tātad pH intervālā 3–4,7 Fe-modificētas kūdras sorbentam ir pozitīvs lādiņš, savukārt pH intervālā 4,7–10 – negatīvs lādiņš. Pie pH 3–4,7 Fe-modificētas kūdras sorbentam ir pozitīvs lādiņš, šķīdumā dominējošā forma ir negatīvi lādētā – H_2AsO_4^- un sorbcijas kapacitāte sasniedz maksimālo vērtību, pH vērtībai palielinoties, sorbenta virsma iegūst negatīvu lādiņu, kā rezultātā sorbenta sorbcijas spējas mazinās. Kā vēl viens iemesls, kas nosaka zemākas sorbcijas spējas bāziskā vidē minama arsenātionu un hidroksīdjonu konkurence par sorbcijas vietām. Analogs skaidrojums pH ietekmei uz sorbentu sorbcijas spējām atbilst arī pārējiem pētītajiem sorbentiem.

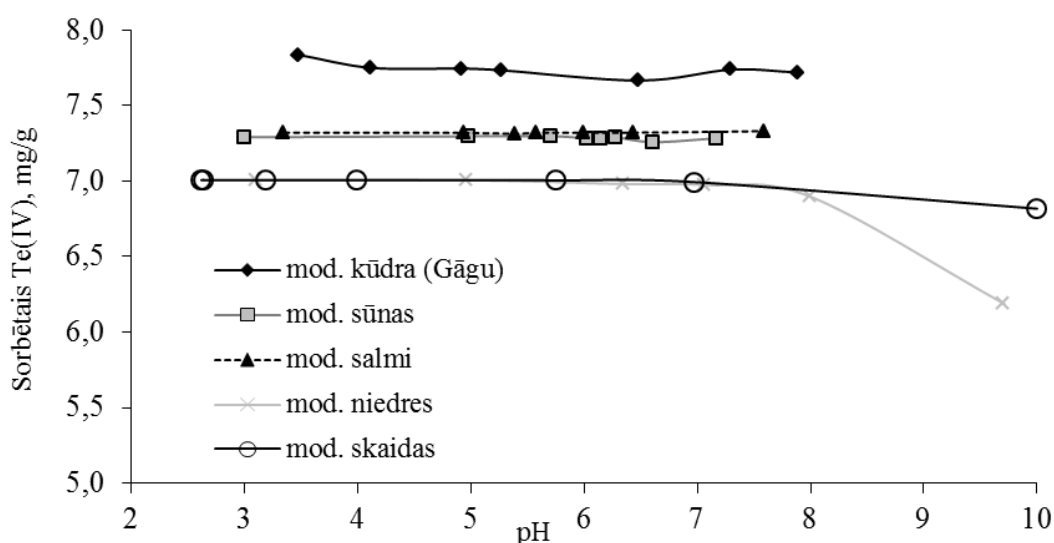
Jāpiebilst, ka, lai gan nulles lādiņa punkts (pH_{zpc}) ir nozīmīgs parametrs, tas ne vienmēr spēj izskaidrot pH ietekmi uz sorbcijas kapacitāti. Galvenais iemesls tam ir dabas materiālu nehomogenitāte, kā arī daudzi citi faktori spēj ietekmēt sorbcijas kapacitāti, piemēram, daļiņu izmērs un dominējošās sorbenta funkcionālās grupas.

As(III) pētītajā pH intervālā atrodas neitrālā formā, tātad tā mijiedarbības pamatā ar Fe-modificētiem sorbentiem nav elektrostātiskā mijiedarbība kā tas ir As(V) gadījumā. Sorbciju

visticamāk nosaka sorbenta īpašības, kā arī iespējama As(III) daļēja oksidēšana par As(V). Iegūtie rezultāti ir saskaņā ar citu autoru rezultātiem līdzīgos pētījumos (Partey *et al.* 2008).

Atkarībā no šķīduma pH vērtības Sb(III) var atrasties $[SbO]^{+}$ un $[Sb(OH)_2]^{+}$ formā pie $pH < 3$, $Sb(OH)_3$ un $HSbO_2$ formā pH intervālā 3–10 un $[SbO_2]^{-}$ formā pie $pH > 10$ (Uluozlu *et al.* 2010). Savukārt Sb(V) dominējošā forma pH intervālā 2–11 ir $Sb(OH)_6^{-}$ (Sun 2011, Xi *et al.* 2011). Augstākā sorbcijas kapacitāte, sorbējot Sb(III), visiem pētītajiem sorbentiem novērojama pH intervālā 6–9, kur dominējošā ir neitrālā Sb(III) forma. Iegūtie rezultāti ir saskaņā ar citu autoru pētījumiem (Biswas *et al.* 2009, Buschmann and Sigg 2004, Sari *et al.* 2010). Sb(III) un Fe-modificētu sorbentu mijiedarbības mehānismi var ietvert ligandu apmaiņu, kā arī lādētu kompleksu savienojumu veidošanos.

Līdzīgi kā As(V) gadījumā arī, sorbējot Sb(V), maksimālā sorbcijas kapacitāte tiek sasniegta skābā vidē. Optimālākais pH intervāls Sb(V) saistīšanai ir pH 2–5,5 (3.25. att.). Šajā pH intervālā dominējošā antimona forma ir negatīvi lādēta ($Sb(OH)_6^{-}$), savukārt sorbentu virsma ir pozitīvi lādēta un sorbcijas kapacitāte sasniedz maksimālo vērtību. pH vērtībai palielinoties, sorbenta virsma iegūst negatīvu lādiņu, kā arī bāziskā vidē iespējama konkurence ar hidroksiljoniem.



3.8. att. Te(IV) sorbcija atkarībā no šķīduma pH, Te(IV) sākuma koncentrācija 100 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Pastāv uzskats, ka $H_5TeO_6^{-}$ ir dominējošā Te(VI) forma ūdeņos pH intervālā 7,5–11 un H_6TeO_6 dominē, ja $pH < 7,7$ (Hein *et al.* 2003, Schweitzer and Pesterfield 2010). Pie zemām pH vērtībām ($pH < 2$) Te(IV) var atrasties $H_3TeO_3^{+}$ ($Te(OH)_3^{+}$) formā. Bāziskā vidē dominējošās formas ir H_2TeO_3 ($Te(OH)_4$) un $HTeO_3^{-}$ ($TeO(OH)_3^{-}$). pH intervālā 10–12 dominē TeO_3^{2-} (Zhang *et al.* 2010).

Atšķirībā no pārējiem metaloīdiem telūra formu sorbcija uz pētītajiem sorbentiem ir mazāk atkarīga no šķīduma pH. Te(IV) sorbcija uz Fe-modificētiem biomateriāliem ir praktiski nemainīga visā pH intervālā (3.8. att.), izņemums ir Fe-modificētas skaidas un Fe-modificētas niedres, kam sorbcija samazinās pie pH 10. Fe-modificēta kūdra spēj sorbēt vairāk kā 98 % telūra visā pētītajā pH intervālā, un pārējie sorbenti spēj saistīt ~ 99 % Te(IV), izņemot Fe-modificētas skaidas un Fe-modificētas niedres pie pH 10.

Fe-modificēta kūdra spēj sorbēt vairāk kā 95 % Te(VI), savukārt Fe-modificētas sūnas spēj sorbēt vairāk kā 98 % Te(VI) visā pētītajā pH intervālā. pH būtiskāk ietekmē Fe-modificētu niedru, Fe-modificētu skaidu un Fe-modificētu salmu sorbciju, šo materiālu sorbcijas spējas palielinās, pieaugot šķīduma pH vērtībai. Piemēram, Fe-modificētas skaidas spēj saistīt 57 % Te(VI) pie pH 3,3 un sorbcijas spējas palielinās līdz 90 %, pH vērtībai palielinoties līdz 98 % pie pH 7,4.

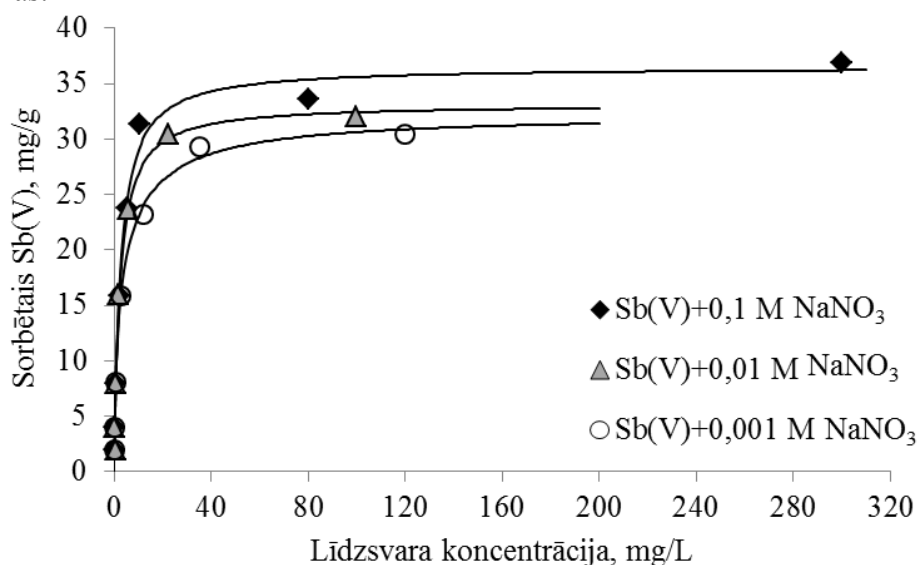
Kopumā secināms, ka pētīto sorbentu sorbcijas spējas, sorbējot As(V) un Sb savienojumus, ir būtiski atkarīgas no šķīduma pH vērtības, taču, sorbējot As(III) un Te savienojumus, sorbentiem

raksturīga mazāka atkarība no šķīduma pH. As(V) un Sb(V) saistīšanās pamatā uz Fe-modificētiem sorbentiem, iespējams, ir elektrostatiskā mijiedarbība. As(III), Sb(III) un Te formu sorbciju nosaka ligandu apmaiņa, skābekļa saišu veidošanās un saistīšanās ar dzelzs savienojumiem.

3.3.2. Jonu spēka ietekme uz metaloīdu sorbciju uz Fe-modificētas kūdras sorbenta

Sorbcijas eksperimentu rezultāti, kas iegūti pētot metaloīdu savienojumu sorbciju atkarībā no šķīduma jonu spēka var sniegt nozīmīgu informāciju par sorbcijas mehānismu, piemēram, ļauj spriest par iekšējās vai ārējās sfēras komplekso savienojumu veidošanos.

Jonu spēka ietekme tika noteikta, kā elektrolītu izmantojot nātrija nitrātu (0,001 mol/L, 0,01 mol/L un 0,1 mol/L), sorbents – Fe-modificēta kūdra. Palielinoties nātrija nitrāta koncentrācijai no 0,001 mol/L līdz 0,1 mol/L, samazinās Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāte, sorbējot As(III), savukārt palielinās sorbenta sorbcijas kapacitāte, sorbējot As(V), Sb(III) un Sb(V) (3.9. att.), kā arī abas telūra formas.



3.9. att. Sb(V) sorbcija atkarībā no šķīduma jonu spēka, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), Sb(V) sākuma koncentrācija 25–800 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Ārējās sfēras kompleksus veidojošo anjonu sorbcija tiek traucēta citu anjonu, piemēram, nitrāciju, klātbūtnē, kam raksturīgas vājas sorbcijas spējas. Iemesls tam ir pētāmo jonu un vāji sorbējošo jonu konkurence par ārējās sfēras komplekso savienojumu veidošanu elektrostatisko spēku ietekmē (Mahmood *et al.* 2012).

Saistīto anjonu daudzumu, kas sorbējoties, veido iekšējās sfēras kompleksos savienojumus, jonu spēks spēj mazākā mērā ietekmēt vai arī šādiem anjoniem raksturīga sorbcijas kapacitātes palielināšanās, pieaugot jonu spēkam (Mahmood *et al.* 2012). Iegūtie rezultāti liecina par iekšējās sfēras komplekso savienojumu veidošanos uz agregātstāvokļu šķīdri-ciets robežvirsmas Fe-modificētai kūdrai, sorbējot As(V), Sb(III), Sb(V), Te(IV) un Te(VI), jo visos minētajos gadījumos sorbcija palielinās, palielinoties jonu spēka ietekmei.

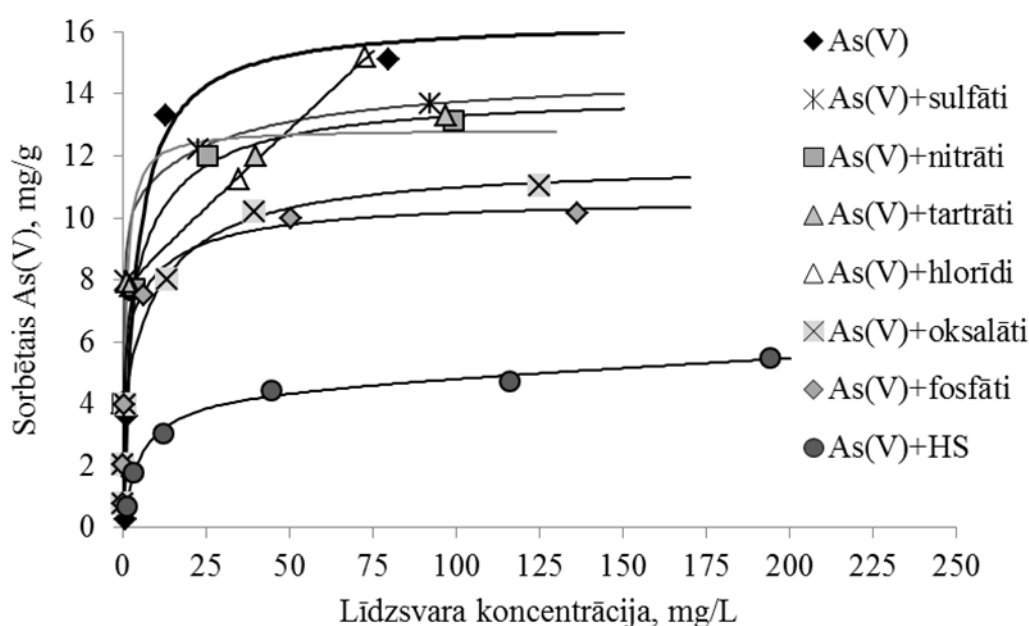
Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāte, sorbējot As(III) samazinās, palielinoties jonu spēkam. Iespējamais iemesls ir ārējās sfēras komplekso savienojumu jeb jonu pāra virsmas komplekso savienojumu veidošanās, jo pievienotā elektrolīta joni var konkurēt ar sorbētajiem metāla joniem par ārējās sfēras sorbcijas vietām un tādējādi negatīvi ietekmēt As(III) sorbciju. Otrs iemesls: iespējams, ka nozīmīgs faktors ir elektrostatiskā mijiedarbība, jo kā norāda Sari *et al.* (2010) liela jonu spēka ietekmē iegūtie rezultāti – palielināts NaNO₃ daudzums kavē Sb(III) jonu piekļuvi sorbenta virsmai un līdz ar to samazina sorbcijas ātrumu – difūzijas procesu kontrole (Sari *et al.* 2010). Pēc analogijas šāds mehānisms iespējams arī As(III) gadījumā.

3.3.3. Traucējošo jonu ietekme uz metaloīdu sorbciju uz Fe-modificētas kūdras sorbenta

Fe-modificētai kūdrai ir augstākā sorbcijas kapacitāte, salīdzinot ar pārējiem pētījumā izmantotajiem Fe-modificētiem biomateriālu sorbentiem, tādēļ Fe-modificētas kūdras sorbents tika izvēlēts, lai pārbaudītu tā sorbcijas spējas dažādu citu jonu, kā arī humīnskābes klātbūtnē. Šāda veida eksperiments sniedz informāciju par attiecīgā sorbenta izmantošanas potenciālu – vai to iespējams izmantot dabiskā vidē ūdeņu attīrīšanai vai arī kompleksa sastāva ūdeņu attīrīšanai.

Iegūtie rezultāti liecina, ka sulfātiem, nitrātiem, hlorīdiem un tartrātioniem ir niecīga ietekme uz As(V) sorbcijas procesu (3.10. att.). Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāte, sorbējot As(V), ir 15,11 mg/g, savukārt sulfātjonu (25 mg/L) klātbūtnē tā ir 13,67 mg/g, nitrātu (25 mg/L), hlorīdu (25 mg/L) un tartrātu jonu (25 mg/L) klātbūtnē attiecīgi – 13,12 mg/g, 15,01 mg/g un 13,3 mg/g. Pētījumā iegūtie rezultāti ir saskaņā ar citu autoru (Zhang *et al.* 2003) veiktajiem pētījumiem uz Ce-Fe sorbenta arī uz kura As(V) sorbciju praktiski neietekmē hlorīdu, nitrātu, sulfātu klātbūtne. Turpretī oksalātu, fosfātu un humīnskābju klātbūtne ievērojami samazina saistīto As(V) daudzumu. Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāte samazinās līdz 11,04 mg/g oksalātu (25 mg/L) klātbūtnē un 10,14 mg/g fosfātu klātbūtnē (25 mg/L). Tomēr visvairāk tā samazinās humīnskābju (12,5 mg/L) klātbūtnē – sasniedzot tikai 5,50 mg/g.

Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitātes samazināšanās fosfātjonu klātbūtnē skaidrojama ar arsenātionu un fosfātjonu konkurenci par sorbcijas vietām uz sorbenta. Iemesls tam var būt saistīts ar to, ka abas skābes (arsēnskābe un fosforskābe) ir trīs protonu skābes ar līdzīgu jona struktūru un īpašībām.

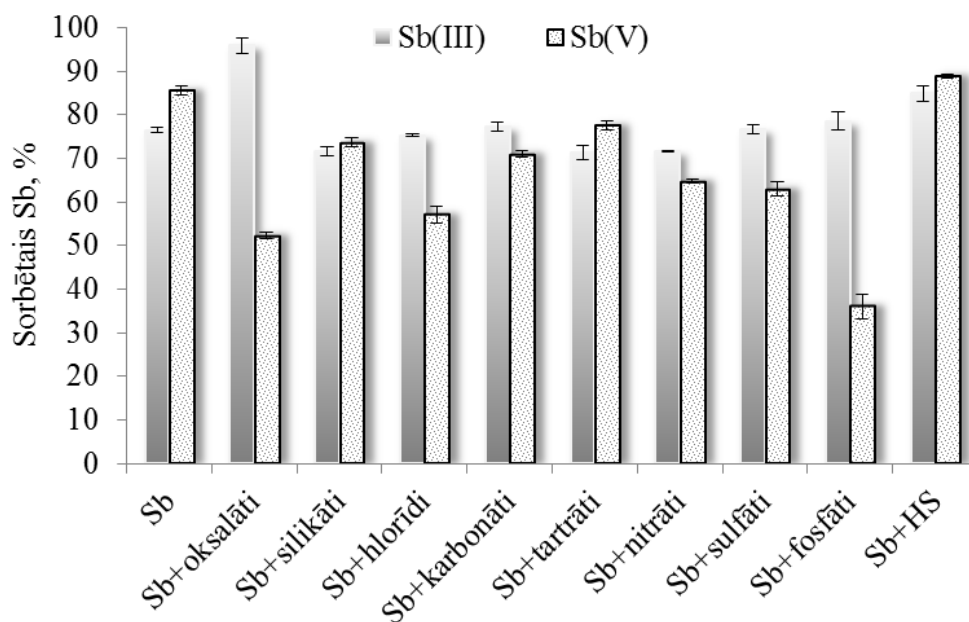


3.10. att. As(V) sorbcija atkarībā no traucējošo jonu ietekmes, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), As(V) sākuma koncentrācija 5–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Saistītā As(V) daudzuma samazināšanās humīnskābes klātbūtnē arī var tikt skaidrota ar konkurenci par sorbcijas vietām. Līdz ar to secināms, ka Fe-modificētas kūdras sorbents ir mazāk efektīvs ūdeņos ar augstu humusvielu saturu. Humusvielu klātbūtne iespējams ir viens no galvenajiem iemesliem, kas ietekmē sorbentu sorbcijas spēju samazināšanos, salīdzinot laboratorijas un lauka apstākļos iegūtos datus. Šādi novērojumi veikti Mongolijā, izmantojot pētījumos krāna ūdeni un gruntsūdeņus (Zhang *et al.* 2003). Lai novērstu humīnskābju negatīvo ietekmi uz sorbcijas procesu, nepieciešami turpmākie eksperimenti, kas saistīti ar sorbentu optimizāciju, jaunu sorbentu radīšanu, kas efektīvi spētu sorbēt gan arsēnu, gan humīnskābes (Giasuddin *et al.* 2007).

Līdzīgi kā sorbējot As(V) arī saistīto Sb(V) daudzumu nedaudz samazina tartrātu, karbonātu un silikātu klātbūtne, taču būtiski sorbcijas spējas tiek samazinātas oksalātu un fosfātjonu klātbūtnē (3.11. att.). Atšķirībā no As(V), Sb(V) sorbējoties uz Fe-modificētas kūdras humīnskābju (12,5 mg/L)

klātbūtnē, palielinās saistītais Sb(V) daudzums. Šie rezultāti iespējams skaidrojami ar Sb-HS komplekso savienojumu veidošanos, iespējama arī Sb sorbcija uz humīnskābēm, kas piesaistītas pie Fe-modificētas kūdras sorbenta.



3.11. att. Antimona sorbcija atkarībā no traucējošo jonu ietekmes, Sb(III) sākuma koncentrācija – 530 mg/L, Sb(V) sākuma koncentrācija – 590 mg/L sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Sorbējot Sb(III), Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāti praktiski nesamazina citu jonu klātbūtne. Oksalātu (25 mg/L), karbonātu (25 mg/L), sulfātu (25 mg/L), fosfātu (25 mg/L) un humīnskābju (12,5 mg/L) klātbūtnē saistītais Sb(III) daudzums palielinās par 2–9 %. Citu autoru veiktie pētījumi liecina par iespējamu Sb(III) oksidēšanos par Sb(V) humusvielu klātbūtnē, kā arī oksidēšanos veicina amorfo Fe un Mn oksohidroksīdu klātbūtne (Buschmann and Sigg 2004, Sh *et al.* 2012).

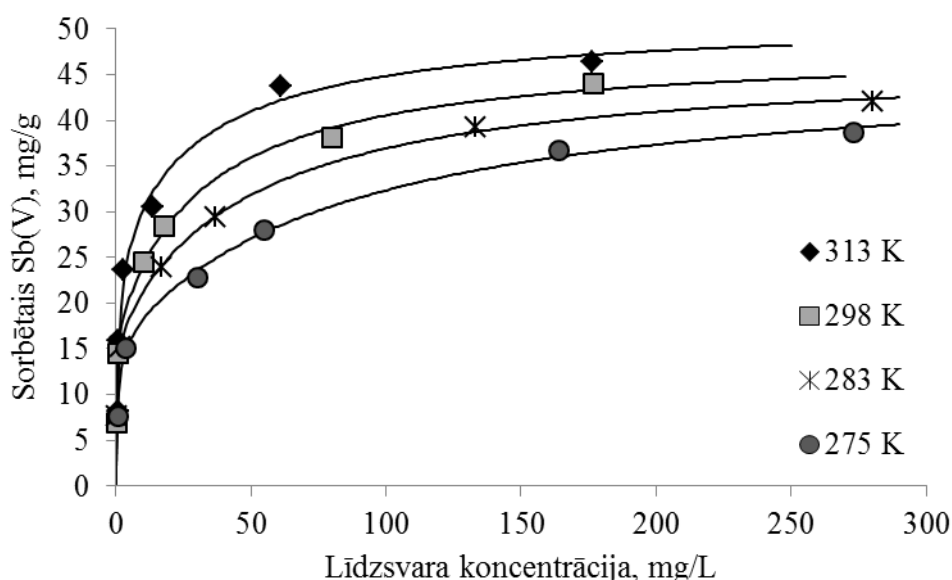
Fe-modificēta kūdra spēj saistīt 99 % Te(IV) (Te sākuma koncentrācija 382 mg/L), augstākas sorbcijas spējas novērojamas nitrātu (25 mg/L) un sulfātu (25 mg/L) klātbūtnē, kad sorbētais daudzums sasniedz 99 %, nedaudz tas samazinās hlorīdu (25 mg/L), fosfātu (25 mg/L) un karbonātu (25 mg/L) klātbūtnē - attiecīgi tiek sorbēti 98 %, 81% un 80 % Te(IV). Tartrātu (25 mg/L), silikātu (25 mg/L) un oksalātu (25 mg/L) klātbūtnē Te(IV) sorbcija samazinās, taču tā nav zemāka par 72 %. Visbūtiskāk Te(IV) saistīto daudzumu ietekmē humīnskābes (12,5 mg/L) klātbūtne, kad sorbēti tiek tikai 17 % Te(IV). Arī šajā gadījumā iespējama telūra un humīnskābes konkurence par sorbcijas vietām.

Fe-modificēta kūdra saista 55 % Te(VI) (Te sākuma koncentrācija 390 mg/L), sorbenta sorbcijas spējas palielinās nitrātu (62 %), hlorīdu (58 %) un humīnskābes (82 %) klātbūtnē. Sorbenta sorbcijas spējas nedaudz samazinās karbonātu (49%), sulfātu (50 %) un silikātu (45 %) klātbūtnē, taču būtiskāk to ietekmē tartrāti (41 %), oksalāti (39 %) un fosfāti (36 %).

Citu jonu, kā arī humīnskābju klātbūtnē ietekmē metaloīdu sorbciju uz Fe-modificētas kūdras sorbenta. Vismazāko ietekmi rada nitrātjoni, sulfātjoni, karbonātjoni un tartrāti, savukārt sorbcijas spējas var tikt pazeminātas fosfātjonu un humīnskābju klātbūtnē. Jāpiemin, ka humīnskābju klātbūtnē būtiski negatīvi ietekmē As(V) un Te(IV) sorbciju, tātad Fe-modificēta kūdra nav piemērota ūdeņu attīrīšanai no šiem metaloīdiem ūdenstilpnēs ar augstu humusvielu saturu, taču spēj veiksmīgi saistīt gan Sb(III), gan Sb(V).

3.3.4. Temperatūras ietekme uz metaloīdu sorbciju uz Fe-modificētas kūdras sorbenta

Temperatūra ir viens no faktoriem, kas ietekmē sorbcijas kapacitāti. Temperatūras ietekme uz metaloīdu sorbcijas procesu pētīta četrās dažādās temperatūrās: 275 K, 283 K, 298 K un 313 K. Temperatūras ietekmes eksperimentiem izvēlēts Fe-modificētas kūdras sorbents, jo tam ir augstākās sorbcijas spējas, sorbējot katru no pētītajām metaloīdu formām. Tās sorbcijas kapacitāte pieaug, palielinoties temperatūrai, sorbējot gan arsēnu, gan antimonu (3.12. att.), gan telūru. Ir vairāki faktori, kas var ietekmēt sorbcijas palielināšanos, paaugstinoties temperatūrai. Piemēram, palielinoties temperatūrai, adsorbāta molekulu difūzijas ātrums palielinās. Temperatūras paaugstināšanās arī var izsaukt sorbenta poru izmēra izmaiņas, kā arī palielināt sorbcijas vietu skaitu. Augstās temperatūrās iespējama dažu iekšējo saišu pārraušana, kas atrodas pie sorbenta daļiņu ārējām sienām, tādējādi palielinot sorbcijas vietu skaitu (Partey *et al.* 2008). Pastāv arī uzskats, ka sorbcijas palielināšanās, paaugstinoties temperatūrai, var norādīt uz hemosorbciju (Xi *et al.* 2010).



3.12. att. Sb(V) sorbcija atkarībā no šķīduma temperatūras, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), Sb(V) sākuma koncentrācija 100–800 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h

Iegūtās sorbcijas izoterms atbilst Lengmīra modelim. Izmantojot sorbcijas izoterms, tika noteiktas Lengmīra konstantes (K un q_m). Konstanšu noteikšanai izmantoja lineāro Lengmīra vienādojumu, attēlojot C_e/Q_e attiecību pret C_e , kur Q_e – adsorbētais arsēna daudzums mg/g un C_e – līdzsvara masas koncentrācija, mg/L. Lai atvieglotu tālākos aprēķinus, masas koncentrācijas pārrēķinātas uz molārajām koncentrācijām. Iegūtos lielumus izmanto termodinamisko parametru – brīvās Gibbsa enerģijas (ΔG°), standartentropijas (ΔS°) un standartentalpijas (ΔH°) aprēķināšanai.

Sorbcijas procesa termodinamiskais raksturojums izmantojams sorbentu sorbcijas kapacitātes noteikšanai, kā arī palīdz veidot izpratni par sorbcijas mehānismu. Sorbcijas rakstura izpēte izmantojama sorbcijas procesa optimizēšanai.

Termodinamisko parametru aprēķināšanai izmanto vienādojumus 3.8., 3.9. un 3.10.

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K, \quad (3.8.)$$

$$\ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (3.9.)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ, \quad (3.10.)$$

kur ΔG° – brīvā Gibbsa enerģija, kJ/mol; ΔS° – standartentropija, J/mol K; ΔH° – standartentalpija, kJ/mol; R – universālā gāzu konstante, 8,314 J/mol·K; T – temperatūra, K; K – Lengmīra izoterms konstante L/mol (Ho and Ofomaja 2005, Horsfall and Spiff 2005, Partey *et al.* 2008,).

Aprēķinātās termodinamisko parametru vērtības, Fe-modificētai kūdrai (Gāgu), sorbējot metaloīdus, apkopotas 3.3. un 3.4. tabulā.

3.3. tabula

Aprēķinātās Lengmīra konstantes (K) un brīvās Gibbsa enerģijas (ΔG°) vērtības

T (K)	K (L/mol)					
	As(III)	As(V)	Sb(III)	Sb(V)	Te(IV)	Te(VI)
275	7692	8997	16552	10000	–	23000
283	7692	–	17960	14150	25000	15600
298	11111	12762	18105	20769	50000	35500
313	12500	13247	18075	32125	80000	57800

T (K)	ΔG° (kJ/mol)					
	As(III)	As(V)	Sb(III)	Sb(V)	Te(IV)	Te(VI)
275	–20,5	–20,8	–22,2	–21,1	–	–22,9
283	–21,9	–	–23,0	–22,5	–23,8	–22,7
298	–22,2	–23,4	–24,3	–24,6	–26,8	–25,9
313	–24,5	–24,7	–25,5	–27,0	–29,4	–28,5

3.4. tabula

Aprēķinātās standartentalpijas (ΔH°) un standartentropijas (ΔS°) vērtības

	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
As(V)	7,5	103
As(III)	9,1	107
Sb(V)	21,9	156
Sb(III)	1,3	86
Te(VI)	32,2	195
Te(IV)	28,6	185

Gibsa brīvās enerģijas maiņa ir fundamentāls spontanitātes kritērijs (Ho and Ofomaja 2005). Aprēķinātās Gibbsa brīvās enerģijas vērtības ir negatīvas, visos metaloīdu sorbcijas gadījumos, tas nozīmē, ka sorbcijas process pie dotās temperatūras notiek spontāni un sorbcijas spēki ir pietiekami spēcīgi, lai pārvarētu potenciāla barjeru. Sorbcijas kapacitātes palielināšanās, pieaugot temperatūrai, var norādīt arī uz to, ka dominējošais process ir hemosorbcija. Visu metaloīdu sorbcijas eksperimentu rezultātā novērota tendence, ka, palielinoties temperatūrai, Gibbsa enerģijas vērtības samazinās. Tas liecina par efektīvāku sorbciju augstākās temperatūrās.

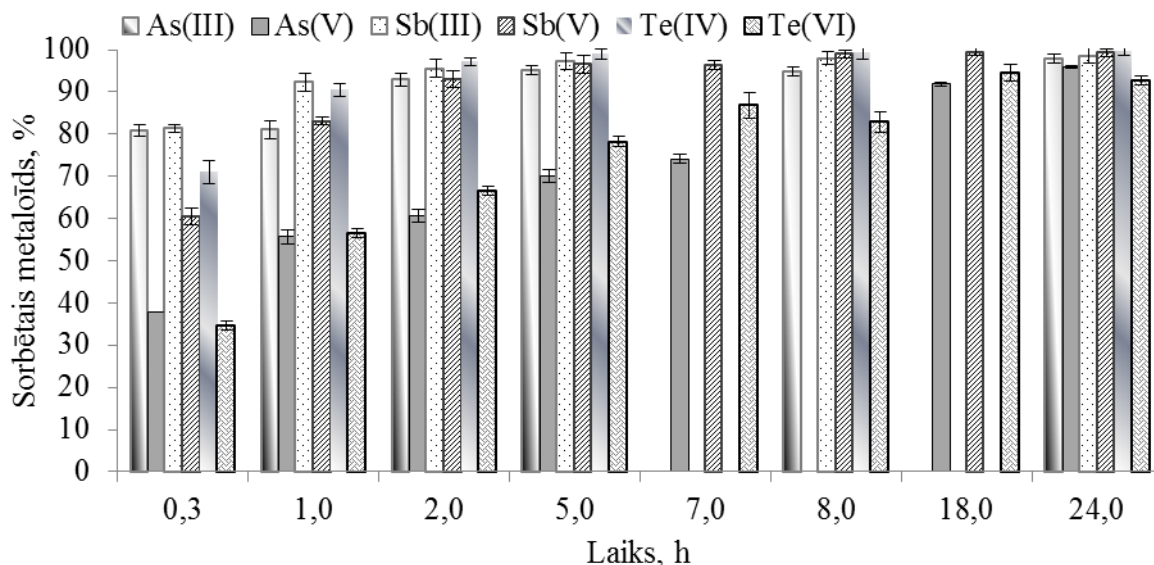
Aprēķinātās standartentalpijas un standartentropijas vērtības apkopotas 3.4. tabulā. Fe-modificētai kūdrai, sorbējot As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Te(IV) un Te(VI), aprēķinātās standartentalpijas vērtības ir pozitīvas, kas norāda, ka process ir endotermisks. Augstākās standartentalpijas, kā arī standartentropijas vērtības ir Fe-modificētai kūdrai, sorbējot telūra savienojumus.

Standartentropijas vērtības pētītajiem metaloīdiem variē no 86 līdz 195 J/mol K. Pozitīvas entropijas maiņas vērtības norāda uz sorbenta tieksmi saistīt sorbāta jonus, kā arī norāda uz sorbāta un sorbenta strukturālām izmaiņām. Pozitīvas entropijas vērtības norāda arī uz nesakārtotības palielināšanos cietās fāzes/šķīduma mijiedarbībā sorbcijas procesa laikā (Sanjay *et al.* 2000).

3.3.5. Metaloīdu sorbcijas kinētikas pētījumi

Pētot sorbcijas procesu atkarībā no laika, iespējams iegūt priekšstatu par sorbenta un sorbāta izmaiņām līdz tiek sasniegts līdzsvara stāvoklis. Sorbcijas kinētikas pētījumi sniedz arī informāciju par sorbcijas procesa mehānismu, kā arī apraksta metaloīda saistīšanas ātrumu. Būtiski ir paredzēt ātrumu, kāds nepieciešams metaloīda saistīšanai no ūdens, lai izveidotu atbilstošu ūdeņu attīrīšanas sistēmu.

Pēc 1 h visu sorbēto metaloīdu daudzums pārsniedz 55 %. Sorbētais As(III) daudzums pārsniedz 90 % pēc 2 h, savukārt sorbētais As(V) pārsniedz 90 % pēc 15 h, vairāk kā 90 % Sb(III) un Te(IV) tiek saistīti pēc 1 h, bet 90 % Sb(V) iespējams sorbēt 2 h laikā.



3.13. att. Metalloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras (Gāgu) atkarībā no laika, As un Te sākuma koncentrācija 100 mg/L, Sb – 200 mg/L, istabas temperatūrā

Salīdzinājumā ar citu autoru pētījumiem bija nepieciešamas 48 h, lai sasniegtu līdzsvaru, izmantojot kā sorbentu metālu hidroksīdu atliekas, kas ietvertas kalcija algināta pārslās, 1 h nepieciešama, izmantojot ferihidritu, 4 h nepieciešamas, lai sasniegtu līdzsvaru, sorbējot As(V) uz gētīta un amorfā dzelzs oksīda. Ilgāki laika periodi ir nepieciešami, izmantojot ar Fe(III) oksihidroksīdu impregnētas celulozes pārslas un Fe(III) impregnētu lignocelulozes substrātu – 10 h un 24 h attiecīgi (Escudero *et al.* 2009). Sb(III) un Sb(V) sorbcijas pētījumi, kā sorbentu izmantojot Fe oksīdus (piemēram, gētītu), kā arī mālus (bentonītu) parāda, ka sorbcijas process norit ātri, un virsmas kompleksu veidošanās visticamāk nav ātrumu limitējošā stadija. Xi *et al.*, kā arī citu autoru pētījumi norāda, ka 24 h ir pilnībā pietiekošs laiks, lai sasniegtu Sb(III) sorbcijas līdzsvaru (Xi *et al.* 2011, Xi *et al.* 2013). Līdzīga tendence novērojama arī izmantojot mālu minerālus, piemēram, kaolinītu, kam sorbējot Sb(V), reakcija sākuma stadijā noris strauji un reakcijas ātrums samazinās pēc 8 h (Xi *et al.* 2010). Savukārt Sb(III) sorbējoties uz ķērpjiem, sorbcijas kapacitāte sasniedz maksimālo vērtību pēc 30 min (Uluozlu *et al.* 2010).

Sorbcijas ātruma noteikšanai ir liela nozīme gan sorbenta praktiskās izmantošanas iespēju izpētē, gan sorbcijas procesa mehānisma izpētē. Sorbcijas procesa aprakstīšanai iespējams izmantot dažādus teorētiskos kinētikas modeļus. Lai raksturotu sorbcijas ātrumu visbiežāk tiek izmantoti Lagergrēna (angļu val. *Lagergren*) linearizētie pseido-pirmās (3.11. vienādojums) un pseido-otrās pakāpes (3.12. vienādojums) modeļi (Ho and McKay 1998, Uluozlu *et al.* 2010). Atbilstošais sorbcijas modelis noteikts, salīdzinot determinācijas koeficientus linearizētām pseido-pirmās un pseido-otrās pakāpes izotermām. Visos gadījumos eksperimentālie dati labāk atbilst pseido-otrās pakāpes kinētikas modelim un determinācijas koeficients ir lielāks par 0,995. Pseido-otrās pakāpes modeļa pamatā ir pieņēmums, ka ātrumu limitējošā stadija var būt hemosorbēcija, kas ietver dažādus spēkus, ieskaitot kopīgu elektronu pāra pastāvēšanu, veidojoties ķīmiskai mijiedarbībai starp sorbentu un sorbātu (Ho and McKay 1999).

Pseido-otrās pakāpes reakcijas ātrums var būt atkarīgs no sorbētā metaloīda daudzuma un no sorbētā metaloīda daudzuma līdzsvara stāvoklī. Pseido-otrās pakāpes reakcijas integrētās ātruma konstantes aprēķināšanas vienādojums ir 3.11.

$$q_t = \frac{t}{(1/kq_e^2) + (t/q_e)} \quad (3.11)$$

kur k – sorbcijas ātruma konstante, mg/g min; q_e – sorbētais metaloīda daudzums līdzsvara stāvoklī, mg/g; q_t – sorbētais metaloīda daudzums laikā t , mg/g.

Lagergrena pseido-otrās pakāpes vienādojuma lineāro formu (3.11. vienādojums), pārveidojot 3.12. vienādojumā, iespējams aprēķināt sākotnējo sorbcijas ātrumu – h .

$$\frac{q_t}{t} = \frac{h}{1 + kq_e t} \quad (3.12.)$$

$h = kq_e^2$, kur h raksturo sākotnējo sorbcijas ātrumu, kur $q_t/t \rightarrow 0$ (Ho and McKay 1998).

Grafiski, attēlojot t/q_t pret t , iegūst lineāru sakarību, kur taisnes slīpums atbilst $1/q_e$ un taisnes vienādojuma brīvais loceklis atbilst $1/kq_e^2$ (Ho and Ofomaja 2005). Sorbcijas kinētikas parametri attēloti 3.4. tabulā.

3.4. tabula.

Aprēķinātie kinētiskie parametri, Fe-modificētai kūdrai sorbējot metaloīdus (k – sorbcijas ātruma konstante, h – sākotnējais sorbcijas ātrums)

Metaloīds	Sorbēts, mg/g	k , g/mg min	h , mg/g min
As(III)	7,64	0,0130	0,7606
As(V)	7,94	0,00171	0,1081
Sb(III)	14,33	0,0153	3,1387
Sb(V)	14,84	0,0014	0,2504
Te(IV)	7,51	0,02584	1,4583
Te(VI)	6,59	0,00214	0,0931

Kinētikas eksperimenti atkarībā no temperatūras parāda, ka līdzsvara stāvoklī sorbētais metaloīda daudzums palielinās, palielinoties temperatūrai. Šāda tendence novērojama visiem pētītajiem metaloīdiem. Eksperimentāli iegūtie dati atbilst pseido-otrās pakāpes reakcijas vienādojumam, determinācijas koeficients nav zemāks par 0,996. Pseido-otrās pakāpes ātruma konstantes atkarība no temperatūras attēlota 3.14. vienādojumā (Arēnusa vienādojums). Izmantojot Arēnusa vienādojumu, iespējams noteikt sorbcijas aktivācijas enerģiju. Aktivācijas enerģija raksturo temperatūras atkarību no reakcijas ātruma, to definē arī kā enerģiju, kas jāpārvar sorbāta jonam vai molekulai, lai mijiedarbotos ar sorbenta virsmas funkcionālajām grupām. Aktivācijas enerģija ir minimālā enerģija, kas nepieciešama, lai sorbcijas process būtu termodinamiski iespējams (Saha and Chowdhury 2011).

$$k_2 = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.14.)$$

kur k_2 – pseido-otrās pakāpes ātruma konstante, g/mg min; k_0 – no temperatūras ietekmes neatkarīgs faktors, g/mg min; E_a – sorbcijas aktivācijas enerģija, kJ/mol; R – universālā gāzu konstante, 8,314 J/mol·K; T – temperatūra, K (Ho and Ofomaja 2005).

Aktivācijas enerģiju iespējams noteikt arī grafiski, atliekot pseido-otrās pakāpes konstantes naturālo logaritmu ($\ln k_2$) pret $1/T$, kā rezultātā iegūst lineāru sakarību, kur taisnes virziena koeficients atbilst $-E_a/R$, savukārt taisnes vienādojuma brīvais loceklis atbilst $\ln(k_0)$.

Aprēķinātās aktivācijas enerģijas, Fe-modificētai kūdrai sorbējot metaloīdus, apkopotas 3.5. tabulā.

Aktivācijas enerģijas vērtības E_a , Fe-modificētai kūdrai sorbējot metaloīdus

Metaloīds	E_a, kJ/mol
As(III)	16,96
As(V)	8,06
Sb(III)	8,32
Sb(V)	31,99
Te(IV)	10,79
Te(VI)	7,59

Pozitīvās aktivācijas enerģijas vērtības norāda, ka paaugstinoties temperatūrai, sorbcijas process tiek veicināts. Iepriekš minētais arī norāda, ka sorbcijas process ir endotermisks (Anirudhan and Suchithra 2010).

Pastāv uzskats, ka pēc Arēniusa vienādojuma noteiktās aktivācijas enerģijas (E_a) skaitliskās vērtības var būt noderīgs kinētiskais parametrs, kas ļauj novērtēt iespējamās ātrumu limitējošās stadijas, kā arī norādīt uz sorbcijas veidu. Divi galvenie sorbcijas veidi ir fizikālā sorbcija un hemosorbcija. Zemas aktivācijas enerģijas vērtības visbiežāk norāda uz difūzijas kontrolēto transportu un fizikālo sorbcijas procesu, savukārt augstākas aktivācijas enerģijas vērtības var norādīt uz hemosorbciju vai uz virsmas kontrolētiem procesiem (Ayoob *et al.* 2008). Fizikālai sorbcijai raksturīgās aktivācijas enerģijas vērtības ir 8–25 kJ/mol, $E_a < 21$ kJ/mol var norādīt uz šķidrums difūziju jeb transportu līdz sorbenta virsmai, savukārt uz poru difūziju norāda aktivācijas enerģijas vērtības, kuras ir robežās no 20 līdz 40 kJ/mol (Anirudhan and Suchithra 2010, Ayoob *et al.* 2008), bet jonu apmaiņai raksturīgas aktivācijas enerģijas vērtības, kas lielākas par 84 kJ/mol (Ayoob *et al.* 2008). Saskaņā ar citu autoru pētījumiem fizikālai sorbcijai raksturīgās aktivācijas enerģijas vērtības ir robežās no 5–40 kJ/mol, savukārt hemosorbcijai raksturīgās aktivācijas enerģijas vērtības ir 40–800 kJ/mol (Bekçi *et al.* 2009, Chen and Chen 2009, Suteu and Malutah 2013). Saskaņā ar iepriekš minēto As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Te(IV) un Te(VI) saistīšanās pie Fe-modificētas kūdras galvenokārt notiek saskaņā ar fizikālās sorbcijas mehānismu. Tā kā aktivācijas enerģija ir mazāka par 25 kJ/mol (Anirudhan and Suchithra 2010, Lazaridis and Asouhidou 2003), abu As un Te formu, kā arī Sb(III) sorbcijas procesa ātruma limitējošā stadija var būt difūzijas kontrolēta.

Secinājumi

- ✓ Arsēna(III), arsēna(V), antimona(III), antimona(V), telūra(IV) un telūra(VI) savienojumu sorbcija uz neapstrādātas kūdras praktiski nenotiek, taču pētījumā sintezētie sorbenti uz kūdras bāzes ir izmantojami arsēna, antimona un telūra savienojumu saistīšanai, jo materiālu modificēšana ar dzelzs savienojumiem ievērojami palielina, sorbentu sorbcijas kapacitāti.
- ✓ Metaloīdu (As, Sb, Te) saistīšanai visefektīvākais sorbents ir ar dzelzs savienojumiem modificēta kūdra. Efektīvi izmantojami sorbenti metaloīdu sorbcijai ir arī ar Fe savienojumiem modificētas sūnas un ar Fe savienojumiem modificētas skaidas, kas efektīvi spēj sorbēt visus pētītos metaloīdus.
- ✓ Ar dzelzs savienojumiem modificētu salmu un ar dzelzs savienojumiem modificētu niedru sorbenti efektīvi izmantojami metaloīdu sorbcijai no ūdeņiem, kuros ir relatīvi zema metaloīdu koncentrācija (<10 mg/L).
- ✓ Šķidrums pH būtiski ietekmē As(V) un Sb sorbciju uz ar dzelzi modificētiem biomateriālu sorbentiem. Optimālākais pH intervāls, sorbējot Sb(III) ir 6,5–9, pH 3–6, sorbējot As(V) un Sb(V), savukārt As(III) un telūra savienojumu sorbcija uz ar dzelzs savienojumiem modificētiem biomateriāliem efektīvi notiek plašākā pH intervālā 3–9.
- ✓ Iegūtie rezultāti liecina par iekšējās sfēras komplekso savienojumu veidošanos uz agregātstāvokļu šķidrums-ciets robežvirsmas ar Fe savienojumiem modificētai kūdrai, sorbējot As(V), Sb(III), Sb(V), Te(IV) un Te(VI), jo visos minētajos gadījumos sorbcija palielinās,

- palielinoties jonu spēkam. Fe-modificētai kūdrai sorbējot As(III), iespējams, veidojas ārējās sfēras kompleksie savienojumi.
- ✓ Citu jonu, kā arī humīnskābju klātbūtne ietekmē metaloīdu sorbciju uz Fe-modificētas kūdras sorbenta. Vismazāko ietekmi rada nitrātjoni, sulfātjoni, karbonātjoni un tartrātjoni, savukārt sorbcijas spējas var tikt pazeminātas fosfātjonu un humīnskābju klātbūtnē. Ar Fe savienojumiem modificētas kūdras sorbcijas kapacitāti, sorbējot As(V), Sb(V) un Te(VI) visbūtiskāk ietekmē fosfātjonu un oksalātjonu klātbūtne, Te(VI) sorbciju samazina arī tartrātjonu klātbūtne. Humīnskābju klātbūtne ievērojami negatīvi ietekmē As(V) un Te(IV) sorbciju, tātad nav piemērota ūdeņu attīrīšanai no šiem metaloīdiem ūdenstilpnēs ar augstu humusvielu saturu, taču spēj veiksmīgi saistīt gan Sb(III), gan Sb(V).
 - ✓ As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Te(IV) un Te(VI) sorbcijas process uz ar dzelzs savienojumiem modificētas kūdras ir spontāns un endotermisks. Brīvās Gibbsa enerģijas vērtības samazināšanās, pieaugot temperatūrai, norāda, ka process ir enerģētiski izdevīgāks augstākās temperatūrās.
 - ✓ Metaloīdu sorbcijas kinētikas eksperimentu rezultāti atbilst pseido-otrās pakāpes kinētikas modelim.
 - ✓ Metaloīdu saistīšanās pie Fe-modificētas kūdras galvenokārt notiek saskaņā ar fizikālās sorbcijas mehānismu.

Literatūras saraksts

1. Al-Anber A. M. (2011) Thermodynamics approach in the adsorption of heavy metals, thermodynamics - Interaction studies - Solids, liquids and gases. Dr. Juan Carlos Moreno Piraján (Ed.), DOI: 10.5772/21326.
2. Al-Degs Y.S., El-Bargouthi M.I., El-Sheikh A.H., Walker G.M. (2008) Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77 (1), 16–23.
3. Anirudhan T. S., Suchithra P. S. (2010) Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling for the adsorption of heavy metals onto chemically modified hydrocalcite. *Indian Journal of Chemical Technology*, 17, 247–259.
4. Anirudhan T.S., Unnithan M.R. (2007) Arsenic (V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger from coconut coir pith and its recovery. *Chemosphere*, 66, 60–66.
5. Ansari R., Sadegh M. (2007) Application of activated carbon for removal of arsenic ions from aqueous solutions. *E-Journal of Chemistry*, 4 (1), 103–108.
6. Ayoob S., Gupta A. K., Bhakat P. B., Bhat V. T. (2008) Investigations and the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules. *Chemical Engineering Journal*, 140, 6–14.
7. Bekçi Z., Seki Y., Cavas L. (2009) Removal of malachite green by using an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1454-1460.
8. Biswas B. K., Inoue J., Kawakita H., Ohto K., Inoue K. (2009) Effective removal and recovery of antimony using metal-loaded saponified orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 721–728.
9. Buschmann J., Sigg L. (2004) Antimony(III) binding to humic substances: Influence of pH and type of humic acid. *Environmental Science and Technology*, 38, 4535-4541
10. Ceriotti G., Amarasiriwardena D. (2009) A study of antimony complexed to soil-derived humic acids and inorganic antimony species along a Massachusetts highway. *Microchemical Journal*, 91, 85–93.
11. Chen A.-H., Chen S.-M. (2009) Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1111-1121.
12. Chen C. (2011) Arseniasis in the world: From endemic to pandemic. (Ed. Chen C., Chiou H.) Health hazards of environmental arsenic poisoning. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 256.

13. Coates J. (2000) Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: Encyclopedia of Analytical Chemistry Ed. Meyers R.A. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 10815–10837.
14. Council of the European Union, Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Adopted by the Council, on 3 November 1998. <http://www.lenntech.com/applications/drinking/standards/eu-s-drinking-water-standards.htm#ixzz2HMxCY4bF> (1998). Accessed 15 April 2013
15. DeMarco M. J., SenGupta A. K., Greenleaf J. E. (2003) Arsenic removal using polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Research*, 37, 164–176.
16. Dopp E., Hartmann L. M., Florea A.-M., Rettenmeier A. W., Hirner A. V. (2004) Environmental distribution, analysis and toxicity of organometal(oid) compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 34 (3), 301–333.
17. Dupont L., Jolly G., Aplincourt M. (2007) Arsenic adsorption on lignocellulosic substrate loaded with ferric ion. *Environmental Chemistry Letters*, 5, 125–129.
18. Escudero C., Fiol N., Villaescusa I., Bollinger J. (2009). Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 533–541.
19. Febrianto J., Kosasih A. N., Sunarso J., Ju Y., Indraswati N., Ismadji S. (2009) Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616–645.
20. Filella M., Belzile N., Chen Y. (2002) Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews*, 59 (1-4), 265–285.
21. Filella M., Belzile N., Chen Y. (2002a) Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57 (1–2), 125–176.
22. Fomina M., Gadd G. M. (2014) Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3–14.
23. Ghimire K.N., Inoue K., Makino K., Miyajima T. (2002). Adsorptive removal of arsenic using orange juice residue. *Separation Science and Technology*, 37 (12), 2785–2799
24. Giasuddin, A. B. M., Kanel, S. R., Choi, H. (2007). Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. *Environmental Science and Technology*, 41, 2022–2027.
25. Guo H., Stuben D., Berner Z. (2007) Arsenic removal from water using natural iron mineral – quartz sand columns. *Science of the Total Environment*, 377, 142–151
26. Harada T., Takahashi Y. (2009) Origin of the difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil-water system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1281–1294.
27. Hein J. R., Koschinsky A., Halliday A. (2003) Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1117–1127.
28. Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 25, 101–110.
29. Henke, K.R. (ed.) (2009) Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats, and Waste Treatment. Wiley, Wiltshire, p. 569.
30. Ho Y. S. (2006) Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and nonlinear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(1), 81–86.
31. Ho Y. S., McKay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
32. Ho Y. S., Ofomaja A.E. (2005) Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. *Process Biochemistry*, 40, 3455–3461.
33. Ho Y., McKay G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34 (3), 735–742
34. Horsfall M. Jr., Spiff A.I. (2005) Effects of temperature on the sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Covoyam) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8 (2), 162–169.

35. Jain C. K., Ali J. (2000) Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*, 34 (17), 4304–4312.
36. Katsoyiannis I. A., Zouboulis A. I. (2002). Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Research*, 36, 5141–5155
37. Kinniburgh D. G. (1986) General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science and Technology*, 20, 895–904.
38. Kļaviņš M., Apsīte E. (1997) Sedimentary humic substances from lakes in Latvia. *Environment International*, 23 (6), 783–790.
39. Klemm W., Greif A., Broekaert J.A.C., Siemens V., Junge F.W., Veen A., Schultze M., Duffek A. (2005) A study on arsenic and the heavy metals in the Mulde River system. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 33 (5), 475–491.
40. Kuriakose S., Singh T. S., Pant K. K. (2004) Adsorption of As(III) from aqueous solution onto iron oxide impregnated activated alumina. *Water Quality Research Journal of Canada*, 39 (3), 258–266.
41. Kyle J. H., Breuer P. L., Bunney K. G., Pleyzier R., May P. M. (2011) Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Bi, Se, Te) and their deportment in gold processing. Part 1: Mineralogy, aqueous chemistry and toxicity. *Hydrometallurgy*, 107, 91–100.
42. Leuz A. (2006). Redox reactions of antimony in the aquatic and terrestrial environment. A dissertation submitted to the Swiss Federal Institute of Technology Zurich, p. 121
43. Leuz A.-K., Monch H., Johnson C. A., (2006) Sorption of Sb(III) and Sb(V) to goethite: influence on Sb(III) oxidation and mobilization. *Environmental Science and Technology*, 40, 7277–7282.
44. Loukidou M. X., Matis K. A., Zouboulis A. I., Liakopoulou-Kyriakidou M. (2003) Removal of As (V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass. *Water Research*, 37, 4544–4552
45. Mahmood T., Din S. U., Naeem A., Mustafa S., Waseem M., Hamayun M. (2012) Adsorption of arsenate from aqueous solution on binary mixed oxide of iron and silicon. *Chemical Engineering Journal*, 192, 90–98.
46. Manna B., Ghosh U. C. (2005). Pilot scale performance of iron and arsenic removal from contaminated groundwater. *Water Quality Research Journal of Canada*, 40 (1), 82–90
47. McComb K.A., Craw D., McQuillan A. J. (2007) ATR-IR spectroscopic study of antimonate adsorption to iron oxide. *Langmuir*, 23, 12125–12130. doi:10.1021/la7012667
48. Mikutta C., Kretzschmar R. (2011) Spectroscopic evidence for ternary complex formation between arsenate and ferric iron complexes of humic substances. *Environmental Science and Technology*. 45, 9550–9557
49. Mohan D., Pittman A.U. Jr. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1–53.
50. Moller T., Sylvester P., Shepard D., Morassi Ed. (2009) Arsenic in groundwater in New England – point-of-entry and point-of-use treatment of private wells. *Desalination*, 243, 293–304
51. Negrea A., Ciopec M., Davidescu C. M., Lupa L., Negrea P., Popa A. (2011) Adsorption characteristic of As(V) onto Fe-XAD7-DEPHA resin. *Chemical Bulletin of „Politehnica” University of Timisoara* 56 (70), 1, 1–4.
52. Nemade P. D., Kadam A.M., Shankar H. S. (2009) Adsorption of arsenic from aqueous solution on naturally available red soil. *Journal of Environmental Biology*, 30 (4), 499–504.
53. Parga J.R., Vazquez V., Moreno H. (2009) Thermodynamic studies of the arsenic adsorption on iron species generated by electrocoagulation. *Journal of Metalurgy*, 2009, 1–9.
54. Partey F., Norman D., Ndur S., Nartey R. (2008) Arsenic sorption onto laterite iron concentrations: Temperature effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321, 493–500.
55. Payne K. B. Abdel-Fattah T. M. (2005) Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: Effect of pH, temperature, and ionic strength. *Journal of Environmental Science and Health*, 40, 723–749.

56. Perkins W. T. (2011) Extreme selenium and tellurium contamination in soils – An eighty year-old industrial legacy surrounding a Ni refinery in the Swansea Valley. *Science of the Total Environment*, 412–413, 162–169.
57. Plant J. A., Kinniburgh D.G., Smedley P. L., Fordyce F.M., Klinck B. A. (2003) Arsenic and selenium. Treatise on geochemistry. *Environmental Geochemistry*, 9, 17–66. DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/09047-2
58. Pokhrel D. Viraraghavan T. (2006) Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Research*, 40, 549–552.
59. Rakshit S., Sarkar D., Punamiya P., Datta R. (2011) Antimony sorption at gibbsite–water interface. *Chemosphere*, 84, 480–483.
60. Rawat A. (2000) Removal of arsenic oxy-anions using lanthanum oxide. MSc. thesis, Reno: University of Nevada, 67.
61. Rodriguez-Lucena, P., Lucena, J. J., Hernandez-Apaolaza, L. (2009). Relationship between the structure of Fe-lignosulfonate complexes determined by FTIR spectroscopy and their reduction by the leaf Fe reductase. In The proceedings of the international plant nutrition colloquium XVI UC Davis. August 26–30, 1–4. Sacramento, California. eScholarship University of California.
62. Rodriguez-Lucena, P., Lucena, J. J., Hernandez-Apaolaza, L. (2009). Relationship between the structure of Fe-lignosulfonate complexes determined by FTIR spectroscopy and their reduction by the leaf Fe reductase. In The proceedings of the international plant nutrition colloquium XVI UC Davis. August 26–30, 1–4. Sacramento, California. eScholarship University of California.
63. Saha P., Chowdhury S. (2011) Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics*. (Ed.) M. Tadashi, 349–364.
64. Sanjay H. G., Srivastava K. C., Walia D. S. (2000) Adsorbent, US Patent No 6,143,692.
65. Sari A., Tuzen M. (2008) Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using green algae (*Ulva lactuca*) biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (1), 302–308.
66. Schweitzer G. K., Pesterfield L. L. (2010) The aqueous chemistry of the elements. Oxford University Press, p. 434.
67. Sh T., Liu C., Wang L. (2012) Antimony coordination to humic acid: Nuclear magnetic resonance and X-ray absorption fine structure spectroscopy study. *Microchemical Journal*, 103, 68–73.
68. Shipley H. J. (2007). Magnetite nanoparticles for removal of arsenic from drinking water. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree Doctor of Philosophy, Rice University, 147.
69. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002) A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517–568.
70. Steely, S., Amarasiriwardena, D., Xing, B. (2007). An investigation of inorganic antimony species and antimony associated with soil humic acid molar mass fractions in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 148, 590–598.
71. Suteu D., Malutah T. (2013) Industrial cellolignin wastes as adsorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *BioResources*, 8(1), 427–446.
72. Taylor A. (1996) Biochemistry of tellurium. *Biological Trace Element Research*, 55, 231–239.
73. Thirunavukkarasu O.S. Viraraghavan T., Subramanian K.S. (2001) Removal of arsenic in drinking water by iron oxide-coated sand and ferrihydrite –batch studies. *Water Quality Research Journal of Canada*, 36 (1), 55–70.
74. Uluozlu O. D., Sari A., Tuzen M. (2010) Biosorption of antimony from aqueous solution by lichen (*Physcia tribacia*). *Chemical Engineering Journal*, 163, 382–388.
75. Vaughan D. J. (2006) Arsenic. *Elements*, 2, 71–75
76. Wang L., Wan C., Lee D., Liu X., Zhang Y., Chen X. F., Tay J. (2014) Biosorption of antimony(V) onto Fe(III)-treated aerobic granules. *Bioresource Technology*, 158, 351–354.

77. Wilson S. C., Lockwood P. V., Ashley P. M., Tighe M. (2010) The chemistry and behavior of antimony in the soil environment with comparison to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution*, 158, 1169–1181.
78. Xi J., He M., Lin C. (2010) Adsorption of antimony (V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid. *Environmental Earth Sciences*, 60, 715–722
79. Xi J., He M., Lin C. (2011) Adsorption of antimony(III) and antimony(V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition. *Microchemical Journal*, 97, 85–91.
80. Xi J., He M., Wang K., Zhang G. (2013) Adsorption of antimony(III) on goethite in the presence of competitive anions. *Journal of Geochemical Exploration*, 132, 201–208.
81. Zhang F., Itoh H. (2005) Iron oxide – loaded slag for arsenic removal from aqueous system. *Chemosphere*, 60, 319–325.
82. Zhang L., Zhang M., Guo X., Liu X., Kang P., Chen X. (2010) Sorption characteristics and separation of tellurium ions from aqueous solutions using nano-TiO₂. *Talanta*, 83, 344–350.
83. Zhang, Y., Yang, M., Huang, X. (2003) Arsenic (V) removal with Ce(IV) doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere*, 51, 945–952.