

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 darbs 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.



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-Bērīņa, 2015

SATURA RĀDĪTĀJS

DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI.....	6
IEVADS	9
1. LITERATŪRAS APSKATS	17
1.1. Metaloīdi un to savienojumi	17
1.1.1. Metaloīdu atomu un fizikālās īpašības.....	17
1.1.2. Metaloīdu izplatība un iegūšana	20
1.1.3. Metaloīdu atklāšana un agrīnā izmantošana	22
1.1.4. Metaloīdu ķīmiskās īpašības.....	23
1.2. Metaloīdu analīzes metodes.....	27
1.3. Metaloīdu avoti, saturs un atrašanās formas vidē	36
1.3.1. Metaloīdu ķīmiskās atrašanās formas ūdeņos.....	38
1.3.1. Metaloīdu ķīmiskās atrašanās formas augsnē un sedimentos.....	42
1.4. Metaloīdu izmantošana	48
1.5. Vides piesārņojums ar metaloīdu savienojumiem	50
1.5.1. Metaloīdu toksiskums.....	53
1.6. Metodes ūdeņu attīrīšanai no metaloīdu savienojumiem.....	56
1.7. Izmantojamie sorbenti ūdeņu attīrīšanai no metaloīdu savienojumiem.....	60
1.8. Sorbcijas procesu pētījumos izmantojamās metodes.....	71
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	75
2.1. Izmantotā aparatūra.....	75
2.2. Izmantotie materiāli un reaģenti	76
2.3. Pētījumā izmantotie sorbenti, to sintēzes metodes	77
2.3.1. Ar dzelzs savienojumiem modificētu biosorbentu sintēze	78
2.3.2. Dzelzs humāta sintēzes metode	78
2.4. Humīnskābju izdalīšanas metode.....	79
2.5. Sintezēto sorbentu raksturošanas metodes.....	79

2.5.1. Mitruma un organisko vielu saturs	79
2.5.2. Fe ₂ O ₃ saturs noteikšana	79
2.5.3. Furjē transformācijas infrasarkanā spektra uzņemšanas apstākļi.....	80
2.5.4. Skenējošā elektronmikroskopa attēlu uzņemšana.....	80
2.5.5. Īpatnējās virsmas laukuma analīzes	81
2.5.6. Nulles lādiņa punkta (pH _{zpc}) noteikšana	81
2.6. Datu analīzes metodes.....	82
2.7. Sorbcijas eksperimenti	83
2.8. Metaloīdu sorbcija atkarībā no dažādu parametru ietekmes.....	85
2.8.1. Metaloīdu sorbcija uz pētījumā izmantotajiem sorbentiem atkarībā no šķīduma pH.....	85
2.8.2. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbenta atkarībā no jonu spēka ietekmes	85
2.8.3. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbenta atkarībā no traucējošo jonu ietekmes	86
2.8.4. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbenta atkarībā no temperatūras	86
2.8.5. Metaloīdu sorbcijas kinētikas pētījumi	86
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	88
3.1. Pētījumā izmantoto sorbentu raksturojums.....	88
3.2. V un VI grupas metaloīdu sorbcijas izpēte uz modificētiem biomateriālu sorbentiem	96
3.2.1. Dažādu sorbentu sorbcijas efektivitāte	102
3.2.2. V un VI grupas metaloīdu sorbcijas modelis uz modificētiem biomateriālu sorbentiem.....	111
3.3. Sorbciju ietekmējošo faktoru izpēte.....	116
3.3.1. Metaloīdu sorbcija uz pētījumā izmantotajiem sorbentiem atkarībā no šķīduma pH.....	116

3.3.2. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbenta atkarībā no jonu spēka ietekmes	124
3.3.3. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbenta atkarībā no traucējošo jonu ietekmes	127
3.3.4. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras atkarībā no temperatūras ietekmes	131
3.3.5. Metaloīdu sorbcijas kinētikas pētījumi	139
SECINĀJUMI.....	147
PATEICĪBAS	149
LITERATŪRAS SARAKSTS.....	150
PIELIKUMI	164

DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

- AAS – (angļu val. *Atomic Absorption Spectrometry*) atomabsorbcijas spektrometrija
- AFS – (angļu val. *Atomic Fluorescence Spectrometry*) Atomfluorescences spektrometrija
- ASV – (angļu val. *Adsorption Stripping Voltamperometry*) adsorbcijas stripinga voltamperometrija
- ATR-IR – (angļu val. *Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy*) pavājinātās pilnīgās atstarošanās infrasarkanā spektrometrija
- BET – (angļu val. *Brunauer–Emmett–Teller*) metode īpatnējās virsmas laukuma noteikšanai, kuras pamatā ir gāzu fizikālā sorbcija uz porainu materiālu virsmas
- DPASV – (angļu val. *Differential Pulse Anode Stripping Voltamperometry*) diferenciālā impulsa anoda stripinga voltamperometrija
- DPCSV – (angļu val. *Differential Pulse Cathode Stripping Voltamperometry*) diferenciālā impulsa katoda stripinga voltamperometrija
- DSC – (angļu val. *Differential Scanning Calorimetry*) diferenciālā skenējošā kalorimetrija
- EPR – (angļu val. *Electron Paramagnetic Resonance*) elektronu paramagnētiskā rezonanse
- ETAAS – (angļu val. *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*) elektrotermālā atomabsorbcijas spektrometrija
- EXAFS – (angļu val. *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) rentgenabsorbcijas spektra izstieptā sīkstruktūra
- FAAS – (angļu val. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) liesmas atomabsorbcijas spektrometrija
- FT-IR – (angļu val. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija
- GC – (angļu val. *Gas Chromatography*) gāzu hromatogrāfija

- HG-DCP – (angļu val. *Hydride Generation Direct Current Polarography*) hidrīdu veidošanas līdzstrāvas polarogrāfija
- HG-FAAS – (angļu val. *Hydride Generation-Flame Atomic Absorption Spectrometry*) hidrīdu veidošanās liesmas atomabsorbcijas spektrometrija
- HG-FAAS-CT – (angļu val. *Cryogenic Trap Hydride Generation-Flame Atomic Absorption Spectrometry*) hidrīdu liesmas atomabsorbcijas spektrometrija ar krioslazdu, ko izmanto arsīnu koncentrēšanai un atdalīšanai
- HG-GC-AAS – (angļu val. *Hydride Generation Gas Chromatography Atomic Absorption Spectrometry*) hidrīdu veidošanās gāzu hromatogrāfija ar atomabsorbcijas spektrometriju
- HG-ICP-AES – (angļu val. *Hydride Generation - Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*) hidrīdu veidošanas induktīvi saistītās plazmas atomemisijas spektrometrija
- HPLC – (angļu val. *High-Performance Liquid Chromatography*) augstefektīvā šķidrumu hromatogrāfija
- HPLC-AFS – (angļu val. *High-Performance Liquid Chromatography - Atomic Fluorescence Spectrometry*) augstefektīvā šķidrumu hromatogrāfija ar atomfluorescences spektrometriju
- HPLC-HG-AAS – (angļu val. *High-performance Liquid Chromatography Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*) augstefektīvā šķidrumu hromatogrāfija ar hidrīdu veidošanas atomabsorbcijas spektrometriju
- HPLC-HG-MIP – (angļu val. *High-performance Liquid Chromatography-Hydride Generation-Microwave Induced Plasma*) hidrīdu veidošanas - mikroviļņu ierosinātās plazmas augstefektīvā šķidrumu hromatogrāfija
- HPLC-ICP-MS – (angļu val. *High-performance Liquid Chromatography with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) augstefektīvā šķidrumu hromatogrāfija ar induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju
- ICP-MS – (angļu val. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) induktīvi saistītās plazmas masas spektrometrija
- ICP-AES – (angļu val. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) induktīvi saistītā plazmas – atomemisijas spektrometrija

- IEC-HG-AAS – (angļu val. *Ion Exchange Chromatography Spectrometry Hydride Generation Atomic Absorption*) jonu apmaiņas hromatogrāfija ar hidrīdu veidošanas atomabsorbcijas spektrometriju
- IEC-ICP-AES – (angļu val. *Ion Exchange Chromatography Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*) jonu apmaiņas hromatogrāfija ar induktīvi saistītās plazmas atomemisijas spektrometriju
- ISE – (angļu val. *Ion-Selective Electrodes*) jonselektīvie elektrodi
- NAA – (angļu val. *Neutron Activation Analysis*) neitronu aktivācijas analīze
- NMR – (angļu val. *Nuclear Magnetic Resonance*) kodolmagnētiskā rezonanse
- PIXE – (angļu val. *Particle-Induced X-Ray Emission or Proton-Induced X-Ray Emission*) daļiņu ierosinātā rentgenstaru emisija
- SEM – (angļu val. *Scanning Electron Microscopy*) skenējošā elektronu mikroskopija
- SEM/TEM-EDX – (angļu val. *Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)*) skenējošā elektronu mikroskopija transmisijas elektronu mikroskopija ar enerģijas disperso rentgenstaru spektrometriju
- TGA – (angļu val. *Thermogravimetric Analysis*) termogravimetrijas analīzes
- UV-VIS – ultravioletās redzamās gaismas spektrometrija
- XANES – (angļu val. *X-Ray Absorption Near Edge Structure*) rentgenabsorbcijas spektra piemalas struktūra
- XAS – (angļu val. *X-Ray Absorption Spectroscopy*) rentgenabsorbcijas spektroskopija
- XPS – (angļu val. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija
- XRD – (angļu val. *X-Ray Diffraction*) rentgendifrācija
- XRF – (angļu val. *X-Ray Fluorescence*) rentgenstaru fluorescences

IEVADS

Pēdējā laikā arvien vairāk uzmanības tiek pievērsts vides piesārņojumam ar dažādiem metaloīdu savienojumiem. Visvairāk pētītais metaloīds vidē ir arsēns, bet arvien vairāk uzmanības tiek pievērsts arī antimonomam, 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 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).

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 mg/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.

Antimona toksisko īpašību dēļ, pēdējā laikā arvien vairāk uzmanības pievērsts tā saistīšanai un līdz ar to vides attīrīšanai. Vidē liela nozīme ir antimona saistīšanai ar

augšnes komponentiem. Vairākos pētījumos uzmanība pievērsta antimona sorbcijai uz Fe, Mn, Al hidroksīdiem, humīnskābēm un mālu minerāliem (Rakshit *et al.* 2011).

Telūrs tiek uzskatīts par retu elementu, kas vidē atrodas ļoti zemās koncentrācijās ($10^{-6}\%$), tomēr tas arvien vairāk tiek izmantots augstajās tehnoloģijās.

Telūrs tāpat kā arsēns un antimons ir toksisks elements, kas var izraisīt lokālas vides problēmas. Tā toksiskums ir atkarīgs no ķīmiskās formas un oksidēšanās pakāpes, piemēram, Te(IV) ir 10 reīzu toksiskāks par Te(VI) (Harada and Takahashi 2009).

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, Negrea *et al.* 2011, Zhang and Itoh 2005).

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).

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 biomateriālu sorbentiem, kas modificēti ar dzelzs savienojumiem;
- ❖ izpētīt metaloīdu sorbciju uz biomateriālu sorbentiem, kas modificēti ar dzelzs savienojumiem, 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 modeli, tiem sorbējoties uz modificētiem biomateriāliem.

Promocijas darbā aizstāvāmās 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 metaloīdu 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 adsorbcijai. *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 Press*², 146–151.
3. Ansone L., Eglite 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., Viksna 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

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. Ansone L., Klavins M., Eglite 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., Poršņovs 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., Viksna 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., Eglite 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

⁶ Indeksēts: Web of Science, SCOPUS.

⁷ Indeksēts: Web of Science, SCOPUS

- humic substances in ecosystems (HSE9) Book of Abstracts and Field Session Guide, 44.
2. Ansone L., Eglite 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., Eglite 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.
 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, Latvia, 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. Metaloīdi un to savienojumi

1.1.1. Metaloīdu atomu un fizikālās īpašības

Ķīmisko elementu periodiskās sistēmas elementi – arsēns, antimons un telūrs pieder pie p-bloka elementiem. P-bloka elementiem valences elektronu konfigurācija vispārīgā veidā ir ns^2np^x , kur x var būt robežās 1–6. P bloks ietver sešas grupas (13.–18. jeb III A–VIII A), arsēns un antimons ir V A jeb 15. grupas elementi, savukārt telūrs ir VI A jeb 16. grupas elements. Arsēna atomskaitlis ķīmisko elementu periodiskajā sistēmā ir 33, antimonam – 51, savukārt telūram – 52.

Ķīmisko elementu periodiskajā sistēmā p bloks ir vienīgais, kas ietver metālus, nemetālus, kā arī metaloīdus – elementus, kam raksturīgas gan metāliskās, gan nemetāliskās īpašības. Ņemot vērā elementu atrašanās vietu periodiskajā sistēmā secināms, ka ķīmiskās īpašības visiem trīs aplūkojamajiem metaloīdiem būs līdzīgas (Brown *et al.* 2006, Burrows *et al.* 2009, p. 1192). Piemēram, salīdzinot arsēnu, antimonu un telūru, metāliskais raksturs vairāk raksturīgs antimonam, taču salīdzinoši mazāk izteikts tas ir arsēnam un telūram.

Metaloīdu kopīgās, kā arī atšķirīgās īpašības saistāmas ar atomu īpašību izmaiņām, piemēram, atomu rādiuss, elektronegativitāte, jonizācijas enerģija. Dažas metaloīdiem raksturīgās īpašības apkopotas 1.1. tabulā (Brown *et al.* 2006, Burrows *et al.* 2009, Hein *et al.* 2003, Mineral Information Institute 2008a,b, Mineral Information Institute 2011, Sun 2011, WebElements 2015a,b,c).

1.1. tabula

Metaloīdu īpašības

Metaloīds	As	Sb	Te
Fizikālās īpašības			
Krāsa	pelēka	zilganbalta	sudrabota
Agregātstāvoklis	ciets	ciets	ciets
Blīvums (g/cm ³)	5,778	6,697	6,25

Cietība (pēc Mosa skalas)	3,5	3,15	2,3
Kušanas temperatūra (K)	886	903,94	722,7
Atomu īpašības			
Atomu rādiuss (Å)	1,21	1,41	1,43
Elektronu konfigurācija	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
Jonizācijas enerģija (kJ/mol)			
M→M ⁺	947	834	869,3
M ⁺ →M ²⁺	1798	1594	1790
M ²⁺ →M ³⁺	2735	2443	2698
M ³⁺ →M ⁴⁺	4837	4260	3610
M ⁴⁺ →M ⁵⁺	6043	5400	5668
M ⁵⁺ →M ⁶⁺	12310	10400	6820
M ⁶⁺ →M ⁷⁺			13200
Izotopi (izplatība, %)	⁷⁵ As (100%) stabils	¹²¹ Sb (57,4%) stabils ¹²³ Sb (42,6%) stabils	¹²⁰ Te (0,09%) ¹²² Te (2,55%) ¹²³ Te (0,89%) ¹²⁴ Te (4,74%) ¹²⁵ Te (7,07%) ¹²⁶ Te (18,84%) ¹²⁸ Te (31,74%) ¹³⁰ Te (34,08%) visi izotopi stabili
Elektrontieksme (kJ/mol)	78	103	190
Elektronegativitāte (χ^P) (pēc Pauliga skalas)	2,18	2,05	2,1
Izplatītākās oksidēšanās pakāpes	0, -3, +3, +5	-3, +3, +5	-2, +2, +4, +6
Izplatība			
Zemes garozā (µg/kg)	2100	200	1
Okeānos (µg/L)	2,3	0,2	0,0006
Cilvēka ķermenī (µg/kg)	0,1	0,03	praktiski 0

Arsēns ir trausla, kristāliska viela ar atommasu 74,922 g/mol. Arsēnam raksturīgas trīs alotropiskās formas – dzeltena, melna un pelēka. Sudrappelēkā forma ir visstabilākā (Mineral Information Institute 2011). Antimonam atommasa ir 121,760 g/mol, tam raksturīgas četras alotropiskās formas – melnais antimons (reaģētspējīgāks salīdzinājumā ar visizplatītāko Sb formu); metāliskais antimons (visizplatītākā Sb forma (α -Sb));

augstspiediena forma I (tiek iegūta no α -Sb 50 kbar spiedienā); augstspiediena forma II (tiek iegūta no augstspiediena formas I, palielinot spiedienu līdz 90 kbar). Svarīgi atzīmēt, ka pētījumos pēc 1950. gada divas pēdējās minētās antimona formas netiek pieminētas (Biver 2011). Kristāliskais telūrs ir spožs, trausls, sudrabbalts elements, kam raksturīgs metāliskais spīdums. Telūra atommasa ir 127,60 g/mol. Amorfo telūru iegūst, izgulsnējot Te no telūrskābes šķīduma (Zannoni *et al.* 2008). Visbiežāk telūrs pieejams kā tumši pelēks pulveris, kā jau iepriekš minēts telūram raksturīgas gan metāliskās, gan nemetāliskās īpašības (Lenntech 2015c, WebElements 2015c).

Jonizācijas enerģiju raksturo kā enerģiju, kas nepieciešama, lai atrautu valences elektronu no atoma vai arī jona gāzes fāzē. Šīs enerģijas vērtības parasti ir lielākas joniem ar lielāku pozitīvu lādiņu un zemākas atomiem vai joniem ar lielāku galveno kvantu skaitli. Jonizācijas enerģijai palielinoties, grūtāk ir atraut valences elektronus no katra atoma, kā rezultātā metāliskais raksturs samazinās periodā virzienā no kreisās uz labo pusi, kā arī samazinās elektrovadītspēja, un šī iemesla dēļ metalloīdi visbiežāk ir pusvadītāji (Burrows *et al.* 2009, Sun 2011). Elektrontieksme ir enerģija, kas tiek atbrīvota, kad atoms iegūst elektronu, lai veidotu anjonu gāzes fāzē. Elektronegativitāte raksturo atoma relatīvo spēju piesaistīt sev elektronus kovalentajā saitē, un tā ir salīdzinoši lielāka arsēnam nekā antimonam un telūram (1.1. tabula). Atomu rādiuss, tāpat arī jonu rādiuss mazāks ir arsēnam, bet lielāks antimonam un telūram (Sun 2011).

Visizplatītākie arsēna valences stāvokļi ir -3 , 0 , $+3$ un $+5$. Valences stāvoklis -3 veidojas, pievienojot 3 vai vairākus elektronus, lai aizpildītu 4p orbitāli. Visplašāk izplatītajā elementārā arsēna (As(0)) formā, kas ir zināma kā pelēkā forma vai romboedrs, katrs arsēna atoms vienlīdzīgi dala savus 4p orbitāles valences elektronus ar trijiem kaimiņos esošiem arsēna atomiem, veidojot trigonālu piramīdas struktūru (Henke 2009). Savukārt $+3$ valences stāvoklis veidojas, kad trīs 4p orbitāles elektronus vairāk pievelk saistītais nemetāls, kas dabiskos apstākļos visbiežāk ir skābeklis vai sērs. Ja elektroni abās $-4s$ un $4p$ orbitālēs tiecas saistīties ar saites nemetāliem, arsēna atoms atrodas $+5$ valences stāvoklī (Henke 2009). Arsēnam arsēna pirītā un daudzos arsenīdos un arsenosulfīdu minerālos valences stāvoklis ir -1 vai 0 . Šādi valences stāvokļi ir iespējami, arsēnam veidojot kovalento saiti ar arsēna atomiem vai sēru (Henke 2009).

1.1.2. Metaloīdu izplatība un iegūšana

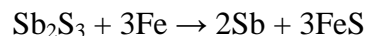
Arsēns sastopams atmosfērā, hidrosfērā, litosfērā un biosfērā. Pēc izplatības dabā tas ieņem 47. vietu starp 88 dabiski sastopamiem elementiem, un ir vairāk nekā 245 minerālu sastāvā gan elementārā, gan arī arsēna sulfīdu un oksīdu veidā (Rawat 2000, Shipley 2007, Vaughan 2006). Arsēns un tā savienojumi ietver dažādas elementārās formas, organiskos arsēna savienojumus, arsenīdus, arsenosulfīdus, arsenītus un arsenātus (Henke 2009). Zemes garozā arsēns ir apmēram 0,00005%. Tā saturs daudzos iežos ir no 0,5 līdz 2,5 mg/kg, taču lielākās koncentrācijās tas ir smalki sasmalcinātos, mālajos sedimentos un fosforītos (Mohan and Pittman 2007). Elementārā formā arsēns sastopams diezgan reti. Lielākais arsēna daudzums komerciāli tiek iegūts kā blakusprodukts zelta, sudraba, vara un citu metālu rūdu attīrīšanas procesos. Rūpnieciski arsēns elementārā veidā tiek iegūts, karsējot attiecīgos minerālus bezskābekļa vidē.



Piemērs, šādai As ieguvei ir Kornvolas (DR Anglija) raktuves, kur ieguva varu un alvu. 19. gs. pirms rūdu kausēšanas alvas ieguvei tās vispirms atdalīja no arsēna savienojumiem, ko veica dedzināmajās krāsnīs, ļaujot As kondensēties zig-zag tuneļos („*Lambreth*” dūmvadi), izgulsnēto arsēnu no sienām pēc tam noskrāpēja (Vaughan 2006).

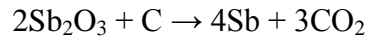
Ievērojami arsēna daudzumi zelta un vara rūdās ir Čīlē, Filipīnās un citās valstīs. Lielākā arsēna ražotājvalsts ir Ķīna, kam seko Čīle, Meksika un Peru, kā arī mazākā daudzumā tas tiek iegūts vēl daudzās citās valstīs (Mineral Information Institute 2011, WebElements 2015b).

Antimons dabā reti sastopams tīra elementa veidā, bet tas atrodas vairāku minerālu sastāvā no kuriem vislielākā nozīme ir stibnītam (Sb_2S_3). Dabā antimons atrodams kopā ar citiem elementiem, piemēram, sēru, ar ko kopā veido vairāk nekā 100 dažādu minerālu, taču no tiem vienīgi stibnīts tiek izmantots komerciāli, lai iegūtu metālisku antimonu. Iepriekš minēto atspoguļo sekojošs reakcijas vienādojums:



Niecīgos daudzumos antimons atrodams arī sudraba, svina un vara rūdu sastāvā. Vairumā gadījumu antimonu ir iespējams ekstrahēt no izkausētām rūdām, tas ir gan no vides viedokļa vēlams, gan ekonomiski izdevīgi. Rūdas tiek karsētas, lai iegūtu oksīdus,

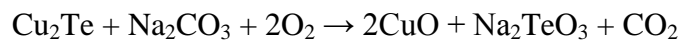
ko reducē ar kokogli nātrija sulfāta klātbūtnē, nodrošinot nepārtrauktu maisīšanu, lai gala rezultātā iegūtu elementāro antimonu:



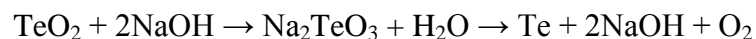
Lielākā daļa no ikgadēji iegūtā antimona nāk no Ķīnas, bet daļa tiek iegūta arī Krievijā, Dienvidāfrikā, Tadžikistānā, Bolīvijā un citās valstīs. Ārkārtīgi nozīmīgas ir Sikvanšen (angļu val. *Xikuangshan*) antimona raktuves, kas atrodas netālu no Lanšitjan (angļu val. *Lengshuijiang*) pilsētas, Hunaņas provincē, Ķīnā – tās ir vienas no lielākajām antimona raktuvēm pasaulē. Daļa antimona tiek iegūts kā blakus produkts citu metālu, piemēram, zelta, vara, sudraba iegūšanas procesā ASV, Kanādā, Austrālijā (Filella *et al.* 2002a, Mineral Information Institute 2008a, Xi *et al.* 2010).

Antimons ir viens no ķīmiskajiem elementiem, kam ir nozīmīga loma pasaules ekonomikā. Katru gadu tiek pārdots ap 50 tonnām antimona. Antimona krājumi pasaulē pārsniedz 5 miljonus tonnu (Lenntech 2015a). Pasaulē antimona ražošana notiek ievērojami lielākos apmēros salīdzinājumā ar arsēna ražošana, piemēram, 2008. gadā novērtēts, ka izmantotas 165000 tonnu antimona rūdu salīdzinājumā ar 40500 tonnu arsēna rūdu (Wilson *et al.* 2010).

Pēc izplatības Zemes garozā telūrs ieņem 75. vietu, tā vidējais saturs Zemes garozā ir 0,002 mg/kg (Zannoni *et al.* 2008). Atšķirībā no arsēna un antimona telūru saturošo minerālu skaits ir daudz mazāks. Telūrs, saistoties ar skābekli, veido telurītus, tas sastopams savienojumos ar zeltu un sudrabu, veidojot silvanītu (Au, Ag)Te₂. Visbiežāk sastopamais zelta telurīda minerāls ir kalaverīts (AuTe₂). Telūrs tiek reģenerēts no pārpalikumiem, kas tiek saražoti vara rafinēšanas procesā, izmantojot atradnes, kas satur reģenerējamu telūra daudzumu (Zannoni *et al.* 2008). Telūra ekstrakcijas metode ir samērā sarežģīta, jo būtiski ietekmē citi rūdās esošie elementi un savienojumi. Pirmais solis parasti ietver oksidēšanu nātrija karbonāta klātienē:



Nākamajā etapā nātrija telurīts tiek paskābināts, izmantojot sērskābi, telūrs izgulsnējās telūra dioksīda veidā. Telūrs tiek izdalīts to, izšķīdinot nātrija hidroksīdā un elektrolītiski reducējot (WebElements 2015c):



Samērā lieli telūra daudzumi ir atsevišķās zelta un svina atradnēs, taču tās līdz šim telūra reģenerēšanai nav tikušas izmantotas. Telūrs sastopams arī dažās ogļu un zemākas kvalitātes vara atradnēs, taču šādas atradnes tiek sauktas par subekonomiskām, jo telūra reģenerēšanas izmaksas ir pārāk augstas. Valstis, kas ražo telūru vai telūra dioksīdu ir ASV, Japāna, Kanāda, Peru un citas, gadā sasniedzot apmēram 220 tūkstošus tonnu (Lenntech 2015c, Mineral Information Institute 2008b, Zannoni *et al.* 2008). Svarīgi atzīmēt, ka pēdējos gados telūra patēriņš arvien vairāk pieaug, galvenokārt pateicoties tā izmantošanai augstajās tehnoloģijās. Līdz šim telūra iegūšanas apjoms bijis cieši saistīts ar vara rūdu iegūšanu.

1.1.3. Metaloīdu atklāšana un agrīnā izmantošana

Arsēns tika iegūts 1250. gadā, ko veica Alberts Magnus (angļu val. *Albertus Magnus*), atklātais elements savu toksiko īpašību dēļ pastāvīgi bijis zinātnieku uzmanības objekts (Mohan and Pittman 2007, O' Day 2006, Rawat 2000). Tomēr jāpiemin, ka arsēna savienojumi bijuši pazīstami jau kopš antīkajiem laikiem – seno ķīniešu, grieķu un ēģiptiešu civilizācijas konstatēja arsēna savienojumu toksisko iedarbību. Tas ir arī viens no elementiem kam bija savs alķīmiķu simbols. Arsēns nosaukumu ieguvis no grieķu vārda „*arsenikon*”, kas nozīmē „*dzeltenais orpiments*” taču pastāv arī uzskats, ka šis termins cēlies no persiešu vārda „*az-zarnikh*” vai arī citām šī vārda saknes formām, taču apzīmējums tāpat saistās ar dzelteni jeb zelta orpimentu (Henke 2009, WebElements 2015b).

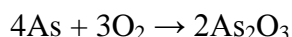
Nav skaidri zināms, kurš pirmais atklāja antimonu kā elementu, taču franču ķīmiķis Nikolas Lemerjī (franču val. *Nicolas Lémery*) ir agrīnās antimona ķīmijas pētnieks. Antimons kā elements bijis zināms 17. gs. sākumā un iespējams pat vēl agrāk. Antimonam tāpat kā arsēnam ir arī alķīmiķu simbols un arī tā savienojumi bijuši zināmi antīkajos laikos. Piemēram, nozīmīgākais antimonu saturošais minerāls stibnīts Bībeles laikos bijis melnās acu krāsas pamat sastāvdaļa. Tajos laikos gan antimons, bieži ticis kļūdaini sajaukts ar svinu. Antimona nosaukums veidots no grieķu „*anti + monos*”, kas nozīmē „*nav viens*”, taču simbols Sb cēlies no latīņu vārda „*stibium*” (WebElements 2015a).

Telūru 1782. gadā Rumānijas zelta rūdās atklāja Francis Jozefs Millers fon Reichenšteins (vācu val. *Franz Joseph Müller von Reichenstein*), kurš bija Transilvānijas raktuvju galvenais inspektors. Tomēr telūram nosaukumu deva Martins Heinriks Klaprots (vācu val. *Martin Heinrich Klaproth*), kurš to ieguva 1798. gadā, vēlāk viņš turpināja Mollera fon Reichenšteina darbu. Termina izcelsme ir no latīņu vārda „*tellus*”, kas nozīmē „*zeme*” (WebElements 2015c, Wu *et al.* 2014, Zannoni *et al.* 2008).

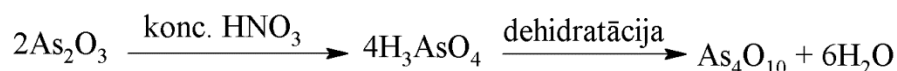
1.1.4. Metaloīdu ķīmiskās īpašības

Kristāliskās vielās arsēns veido kovalentās saites gan pats ar sevi, gan daudziem citiem elementiem – arsēna atoms kovalentā saitē daļa savus valences elektronus ar citu saiti veidojošo atomu. Tomēr, ja vien arsēna atomi nesaistās viens ar otru, valences elektroni kovalentajā saitē nav vienmērīgi sadalīti starp arsēna un kāda cita elementa atomiem, tādēļ lielākajai daļai šādu kovalento saišu ir raksturīgs jonu saišu raksturs (Henke 2009).

Saskaroties ar gaisu, elementārais arsēns ātri apsūbē, tas paaugstinātā temperatūrā sadeg, veidojot baltus arsēna trioksīda dūmus, kas ir ļoti toksiski, tiem raksturīga ķiplokiem līdzīga smarža.

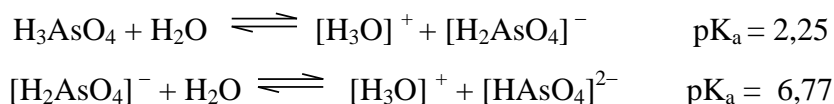


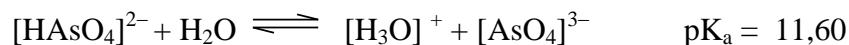
Arsēna trioksīds ir nozīmīgs prekursors daudziem arsēnu saturošiem savienojumiem, un tā iegūšana ietver gan rūdu dedzināšanu gaisā, gan arī citas metodes. 298 K temperatūrā arsēna trioksīds ir cietā veidā un tas satur As_4O_6 struktūras vienības, kas tvaiku stāvoklī līdzīgas P_4O_6 , taču atšķirībā no fosfora oksīda, As_4O_6 nespēj viegli oksidēties par arsēna(V) oksīdu, tā vietā arsēna trioksīds reaģē ar koncentrētu slāpekļskābi un vispirms veidojas H_3AsO_4 (Housecroft and Constable 2002).



Arsēns viegli reaģē ar daudziem citiem ķīmiskajiem elementiem.

Arsēnskābe (H_3AsO_4) ir trīsvērtīga skābe, tā ir labs oksidējošais reaģents.





H_3AsO_3 nav izdalīta brīvā veidā, taču pazīstami ir šīs skābes sāļi $[\text{AsO}_3]^{3-}$.

Līdzīgas īpašības raksturīgas arī antimona savienojumiem, lai gan antimonīti ir labi raksturoti sāļi, antimona(III) oksoskābes nav stabilas (Housecroft un Constable 2002). SbO_2^+ šķīdumā atrodas, ja vide ir ļoti skāba, savukārt $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ jeb SbO_3^- atrodas šķīdumā, ja vide ir nedaudz skāba, neitrāla vai bāziska (Filella *et al.* 2002). Antimona pentoksīds ar grūtībām šķīst ūdenī, veidojot antimonāta anjonu. Arī sārnu metālu hidroksiantimonāti slikti šķīst ūdenī. pH intervālā 2–10 antimona trioksīda šķīdība nav atkarīga no pH, veidojas nedisociējusi viela – antimona hidroksīds ($\text{Sb}(\text{OH})_3$ vai $\text{SbO}(\text{OH})$), ko dažkārt sauc arī par meta-antimonskābi (HSbO_2). Sb(III) skābā vidē atrodas SbO^+ (vai $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$) formā un $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ (vai hidratētā SbO_2^-) formā bāziskā vidē. Brīvā veidā Sb^{3+} jons šķīdumā ir stabils tikai ļoti skābā vidē (Filella *et al.* 2002).

Arsēns un antimons veido trihalogēnīdus. Arsēna trihalogēnīdi veidojas arsēna trioksīdam reaģējot ar halogēnūdeņražskābēm, savukārt antimona trihalogēnīdus (SbX_3) iegūst, antimonam reaģējot ar halogēniem. Trihalogēnīdiem hidrolizējoties, tiek atbrīvota atbilstošā halogēnu saturošā skābe (HX). Antimona(III) hlorīds bieži tiek lietots kā Sb(III) standartviela, to šķīdinot stiprā sālsskābes šķīdumā (Filella *et al.* 2002). Arsēna(V) fluorīds AsF_5 ir vienīgais arsēna halogēnīds, kas ir stabils, ja arsēna oksidēšanās pakāpe ir +5. Antimona trifluorīdam reaģējot ar fluoru iespējams iegūt antimona pentafluorīdu, līdzīgi iegūst arī antimona pentahlorīdu (Housecroft and Constable 2002).

Antimons tāpat kā arsēns veido ķīmiskos savienojumus, kuros tā oksidēšanās pakāpes var būt +3, +5 vai –3. Līdzīgi kā arsēns, antimons ir toksisks, tas ir slikts elektrības un siltuma vadītājs (Housecroft and Constable 2002). Metāliskais antimons istabas temperatūrā ir stabils pret gaisu un mitruma ietekmi. Antimons nešķīst sālsskābē un atšķaidītā sērskābē. Antimons lēni reaģē ar karstu koncentrētu sērskābi, veidojot nestabilu antimona sulfātu un atkarībā no slāpekļskābes daudzuma un koncentrācijas tās iedarbībā antimons var tikt pārvērsts par antimona(III) vai antimona(V) oksīdu. Antimons vislabāk šķīst karajā ūdenī (konc. HCl + konc. HNO_3), kā rezultātā rodas $[\text{SbCl}_6]^-$ šķīdums.

Kontrolētos reakcijas apstākļos antimons reaģē ar skābekli, veidojot oksīdus. Lai gan arsēns, antimons un fosfors atrodas vienā grupā, ne antimona(V) oksīda, ne arsēna(V) oksīda struktūra nelīdzinās P_4O_{10} .

Arsēna un antimona oksīdu kopīgās īpašības:

- katrs no elementiem veido divus oksīdus – As(III), Sb(III) un As(V), Sb(V);
- arsēna oksīdi ir stabilāki salīdzinājumā ar antimona oksīdiem;
- arsēna(V) un antimona(V) oksīdi klasificējami kā skābie oksīdi;
- arsēna(III) un antimona(III) oksīdi klasificējami kā amfotērie oksīdi.

Paaugstinātā temperatūrā antimons reaģē ar sēru, veidojot Sb_2S_3 , bet tiešā veidā nereaģē ar ūdeņradi. Pastāv arī antimonīdi, piemēram, Ag_3Sb , kuros antimona oksidēšanās pakāpe ir -3 (Biver 2011).

Dabā dažādu savienojumu sastāvā arsēns var atrasties cietā, šķidrā un gāzveida agregātstāvoklī. Arsēnam piemīt spēja mainīt oksidēšanas pakāpi. Tam pamatā ir elektronu konfigurācija valences orbitālēs, kas ir daļēji aizpildītas, tādēļ tam piemīt elektronu donora īpašības, gan arī ir iespējama kovalento saišu veidošana. Arsēna spēja mainīties no elektropozitīva stāvokļa, piemēram, okso-anjonos, līdz elektronegatīvam stāvoklim, piemēram, metālu arsenīdos, ir atkarīga no elektronu aizpildīšanas saistošajās un nesaistošajās orbitālēs un tā dažādajiem ligandiem (O' Day 2006).

Dabiskos apstākļos arsēns galvenokārt reaģē ar skābekli un sēru, veidojot gan dažādus ūdenī šķīstošus savienojumus, gan arī minerālus. Arsēna spēja reaģēt ar šiem diviem elementiem, kā arī spēja saistīt metilgrupas ir pamatā daudzu arsēnu saturošu organisko savienojumu sintēzei (O' Day 2006).

Līdz šim veikti vairāki pētījumi saistībā ar antimona saistīšanos ar zemas molekulmasas organiskiem ligandiem. Sb(III) spēj reaģēt ar $-SH$, kā arī $-COOH$ ligandiem. Izmantojot potenciometriskās un polarogrāfiskās metodes veikti pētījumi par antimona(III) saistīšanos ar dažādiem skābekli un sēru saturošiem ligandiem, piemēram, acetil-, formil-, propanil-, tartrāt-, glutaril-, maleil-, malonil- un citiem (Filella *et al.* 2002). Pētījumu rezultāti liecina, ka antimons labāk saistās ar sēru saturošiem ligandiem zemākās temperatūrās, taču augstākās temperatūrās veidojas jaukti ligandu kompleksi, kas satur gan sēra, gan skābekli saturošas funkcionālās grupas. Sb(III) spēja reaģēt ar tiolus saturošām funkcionālām grupām ir būtiska tā toksisko īpašību izpētē, jo notiek

neatgriežama saistīšanās ar tiolgrupas saturošiem enzīmiem. Jāpiemin, ka tiolus saturošie savienojumi tiek lietoti arī kā helatējošie reaģenti ar pretindes iedarbību akūtos saindēšanās gadījumos ar Sb(III) (Filella *et al.* 2002). Izmantojot, hidrīdveidošanās AAS un šķīdinātāju ekstrakcijas metodes, noteikts, ka Sb(V) spēj veidot kompleksus ar polihidroksispirtiem, polifenoliem un α -hidroksikarbonskābēm (citronskābi, DL-ābolskābi, pienskābi).

Arī telūrs ir metalloīds un tā ķīmiskās īpašības ir līdzīgas arsēna un antimona ķīmiskajām īpašībām. Gan telūrs, gan tā savienojumi ir toksiski. Telūrs ir stabils ūdens vidē, taču sārmainos šķīdumos tas šķīst, veidojot telurīta (TeO_3^{2-}) un ditelurīda (Te_2^{2-}) jonus. Telūrs var tikt katodiski reducēts skābos šķīdumos, kā rezultātā iegūst izšķīdušu vai gāzveida ūdeņraža telurīdu vai arī sārmainos šķīdumos, iegūstot Te_2^{2-} un iespējams Te^{2-} jonus. Tas var tikt anodiski oksidēts par Te anhidrīdu (TeO_2) vai telūra oksīdu, telūrskābi un telurātiem. Metālu telurīdi, telurīti un telurāti galvenokārt ir nešķīstoši, izņemot sārmu metālu Te sāļus. Pastāv uzskats, ka skābā vidē Te(IV) atrodas HTeO_2^+ jonu formā (Bouroushian 2010).

Istabas temperatūrā telūra oksīds ir kristāliska, cieta viela. Telūra dioksīdam TeO_2 ir divas struktūras formas. Baltā, kristāliskā α - TeO_2 forma vāji šķīst ūdenī, veidojot H_2TeO_3 . Telūra dioksīdu ir viegli oksidēt par telūra trioksīdu. Telūram nav raksturīga plaša klāsta oksoskābju veidošana. 298 K temperatūrā H_2TeO_3 ir balta cieta viela, ko iespējams dehidratēt, kā rezultātā iegūst atbilstošo dioksīdu. Telūrskābe ir divvērtīga skābe, tās atbilstošās anjonu formas ir $[\text{HTeO}_3]^-$ un $[\text{TeO}_3]^{2-}$ (Housecroft and Constable 2002).

Telūra tetrafluorīds (TeF_4) izturas gan kā fluorīdu donors, gan akceptors. Cietā agregātvoklī telūra tetrafluorīds ir 5-koordinēts un TeF_4 vienības savā starpā tiek saistītas ar Te-F-Te saitēm. Telūra tetrahlorīds (TeCl_4) ir vienīgais stablais telūra hlorīds. 298 K temperatūrā TeCl_4 ir kristāliska cietviela, un kristālrežģis satur tetramēriskas $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ vienības. Šo savienojumu iegūst telūram reaģējot ar hloru. Telūra tetrahlorīds ir hlorīdjonu akceptors, rezultātā veidojas $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ anjoni. Katram no tiem ir regulāra oktaedra struktūra, kaut gan valences līmenī atrodas 14 elektroni, viens elektronu pāris ir stereokīmiski neaktīvs. Telūra heksafluorīds (TeF_6) ir labi raksturots, savukārt binārie telūra hlorīdi nav līdz šim zināmi (Housecroft and Constable 2002).

1.2. Metaloīdu analīzes metodes

Pēdējā laikā jaunu analītisko metožu attīstība sekmējusi elementu ķīmisko formu specificēšanu gan ūdeņos, gan augsnē un sedimentos. Piemēram, jaunu ekstrakcijas metožu attīstība ļauj izšķīdināt atšķirīgas elementu ķīmiskās formas un tādējādi nodrošina to izdalīšanu bez izmaiņām ķīmiskajā sastāvā. Lai izvēlētos ekstrakcijas metodi, svarīgas ir zināšanas par arsēna, antimona un telūra savienojumu saistību augsnē – vai tā ir izgulsnēšanās, adsorbcija vai cita veida saistīšanās. Gruntsūdeņos arsēna koncentrāciju un atrašanās formu var ietekmēt vairāki procesi, piemēram, adsorbcija-desorbcija, izgulsnēšanās-šķīšana, oksidēšanās-reducēšanās, jonu apmaiņa, daļiņu izmērs, organisko vielu saturs, bioloģiskā aktivitāte un ūdens raksturīgās īpašības (Jain and Ali 2000). Vairāki literatūrā aprakstītie pētījumi liecina, ka arsēna savienojumi augsnē uzkrājas adsorbcijas, nevis izgulsnēšanās procesā. Konstatēts, ka arsenātu adsorbcija lineāri korelē ar alumīnija vai dzelzs daudzumu. Hlorīdi, nitrāti un sulfāti būtiski neietekmē arsēna savienojumu adsorbciju, savukārt fosfātjonu klātbūtne to samazina. Tiek uzskatīts, ka adsorbcija pārsvarā notiek uz amorfiem hidroksīdiem, vislabāk adsorbējas arsenāti, tad monometilarsēnskābe, arsenīti un vissliktāk dimetilarsēnskābe (Demesmay and Olle 1997).

Lai novērtētu ar kādiem elementiem vai funkcionālajām grupām metaloīdi saistās augsnē un sedimentos, tiek izmantotas secīgās ekstrakcijas metodes. Secīgos etapos ekstrahenti kļūst arvien stiprāki, lai noskaidrotu pēc iespējas vairāk formas. Literatūrā bieži tiek minēta, vienkāršā ekstrakcijas metode, kur izmanto, piemēram, H_2O , $CaCl_2$, NH_4NO_3 , DTPA (dietilēntriāminpentaetiķskābe), Na_2HPO_4 izvilkumus (Ettler *et al.* 2007), taču ekstrakcijas metodes un izmantojamie reaģenti, līdz ar to nosakāmās frakcijas dažādos literatūras avotos ir atšķirīgas. Vairākos literatūras avotos minēts, ka, izmantojot vienkāršo ekstrakcijas metodi, iespējams noteikt izšķīdušo frakciju, labīlo vai mobīlo frakciju, augiem pieejamās formas frakciju, frakciju, kas saistījusies ar nekristāliskiem oksihidroksīdiem un specifiski sorbēto.

Izmantojot dažādu veidu secīgās ekstrakcijas metodes, iespējams noteikt arsēnu – brīvi apmaināmo, neapmaināmo, uz Fe un Al hemisorbēto frakciju, uz amorfiem Fe oksīdiem, uz kristāliskiem Fe oksīdiem, uz Fe-Mn oksīdiem, ar kalciju saistīto, ar

karbonātiem saistīto, kā arī nespecifiski sorbēto, specifiski sorbēto frakciju (Georgiadis *et al.* 2006, Wilson *et al.* 2010).

Antimona gadījumā izmanto šīs pašas metodes un bez jau minētajām frakcijām iespējams noteikt arī ar mangāna oksīdiem saistīto frakciju (Wilson *et al.* 2010). Veiktie pētījumi par antimona saistību norāda, ka daļa Sb saistās ar ekstrahējamo Fe un Al (oksalāta ekstrakts), taču saistītā antimona daļa variē atkarībā no pētītā parauga (piesārņots vai nepiesārņots), kā arī citiem apstākļiem (Filella *et al.* 2002).

Gan As, gan Sb sorbcijai nozīmīgi ir gan kristāliskie, gan nekristāliskie oksīdu un hidroksīdu minerāli. Savukārt ekstrahētās frakcijas, kas ir saistītas ar organiskajām vielām, ir maz. Salīdzinot As un Sb, proporcionāli vairāk ar organiskajām vielām tiek saistīts As (Wilson *et al.* 2010). Pētījumu rezultāti arī dod informāciju par metaloīdu pieejamību, mobilitāti, kā arī, nosakot to koncentrācijas dažādos ekstraktos, var spriest vai tie ir augiem uzņemamā formā. Lai gan metaloīdi, kas saistīti ar kristāliskiem un nekristāliskiem minerālu oksīdiem un hidroksīdiem tiek uzskatīti kā vidē nekustīgi, tomēr ne visos gadījumos tas var būt patiesi, jo vidē iespējamās redoks izmaiņas, kas var ietekmēt desorbciju un/vai oksihidroksīdu reducējošo šķīšanu.

Nosakot kopējo metaloīdu koncentrāciju paraugā, izmanto sauso vai slapjo mineralizāciju un dažkārt pat abas. Slapjās mineralizācijas gadījumā izmanto vienu vai vairāku skābju kombināciju H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2 , H_3BO_3 , HF kā rezultātā notiek pilnīga metaloīdus saturošo matricu sagraušana (Hudson-Edwards *et al.* 2004). Savukārt metaloīdu specificēšanai parasti tiek lietotas vairākas metodes kopā. Metaloīdu formu identificēšanai un atdalīšanai izmanto hidrīdu ģenerēšanu (HG), šķīdumu hromatogrāfiju (LC), gāzes hromatogrāfiju (GC) un kapilāro elektroforēzi (CE). Hidrīdu veidošanās galvenā priekšrocība ir iespēja to savienot ar dažādām noteikšanas sistēmām (AAS, ETAAS, ICP-AES, AFS, ICP-MS), kas arī uzlabo noteikšanas robežas. Taču trūkumi ir nepiemērotība materiāliem, kas veido gaistošus arsīnus, strikti jākontrolē reakcijas apstākļi, traucējošo elementu klātbūtne samazina HG efektivitāti. Metode ir darbietilpīga viena elementa analīzes metode. CE analīzes ir ātras, ar augstu sadalīšanas efektivitāti, mazu parauga patēriņu un samērā zemām izmaksām, bet trūkums ir zemā jutība pret matricas radītiem traucējumiem (Akter *et al.* 2005).

Atkarībā no mērķa un iespējām, iespējams izmantot dažādas metaloīdu analīzes metodes. To klasifikācija un raksturojums ir sekojošs:

Spektrometriskās metodes. Šo metožu pamatā ir vairāk vai mazāk specifiskas reakcijas, kā rezultātā rodas krāsaini metālu kompleksie savienojumi, ko nosaka mērot gaismas absorbciju pie noteikta viļņa garuma. Specificēšana iespējama, mainot reakcijas apstākļus, piemēram, pH, vai arī kombinējot dažādas atdalīšanas metodes ar dažādām detektēšanas metodēm.

Arsēna noteikšana. Arsēna spektrometriskai noteikšanai var izmantot molibdēnzilā metodi. Tā balstās uz amonija molibdāta(VI) un As(V) mijiedarbību hidrazīna sulfāta klātbūtnē, kā rezultātā veidojas molibdēnzilais. As(III) oksidē ar cērija sulfātu par As(V), mērījumus veic pie 825 nm. Traucējumus var radīt Ge klātbūtne, kā arī izgulsnēšanās uz hidratētiem Fe oksīdiem vai ekstrakcija ar bromīdiem (Niedzielski and Siepak 2003).

Metilsarkanā metode izmantojama arsēna noteikšanai mikroaudzumos. Metode ir vienkārša, nav nepieciešama karsēšana vai šķīdinātāju ekstrakcija. Tā izmantojama gan ūdeņu, gan arī cita veida paraugiem, piemēram, dārzeniem. Ar minēto metodi iegūtie rezultāti salīdzināmi ar ICP-AES noteiktajām vērtībām (Pandurangappa and Kumar 2012).

Izmantojot sudraba ditiokarbamāta (DDTC-Ag) metodi – arsēns, kas no šķīduma izdalīts arsēna hidrīda formā, stipru reducējošo reaģentu (NaBH_4) klātbūtnē veido kompleksus ar DDTC, ko nosaka pie 525 nm. Pateicoties atšķirīgajiem reakcijas ātrumiem, ko ietekmē pH, iespējama As(III) un As(V) specificēšana. Pie $\text{pH} > 6$ veidojas As(III) hidrīdi, pie $\text{pH} 1\text{--}4$ As(V) tiek reducēts par As(III). Traucējumus var radīt gaistošu elementu hidrīdu (Sb, Se, Sn, Te, Bi) veidošanās, kā arī pārejas metāli (Ag, Au, Cr, Cu, Ni, Pt), ja to koncentrācijas ir ievērojami augstākas salīdzinājumā ar dabiskiem apstākļiem (Niedzielski and Siepak 2003). Traucējumus iespējams novērst, pievienojot 1,10-fenantrolīnu vai ar ditizonu veikt iepriekšminēto elementu ekstrakciju. Starptautiskais standarts ISO 6595 rekomendē DDTC-Ag metodi kopējā As noteikšanai ūdens paraugos (Niedzielski and Siepak 2003).

Uzlabotā Džonsona un Pilsona (angļu val. *Johnson and Pilson*) metode, ļauj noteikt As koncentrācijas $0,03\text{--}5,3 \mu\text{mol/L}$ ($< 2\text{--}400 \mu\text{g/L}$) intervālā, ja izšķīdušo fosfātu koncentrācija gruntsūdenī ir $2\text{--}30 \mu\text{mol/L}$ (Dhar *et al.* 2004).

Dažādas metodes tiek izmantotas arsēna atdalīšanai vai koncentrēšanai ūdens paraugos, piemēram, destilācija pēc reducēšanas līdz arsēna hidrīdam, halogēnīdu ekstrakcija ar CCl_4 skābā vidē, dietilditiokarbamāta-As(III) kompleksa ekstrakcija (Niedzielski and Siepak 2003).

Antimona noteikšana. Visbiežāk izmantotā Sb noteikšanas spektrometriskā metode ir balstīta uz briljantzaļā kompleksa veidošanos pēc Sb(V) reducēšanas līdz Sb(III), izmantojot cērija sulfātu un hidroksilamīna hidrohlorīdu. Šādā formā Sb nosaka pie 620 nm viļņa garuma.

Antimons veido kompleksus arī ar bromopirogalola sarkano (BPR). Sb(III) un Sb(V) atšķiras viļņu garumi pie kuriem ir maksimālā gaismas absorbcija, tas ļauj šo metodi izmantot Sb formu atšķiršanai.

Izmantojot Na dodecilsulfāta un nonilofenoksipolietoksietanolu (OP) micelāro sistēmu 80 °C temperatūrā, iespējams noteikt Sb(III) binārajā Sb(III)/Sb(V) sistēmā pie 538 nm viļņa garuma, sasniedzot noteikšanas robežu 40 µg/L. Metode ir selektīva 10 kārtīgam Sb(V) pārkūmam un noteikšanu neietekmē pārejas metālu un anjonu klātbūtne (Niedzielski and Siepak 2003).

Antimonu bieži nosaka, izmantojot rodamīnu B. Mijiedarbojoties SbCl_6^- ar rodamīnu B, veidojas violeti rozā komplekss, ko iespējams ekstrahēt ar benzolu vai etilēteri un maksimālā gaismas absorbcija ir pie 565 vai 552 nm viļņa garuma. Citā Sb noteikšanas metodē izmanto jodīdjonus – Sb ar jodīdioniem sērskābes klātbūtnē veido dzeltenzaļu komplekso savienojumu, ar maksimālo gaismas absorbciju pie 425 nm un 330 nm viļņa garuma. Iepriekšminētajām metodēm sākumā rekomendējama parauga sagatavošana, izgulsnējot ar hidratētu mangāna oksīdu, hlorīdu kompleksa ekstrakcija ar izopropilēteri HCl vidē, jodīdu kompleksu ekstrakcija ar benzolu H_2SO_4 vidē un ditiokarbamātu kompleksu ekstrakcija skābā vidē (Niedzielski and Siepak 2003).

Elektrokatalītiskās metodes. Šo metožu galvenās priekšrocības ir iespējas noteikt elementus dabā esošajās koncentrācijās, kā arī iespējama formu specificēšana. Galvenie trūkumi – iespējams analizēt nelielu elementu skaitu un grūti pielietojama sēriju analīzēm dažādu matricu paraugiem.

Voltamperometriskās stripinga metodes pārsvarā balstās uz As(V) reducēšanu par As(III), jo tiek uzskatīts, ka As(V) ir elektroķīmiski neaktīvs. Arsēna noteikšanai izmanto Hg vai Au (vai arī Hg un Au pārklātus) elektrodus.

Arsēna noteikšanai dzeramajā ūdenī izmantota diferenciālā impulsa katoda stripinga voltamperometrija (DPCSV), to iespējams izmantot arī formu specificēšanai. Antimonu iespējams noteikt, izmantojot diferenciālo impulsa anoda stripinga voltamperometriju (DPASV) ar modificētu oglekļa elektrodu, noteikšanas limits 1 µg/L. Adsorbcijas stripinga voltamperometrija (ASV) izmantota, lai noteiktu Sb formas, noteikšanas pamatā ir atbilstošo pīķu potenciālu starpība. Noteikšanas robeža Sb(III) 0,21 µg/L un Sb(V) 0,56 µg/L (Niedzielski and Siepak 2003).

Jonu apmaiņas metodes. Ūdeņos arsēna ķīmisko formu specificēšanai efektīvi izmantojama ir jonapmaiņas metode. To veic, jo būtiska ir ne tikai kopējā arsēna koncentrācija ūdenī, bet arī tas, kādā formā ir arsēns, jo katrai no arsēna formām ir atšķirīgs toksiskums, noturīgums vidē, kā arī kustīgums. Arsēna formu atdalīšana, izmantojot jonu apmaiņas metodi, balstās uz katras formas skābes disociācijas konstantes (pK_a) vērtību, un formas tiek atdalītas, kontrolējot šķīduma pH vērtību (Kim 2001). Jonu apmaiņas metode ir pamatā arsēna savienojumu atdalīšanai, izmantojot cietfāzes ekstrakcijas kārtidžus (Yalcin and Le 2001).

Atomabsorbcijas spektrometrijas metodes. Visbiežāk izmantotas tiek liesmas atomabsorbcijas spektrometrija (FAAS), elektrotermālā AAS (ETAAS) jeb grafīta krāsniņas AAS (GFAAS) un hidrīdu veidošanās AAS (HG AAS). FAAS metode ir mazāk jutīga salīdzinājumā ar abām pārējām metodēm, tās noteikšanas robeža ir mērāma mg/L, tādēļ tā nav piemērota metaloīdu noteikšanai, piemēram, bioloģiskas izcelsmes paraugos, savukārt ir efektīvi izmantojama paraugos ar lielām metaloīdu koncentrācijām.

Atomu fluorescences spektrometrija (AFS). Metode balstīta uz līdzīga principa kā atomabsorbcijas spektrometrija. Starojumu, kas nāk no spēcīga gaismas avota, absorbē plazma, ko ģenerē liesma vai elektrotermālais atomizētājs. Absorbcija izraisa atomu ierosināšanu, un atgriežoties pamata stāvoklī, atoms emitē starojumu (fluorescence). Emitētās fluorescences viļņa garums var būt tāds pat kā ierosināšanas (rezonances fluorescence), lielāks (veidojoties starojumu emitējošam starpproduktam) un mazāks

(termoluminiscence). Starojuma intensitāte ir proporcionāla atomu koncentrācijai plazmā, kas ļauj to izmantot kvantitatīvajā noteikšanā.

Metodes, kas spēj noteikt elementus, kam ir lielāka atommasa kā Na, ir rentgenstaru fluorescence (XRF) un daļiņu inducētā rentgenstaru emisija (PIXE). Rentgenstaru fluorescence metodē paraugs tiek apstarots ar rentgenstarojumu, un tad tas emitē sekundāro rentgenstarojumu (rentgenfluorescence). Katram elementam ir raksturīgs starojuma spektrs un spektrālo līniju intensitātes ir proporcionālas dotā elementa koncentrācijai paraugā. PIXE metodē atomi tiek ierosināti, tos bombardējot ar ātriem protoniem, un metodes jutīgums ir 100 reižu augstāks kā XRF. Fluorescences metožu noteikšanas robežas sasniedz mg/L – µg/L vērtības (Niedzielski and Siepak 2003).

Plazmas spektrometriskās metodes. Plazmas spektrometrisko metožu pamatā ir elementu elektromagnētiskā starojuma emisija, tos ierosinot augstā temperatūrā. Katrs elements emitē starojumu pie raksturīgā viļņu garuma, un intensitāte proporcionāla elementa koncentrācijai paraugā. Metode, kuras pamatā ir plazmas ierosināšana un emisijas spektra analīze ir induktīvi saistītā plazmas – atomemisijas spektrometrija (ICP-AES). Atomu jonizācija plazmas stāvoklī augstās temperatūrās ar iespēju identificēt jonus, izmantojot masas spektrometriju – induktīvi saistītās plazmas masas spektrometrija (ICP-MS). Induktīvi saistītās plazmas metodes ļauj noteikt vairākus elementus plašā koncentrāciju intervālā dažu minūšu laikā (Hudson-Edwards *et al.* 2004, Niedzielski and Siepak 2003). Galvenā ICP-MS and ICP-AES priekšrocība ir zemās noteikšanas robežas (µg/L, ng/L).

Neitronu aktivācijas analīzes (NAA). Neitronu aktivācijas analīze ir viena no radioķīmisko analīžu metodēm. NAA, izmantojot neitronus kā aktivējošās daļiņas, ir viena no universālākajām metodēm dažādu materiālu ķīmiskā sastāva noteikšanai. Neitronu avots var būt kodolreaktors vai ģenerators. As noteikšanas robeža ir 0,02 µg/L. Specificēšanu var veikt pēc atbilstošas parauga priekšapstrādes. Nosakot Sb(III) un Sb(V) pēc izgulsnēšanas pie attiecīgā pH, noteikšanas robežas vērtības ir mērāmas ng/L. Metodes priekšrocība – paraugs netiek sagrauts un to iespējams izmantot atkārtoti, trūkumi – var būt ilgs analīzes laiks (tas atkarīgs no pētāmā elementa) (Niedzielski and Siepak 2003).

Rentgenstaru spektrometrijas metodes. Protonu ierosinātās rentgenstaru emisijas spektrometrijas (PIXE) pamatā ir parauga bombardēšana ar lādētām daļiņām, kā rezultātā tiek emitēts paraugā esošo elementu raksturīgais rentgenstarojums. PIXE ir multielementu analīzes metode, tā nav destruktīva metode un nepieciešams mazs parauga daudzums (> 1 mg), tā noteikšanas robeža ir mg/L (Yadav *et al.* 2006).

Rentgenabsorbcijas metodes ir tiešās metodes, kas ļauj pierādīt saistīšanās formas starp joniem un minerāliem, kā arī sniedz informāciju par oksidēšanās pakāpi. Iepriekš minētās metodes pamatojas uz rentgenstaru sorbciju atomā tuvu vai pat virs atoma pamata enerģijas līmeņiem. Rentgenabsorbcijas procesā krītošais rentgena kvants izsit iekšējās čaulas elektronu un atoms pāriet ierosinātā stāvoklī, kam raksturīgā enerģija ir vienāda ar iekšējo čaulu jonizācijas enerģiju. Pēc ierosināšanas atoms atgriežas pamatstāvoklī, izstarojot rentgenfluorescences kvantu vai Ožē elektronu. Praktiski rentgenabsorbcijas spektru var iegūt mērot starojuma intensitāti pirms un aiz parauga (saskaņā ar Lamberta-Bēra likumu), kā arī no jebkura cita eksperimenta, kurā iegūtā eksperimentālā vērtība ir proporcionāla rentgenabsorbcijas koeficientam (Kuzmins 2008, Newville 2004).

Rentgenabsorbcija (XAFS) iedalās divos reģionos—rentgenabsorbcijas spektra izstieptā sīkstruktūra (EXAFS) un rentgenabsorbcijas spektra piemalas struktūra (XANES). Abos gadījumos ir viena fizikālā izcelsme, bet interpretācijas ērtības dēļ pastāv sadalījums divos reģionos. EXAFS reģionā iespējams noteikt struktūras parametrus – starpatomu distances, koordinācijas skaitli, Debaja-Vallera temperatūras faktoru, kā arī noteikt adsorbētā atoma kaimiņatomu. XANES reģionā iespējams noteikt oksidēšanās pakāpi un adsorbētā atoma koordināciju (piemēram, oktaedrisks, tetraedrisks) (Ivashkevich *et al.* 2008, Newville 2004). Šīm analīzēm ir būtiska loma šķīdumu, amorfū vielu, kā arī kristālisku vielu pētījumos. Lai iegūtu labas kvalitātes rentgenabsorbcijas spektru, jāizmanto sinhrotronā avota rentgenstarojums, jo tam piemīt unikālas īpašības, kā arī tā intensitāte daudzkārt pārspēj rentgenlampas intensitāti.

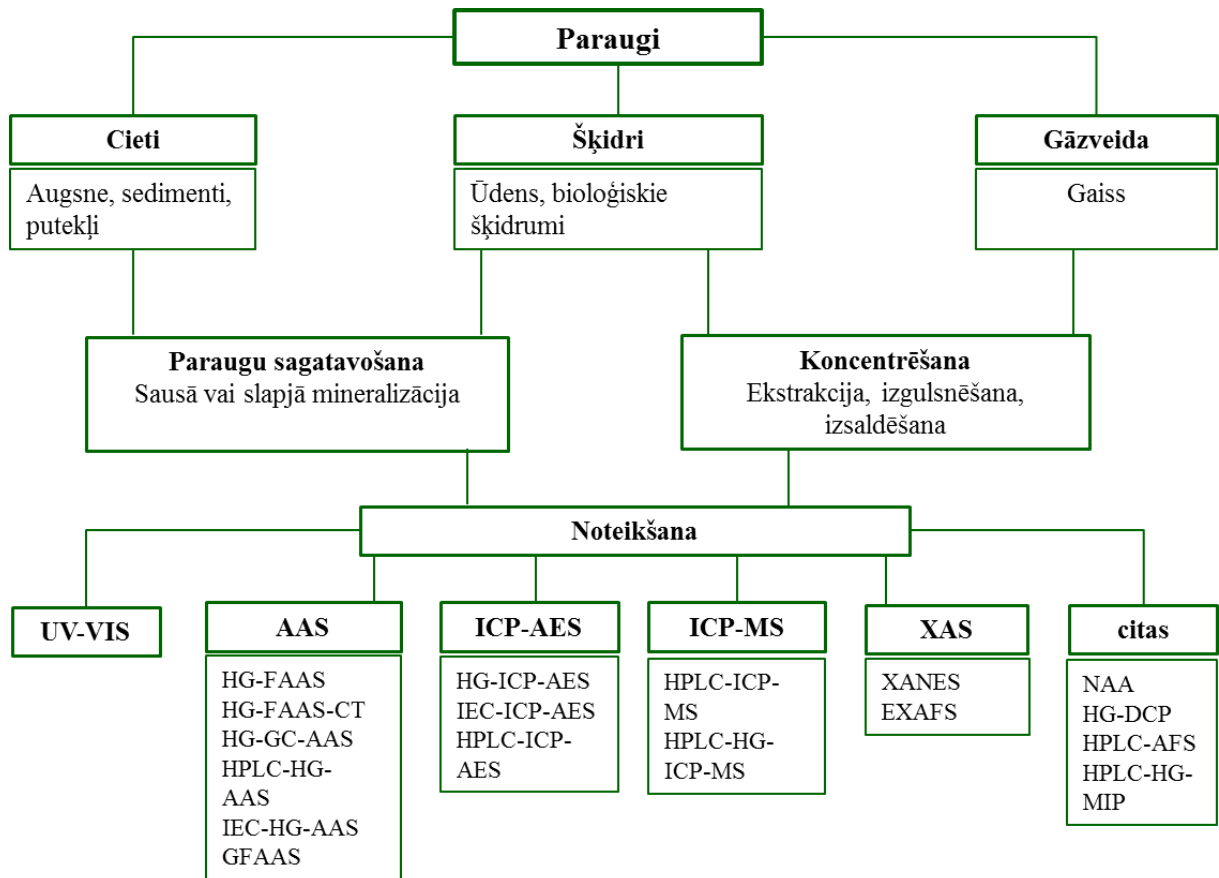
Rentgenabsorbcijas metodes, kā arī secīgās ekstrakcijas metodes, iespējams, efektīvi izmantot metaloīdu specificēšanai cietās fāzēs. Izmantojot abas iepriekš, minētās metodes iespējams novērot arī sezonālo ietekmi uz As koncentrāciju mainību vidē. Publicētie pētījumi norāda, ka, piemēram, vasarā As(III) un As(V) saistās ar karbonātiem,

rudenī un ziemā ar Fe oksīdiem un pavasarī ar silikātiem. Jāpiemin, ka izmantojot klasiskās ekstrakcijas metodes, jāuzmanās, lai nenotiktu As(III) oksidēšanās, tādēļ tās ieteicams veikt tumsā, lai novērstu fotoķīmiskās oksidēšanās iespējamību. Savukārt EXAFS metodes pielietojums var nedot gaidītos rezultātus, pētīt nepiesārņotas augsnes un sedimentus, kur As koncentrācija ir zema (< 20 mg/kg), taču šo trūkumu iespējams var novērst, izmantojot spēcīgāku fotonu starojumu (Plant *et al.* 2003).

Hromatogrāfiskās metodes. Hromatogrāfiskās metodes – gāzu hromatogrāfija (GC) un augstefektīvā šķidrums hromatogrāfija (HPLC) sniedz detalizētāku informāciju kā iepriekšminētās metodes. Tās ļauj identificēt specifiskus gan organiskus, gan neorganiskus metālus saturošus savienojumus (Niedzielski and Siepak 2003).

Metaloīdu specificēšanai un katras formas koncentrācijas noteikšanai izmanto vairākas metodes, kas var tikt sajūgtas kopā. Arsēna, antimona un telūra savienojumu specificēšanai bieži tiek izmantota jonu hromatogrāfija, augstefektīvā šķidrums hromatogrāfija (HPLC) kopā ar induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (ICP-MS) un induktīvi saistītās plazmas optiskās emisijas spektrometriju (ICP-OES), atomu absorbcijas spektrometriju ar hidrīdu veidošanās sistēmu un citas masspektrometrijas metodes (Bednar *et al.* 2004, Gomez *et al.* 1997, Harada and Takahashi 2009, Niedzielski and Siepak 2003, Steely *et al.* 2007, Yalcin and Le 2001, Yu *et al.* 2003). Piemēram, Sb(III) un Sb(V) noteikšanai piesārņotās augsnēs izmantota HPLC-ICP-MS metode (Steely *et al.* 2007), savukārt Te(IV) un Te(VI) noteikšanai ūdens paraugos iespējams izmantot cietfāzes ekstrakciju kombinācijā ar ICP-MS, kur Te(IV) atdala, izmantojot cietfāzes ekstrakciju, bet kopējo Te un Te(VI) saturu nosaka ar ICP-MS metodi (Yu *et al.* 2003). Katrā no minētajām metodēm metaloīdu savienojumu analizēšanai no dabas objektiem nepieciešama īpaši rūpīga paraugu sagatavošana. Lai to veiktu, tiek izmantotas dažādas pieejas un reaģenti, kā arī tiek lietotas vairākas metodes secīgi viena aiz otras. Piemēram, jūras ūdens analizēšanā, vispirms atdala sāļu matricu, kompleksos saista mazās koncentrācijās esošos elementus, pēc tam seko cietfāzes ekstrakcija un rentgenstaru fluorescences analīze (Stanizewski and Freimann 2008). Lai noteiktu metaloīdus, kas saistījušies ar organiskām vielām, piemēram, humusvielām, iespējams izmantot eksklūzijas hromatogrāfiju, kas sajūgta ar ICP-MS (SEC-ICP-MS) (Steely *et al.* 2007).

Metaloidu noteikšanas un specificēšanas analīžu apkopojums dažādos vides paraugos attēlots 1.1. attēlā (Niedzielski and Siepak 2003).



1.1. att. Metaloidu noteikšanas un specificēšanas analīžu apkopojums dažādos vides paraugos (autores attēls, izmantojot Niedzielski and Siepak 2003)

Metaloidu noteikšanai izmantoto metožu klāsts ir plašs, taču ne visas ir piemērotas rutīnas analīzēm, dažās tiek izmantoti toksiski organiskie šķīdinātāji, citās – rezultātā veidojas toksiski savienojumi, piemēram, arsīns. Būtisks metodes pielietojuma ierobežojošs faktors ir izmaksas, kā arī dažas metodes ir laikietilpīgas un nepieciešamas sarežģītas paraugu sagatavošanas procedūras. Lai gan elementu noteikšanai iespējams izmantot daudzas dažādas metodes, arsēna noteikšanai rekomendētās standartmetodes ir HG AAS, ETAAS, ICP un spektrofotometriskā Ag ditiokarbamāta metode. Savukārt Sb un Te noteikšanai – FAAS, HG AAS, ETAAS. Mūsdienās pētījumos arvien plašāk tiek izmantotas EXAFS un XANES metodes.

1.3. 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 plaši izplatīts Zemes garozā, tas ir vairāk nekā 300 minerālu sastāvā. 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.

Arsēna savienojumi nonāk okeānos izšķīdušā vai suspendētā veidā no $612 \cdot 10^8$ līdz $2380 \cdot 10^8$ g/gadā (Mohan and Pittman 2007). Nepiesārņotās teritorijās arsēna koncentrācija ūdeņos ir 0,1 līdz 1,7 $\mu\text{g/L}$, savukārt gruntsūdeņos dažādās pasaules vietās no 0,1 līdz 7500 $\mu\text{g/L}$. 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. Lauku apvidos arsēna koncentrācija lietus ūdenī un sniegā ir mazāka kā 0,03 $\mu\text{g/L}$ (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). Apvidos, netālu no metālu kausēšanas un ogļu dedzināšanas vietām, arsēna koncentrācija lietus ūdenī un sniegā ir ap 0,5 $\mu\text{g/L}$, bet atsevišķās vietās konstatētas arī augstākas koncentrācijas – pat 16 $\mu\text{g/L}$ (Plant *et al.* 2003).

Pēdējā laikā arvien vairāk uzmanības tiek pievērsts antimonam, tā izplatībai, mobilitātei vidē. Lai gan antimons vidē ir mazāk izplatīts nekā arsēns, tomēr tas ir vairāk nekā 100 minerālu sastāvā (Kyle *et al.* 2011). Antimons vidē nonāk līdzīgi kā arsēns, tā koncentrācijas nepiesārņotos ūdeņos parasti ir zemākas par 1 $\mu\text{g/L}$, saldūdeņos 0,03–10 ng/L, jūras ūdeņos tas vidēji ir 184 ± 45 ng/L, bet varbūt līdz pat 430 ng/L, taču ievērojami

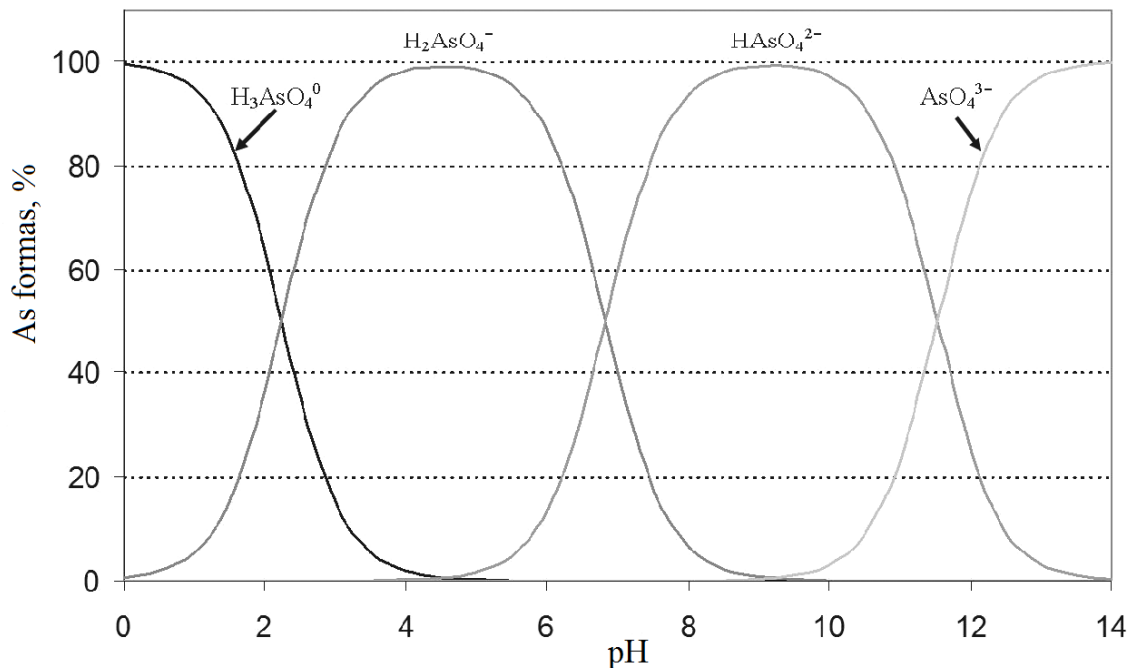
lielākas Sb koncentrācijas ir ģeotermālos ūdeņos, kur atkarībā no apstākļiem Sb vērtības variē no 0,5 g/L līdz pat 100 g/L, taču piesārņotās teritorijās tās var būt pat 100 reizu augstākas (Filella *et al.* 2002a, Leuz 2006). Saldūdeņos antimona koncentrācija parasti variē no dažiem ng/L līdz dažiem µg/L atkarībā no atrašanās vietas, un līdz ar to atkarībā no iespējamajām eksistējošajām fizikālajām un ķīmiskajām ietekmēm, kā arī piesārņojošo vietu tuvuma. Antimona koncentrācijas sedimentos un augsnēs parasti ir daži µg/g, augstākas koncentrācijas visbiežāk saistītas ar antropogēno piesārņojumu (Filella *et al.* 2002a). Novērojumi liecina, ka antimona mobilitāte augsnēs ir samērā zema. Piesārņotās vietas, kur Sb koncentrācija augsnēs ir augsta, tā saturs augos ir zems, taču ir arī atsevišķi izņēmumi piemēram, *Chalciporus* un *Suillus* (Ettler *et al.* 2007). Antimona savienojumi ir samērā gaistoši, un tie var nonākt atmosfērā, sadegot atkritumiem, fosilam kurināmajam, kā arī metālu kausēšanas procesos. Parasti antimona koncentrācijas aerosolos virs nepiesārņotām vietām (atklātiem okeāniem) ir mazāk par 0,1 ng/m³ un līdz pat vairākiem ng/m³ virs industriālām teritorijām (Filella *et al.* 2002a). Antimona savienojumiem atmosfērā varētu būt būtiska nozīme antimona ciklā, taču līdz šim par to nav pieejama informācija. Sadegot antimonu saturošiem savienojumiem, tas saistās ar smalkām daļiņām, nonāk atmosfērā, un ar nokrišņiem var atkal nonākt uz zemes. Nozīmīgi ir tas, ka antimona oksīdi ir slikti šķīstoši un tas var būtiski ietekmēt antimona mobilitāti virszemes ūdeņos un augsnēs.

Telūrs vidē sastopams relatīvi reti, šī iemesla dēļ pētījumu skaits, kas saistīts ar telūra noteikšanu un atrašanās formām vidē ir neliels. Taču pēdējā laikā instrumentālo analīžu metožu attīstības dēļ iespējams noteikt arī nelielus elementa daudzumus, kā arī veikt formu specificēšanu. 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 reizu lielāks kā tā vidējais saturs Zemes garozā (Hein *et al.* 2003). Tomēr nelielā pētījumu skaita dēļ, Te izplatība Zemes garozā nav pilnībā zināma. Līdz šim iegūtās zināšanas par telūra savienojumu ģeoķīmiju ūdeņos ir nepilnīgas. 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 ar kārtu no dažiem ng/L līdz vairākiem µg/L (Dopp *et al.* 2004).

1.3.1. Metaloīdu ķīmiskās atrašanās formas ūdeņos

Reducēšanās-oksidēšanās potenciāls un pH vērtība ir galvenie faktori, kas ietekmē metaloīdu ķīmiskās atrašanās formas ūdenī. Piemēram, H_2AsO_4^- dominē pie zemām pH vērtībām oksidējošos apstākļos, savukārt pie augstākām pH vērtībām dominē HAsO_4^{2-} (1.2. att.). Reducējošos apstākļos, ja pH mazāks par 9, dominē H_3AsO_4 (Mohan and Pittman 2007, Smedley and Kinniburgh 2002). Arsenāti pēc struktūras (tetraedriska) ir līdzīgi fosfātiem, tiem ir arī līdzīgas pK_a vērtības, savukārt dominējošā As(III) forma ir arsēnpaskābe, kas atrodas neitrālā formā, tai ir piramidāla struktūra un atšķirībā no fosforskābes un arsēnskābes, tā ir vāja skābe ($\text{pK}_a = 9,22$). Lādiņa trūkums As(III) savienojumiem norāda uz mazāku potenciālu saistīties ar lādētām cietām daļiņām, piemēram, mālu minerāliem un augsnē atrodamiem metālu oksihidroksīdiem salīdzinājumā ar As(V). Tas savukārt nozīmē, ka As(V) vidē ir mazkustīgāks kā As(III) (Wilson *et al.* 2010).



1.2. att. As(V) ķīmiskās formas atkarībā no pH (Henke 2009)

Pārsteidzošs atklājums veikts 2010. gada nogalē, kad atklātas baktērijas, kurās fosfors ir aizvietots ar arsēnu. Baktērijas izdalītas no Mono ezera Kalifornijā un konstatēts, ka tās aizvieto fosforu ar arsēnu, lai veicinātu augšanu. Var piebilst, ka ezers, no kura izdalītas baktērijas ir stipri sāļš ar augstu izšķīdušā arsēna koncentrāciju (vidēji 200 $\mu\text{mol/L}$). Pētījuma dati pierāda arsenāta esamību makromolekulās, kas parasti satur fosfātus, visvairāk tas ir nukleīnskābēs un proteīnos (Wolfe-Simon *et al.* 2011). Ar šīm baktērijām veiktie pētījumi, pierādījuši, ka to augšanu ietekmē arsēna daudzums, un arsēna klātbūtnē augšana ir daudz intensīvāka salīdzinājumā ar fosfora klātbūtni. Līdz šim nav skaidrs kā arsēns iekļaujas biomolekulas struktūrā, kā arī nav zināms mehānisms pēc kāda šādas molekulas darbojas (Wolfe-Simon *et al.* 2011).

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, pH un iespējama stabilizēšana ar organiskajiem ligandiem, piemēram vīnskābi (Filella *et al.* 2002a, Wilson *et al.* 2010). Pateicoties tam, ka Sb

salīdzinājumā ar As un P ir lielāks jona rādiuss un mazāks lādiņa blīvums, Sb(V) koordinācijā ar skābekli veido oktaedrisku struktūru atšķirībā no As(V) un P tetraedriskajām struktūrām. Šī iemesla dēļ antimonskābei deprotonējoties, rodas oktaedriskais antimonāta jons $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, kas ir dominējošā Sb(V) forma relatīvi plašā pH intervālā. Antimonam šķīstot ūdenī, oksidējošā vidē veidojas anjoni $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ (virs pH 2,7) un reducējošā vidē – $\text{Sb}(\text{OH})_3^0$, $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$, $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$ (Filella *et al.* 2002, Wilson *et al.* 2010). Atkarībā no oksidēšanās pakāpes antimons ūdeņos parasti atrodas šķīstošā formā, pH intervālā kāds parasti raksturīgs dabas ūdeņiem, Sb(V) atrodas negatīvi lādētā formā ($\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, SbO_3^-), bet Sb(III) – neitrālā ($\text{Sb}(\text{OH})_3$ jeb HSbO_2) formā. Ūdeņos oksidējošos apstākļos dominē šķīstošākās Sb(V) formas, kas parasti ir $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ jonu formā. Pētījumi liecina, ka Sb(III) ir lielāka tieksme saistīties ar Al, Mn un Fe hidroksīdiem salīdzinājumā ar tā oksīdu (Sb_2O_3) un Sb(V). No iepriekš minētā var secināt, ka oksidējošie procesi var veicināt antimona mobilitāti vidē.

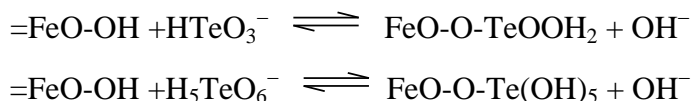
Saldūdeņos, jūras ūdeņos, kā arī virszemes ūdeņos identificēti ir arī antimona organiskie savienojumi – monometilantimonskābe, dihidrokso(okso)-metilantimons ($\text{CH}_3\text{SbO}(\text{OH})_2$), dimetilantimonskābe, dimetil-hidrokso(okso) antimons ($((\text{CH}_3)_2\text{SbO}(\text{OH}))$). Organiskie antimona savienojumi parasti ir līdz 10% no kopējā antimona satura. Līdz šim upju un ostu sedimentos noteikti arī mono-, di-, trimetil- un trietil- antimona atvasinājumi, un metilētie antimona savienojumi konstatēti arī atkritumu izgāztuvēs un notekūdeņos (Filella *et al.* 2002).

Telūrs ūdeņos ir mazās koncentrācijas, taču tas ir toksisks dažādiem organismiem. Ūdeņos telūrs atrodas 4 oksidēšanās pakāpēs (–2, 0, 4, 6). Reducētās oksidēšanās pakāpēs (–2) tas var veidot metālu sāļus un kompleksus vai saistīties ar organiskām vielām. Te(IV) un Te(VI) ir visbiežāk sastopamās neorganiskās telūra formas vidē, kas iespējams atrodas oksoanjoni (TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-}) vai hidroksīdjonu ($\text{Te}(\text{OH})_6$, $\text{TeO}(\text{OH})_3^-$) 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. Turklāt ūdenī izšķīdušā telūra koncentrācija palielinās reducējošos apstākļos. Līdz ar to var secināt, ka šķīstot Fe savienojumiem, Te tiek atbrīvots, un ūdeņos palielinās tā koncentrācija. Atsevišķi pētījumi norāda, ka Te(VI) ir dominējošā forma okeānos, un to galvenokārt saista Fe-Mn savienojumi. Literatūrā aprakstīto pētījumu

rezultāti liecina, ka Te(IV) raksturīga nedaudz lielāka tieksme saistīties ar ferihidrītu nekā Te(VI) (Harada and Takahashi 2009).

Metaloīdu (As, Sb, Te) reducētās un oksidētās formas ūdeņos atrodas neitrālā vai anjonu hidroksīdu kompleksu un oksoanjonu formā, un visos gadījumos tiem ir līdzīga tieksme saistīties ar Fe-Mn savienojumiem. Tiek uzskatīts, ka Fe savienojumiem ir būtiska nozīme As(III) un Sb(III) savienojumu oksidēšanā un līdzīgā veidā iespējams arī Te(IV) tiek oksidēts par Te(VI).

Telūra savienojumu sorbciju uz Fe savienojumiem iespējams aprakstīt ar ligandu apmaiņas reakciju, kur virsmas hidroksilgrupas var tikt aizvietotas ar sorbēto anjonu (Hein *et al.* 2003):



Telūru samērā viegli ir saistīt no ūdens un izgulsnēt sedimentos ar izgulsnēšanās un kompleksveidošanās metodēm, kā arī ūdens organismu bioloģisko procesu rezultātā. Telūra oksīds var tikt reducēts nešķīstošā formā vai telurīda minerālos anaerobās mikroorganismu elpošanas rezultātā, kā arī izgulsnēts ar pīrītu un metālu sulfīdiem (Wu *et al.* 2014).

Telūra(IV) oksoanjons (TeO_3^{2-}) ir toksisks vairumam baktēriju, ja tā koncentrācija ir 1 $\mu\text{g/mL}$. Tomēr dabā eksistē telurītu rezistentās baktērijas, kam piemīt spēja reducēt TeO_3^{2-} līdz mazāk toksiskajam Te(0), kā rezultātā šūnā novērojamas melnas metāliskā Te nogulsnes (Amoozegar *et al.* 2012, Chasteen *et al.* 2009). Nesenie pētījumi liecina, ka telurītu-rezistentie organismi ietver ~10% no mikroorganismu populācijas. Tie izolēti no smago metālu piesārņotām augsnēm, ģeotermālajiem ūdeņiem, sāls purvu nogulumiem, hipersālām augsnēm (Amoozegar *et al.* 2012). Amoozegar *et al.* (2012) konstatējuši, ka halofīla baktēriju dzimta *Thermoactinomyces sp. QS-2006* spēj eksistēt telurītu šķīdumā, pat telūra koncentrācijai sasniedzot 500 mmol/L. Šī baktēriju dzimta spēj saistīt telūru pH intervālā 7–10 un temperatūras intervālā (30 – 45°C), kā arī dažādas koncentrācijas sāļu klātbūtnē. Maksimālā telurīta saistīšana (95,5%) noris vidē, kur NaCl saturs ir 1–3%, pH 7,5, 35°C temperatūrā. Pētījuma rezultāti liecina, ka Te savienojumi tiek sorbēti citoplazmā un uz baktēriju sienas (Amoozegar *et al.* 2012).

1.3.1. Metaloīdu ķīmiskās atrašanās formas augsnē un sedimentos

Augsnē un sedimentos metaloīdi var pastāvēt vairāku dažādu ķīmisko formu veidā, piemēram, arsēns, antimons un telūrs konstatēts neorganisko anjonu (arsenītu, arsenātu, antimonītu, antimonātu, telurītu, telurātu) vai metālorganisko formu veidā.

Pateicoties identiskajai ārējās orbitāles elektronu konfigurācijai arsēns un antimons vidē galvenokārt pastāv vienādās oksidēšanās pakāpēs (-3 līdz +5). Abi elementi galvenokārt pastāv oksīdu, hidroksīdu, oksoanjonu formā ar oksidēšanās pakāpi +5 aerobā vidē (antimonāti, arsenāti) vai ar +3 oksidēšanās pakāpi anaerobā vidē (antimonīti, arsenīti) (Mason *et al.* 2012, Wilson *et al.* 2010, Xi *et al.* 2011.). Primārie antimona minerāli lielākoties ir ūdenī nešķīstoši, taču oksidējošos apstākļos, veidojas sekundārie savienojumi, kas nodrošina antimona izplatību gan ūdeņos, gan augsnē (Diemar *et al.* 2009).

Dabiskos apstākļos arsēna un antimona atrašanos vidē nosaka to saistīšanās ar sulfīdu minerāliem, jo šo elementu koncentrācijas sulfīdu minerālos ir relatīvi augstas. Pastāv uzskats, ka dabā arsenopirīts, kā arī citi arsēna sulfīdu minerāli, veidojas tikai augstas temperatūras apstākļos Zemes garozā, taču reducējošos apstākļos tie sastopami arī nogulumos. Reducējošos apstākļos sēra klātbūtnē, kur ir pietiekami augstas As koncentrācijas veidojas As(III) sulfīdi, piemēram, orpiments un realgars, kas atbilstoši ir stabilākās As formas reducējošos apstākļos un šādi pat secinājumi attiecas arī uz Sb(III), kur stabilākā forma reducējošos apstākļos ir stibnīts (Wilson *et al.* 2010). Pirītu (FeS₂) klātbūtne un tā dēvēšana upju, ezeru un okeānu ūdeņos un sedimentos, padara iespējamu arsēna atbrīvošanu un līdz ar to veicina tā mobilitāti vidē. Pirīts ir stabils reducējošos apstākļos, bet aerobos apstākļos tas oksidējas un veido dzelzs oksīdus, tādējādi atbrīvojot arsēnu. Zināms, ka arsēns un antimons stipri adsorbējas uz dzelzs oksīdiem, kā arī uz citu metālu oksīdiem, piemēram, alumīnija un mangāna. Šī iemesla dēļ atkarībā no vides apstākļiem arsēns var tikt atkārtoti saistīts ar metālu oksīdiem. Ja metaloīdi tiek adsorbēti uz metālu virsmas reducējošu apstākļu ietekmē, mainās metālu oksīdu redoks īpašības, tā rezultātā iespējama metaloīdu savienojumu mobilizācija ūdens tilpnēs (Shipley 2007).

Virszemes ūdeņos dabisku procesu rezultātā arsēna un antimona savienojumi galvenokārt nokļūst no arsēnu saturošiem minerāliem, kurus iedala divās grupās. Pirmās

grupas arsēnu saturoši minerāli – sulfīdi, sulfoarsenīdi, piemēram, pirīts (FeS_2), piroīts (FeS) un tajos – arsēna masas daļa ir līdz 5%, arsenopirītā (FeAsS) ir līdz pat 50% As. Antimonu saturoši minerāli ir stibnīts (Sb_2S_3), tetrahedrīts ($(\text{CuFe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), džeimsonīts ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$), bolangerīts ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$), pirargirīts (Ag_3SbS_3), kā arī oksīdi – senarmonīts (Sb_2O_3), bindheimīts ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH})$), kermesīts ($\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$) un stibikonīts ($\text{Sb}^{+3}\text{Sb}_2^{+5}\text{O}_6(\text{OH})$). Šie savienojumi saistīti rūdās (Leuz 2006). Arsēns atrodas arī arsenīdos – nikelīnā (NiAs), loellingītā (FeAs_2), tennantītā ($(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$). Retāki minerāli ir realgars (AsS), orpiments (As_2S_3), arsonolīts (As_2O_3). Otrā grupa ietver arsēnu saturošus minerālus, kas veidojušies hidrotermālos apstākļos ($100 - 300\text{ }^\circ\text{C}$) un tie ir hematīts, kurā maksimālais arsēna saturs var būt 1,5% un magnetīts, kurā maksimālais arsēna saturs var būt 0,5% (Pfeifer *et al.* 2004). Pirmās grupas arsēnu saturošie minerāli lietus vai augsnes ūdens ietekmē sadalās, dažādos ūdenī šķīstošos savienojumos un otrās grupas arsēnu saturošos minerālos. Paaugstinātā temperatūrā (virs $100\text{ }^\circ\text{C}$) vai pie zemām ūdens – cietās fāzes attiecībām normālas temperatūras apstākļos, otrās grupas arsēna minerāli, piemēram, skorodīts ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), annabergīts ($(\text{Ni}_3\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), farmakosiderīts ($(\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$), farmakolīts (CaHAsO_4) un beudanīts ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_6$) veidojas izgulsnēšanās procesos (Pfeifer *et al.* 2004). Savukārt antimona sekundārie minerāli, kas noteiktos apstākļos veidojas augsnēs un sedimentos, ir mazāk zināmi. Iespējams, Sb(III) zemās šķīdības dēļ aerobā vidē, Sb koncentrācijas ūdeņos ir zemas, turpretī Sb(V) koncentrācijas ir ievērojami augstākas un tas var būt saistīts ar labi šķīstošajiem kalcija un dzelzs antimonātiem ($\text{Ca}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ un $\text{FeSb}(\text{OH})_8$) (Leuz 2006).

Telūrs vidē dažkārt sastopams brīvā elementa formā, kā arī zelta telurīdu formā un bieži saistīts ar sudrabu. Tipiskākie zelta un sudraba minerāli ir kalaverīts (AuTe_2), krennerīts (AuTe_2), petzīts (Ag_3AuTe_2), silvanīts ($(\text{Ag},\text{Au})\text{Te}_2$), hesīts (Ag_2Te), koloradoīts (HgTe). Zelta telurīdi saistīti arī ar antimonu montbrajīts ($[\text{AuSb}]_2\text{Te}_3$) un ar varu – kostovīts (CuAuTe_4), telūrs ir arī altaita (PbTe) sastāvā (Kyle *et al.* 2011). Dominējošās ir neorganiskās jonu formas, lai gan mikrobioloģisko aktivitāšu rezultātā sastopamas arī organiskās formas (dimetiltelurīds, dimetilditelurīds, telluroamīnoskābe) (D' Ulivo 1997). Rentgenabsorbcijas fluorescences spektrometrijas dotie rezultāti liecina, ka telūrs augsnē galvenokārt ir saistīts ar Fe(III) hidroksīdiem oksidējošos apstākļos, un

tiek pārveidots par Te(0) reducējošos apstākļos. Turklāt Te(VI) tiek pakāpeniski reducēts līdz Te(IV) un tālāk par Te(0). Pētījumu rezultāti liecina, ka Te(IV) un Te(VI) sorbcija uz Fe(III) hidroksīdiem ir nozīmīgs process, kas ietekmē telūra izturēšanos vidē. Saskaņā ar EXAFS rezultātiem Te(IV) un Te(VI) ar Fe(III) hidroksīdu veido iekšējās sfēras kompleksus, šī iemesla dēļ augsnes-ūdens sistēmā, telūra savienojumi visbiežāk atrodami saistītā veidā pie Fe saturošiem savienojumiem nekā brīvā jonu formā ūdenī (Harada un Takahashi 2009). Šādu pat secinājumu iespējams iegūt izmantojot secīgās ekstrakcijas metodi, kas norāda, ka telūrs Fe-Mn nogulumos galvenokārt ir saistīts ar FeOOH. Tam pamatā ir telurātu un galvenokārt telurītu sorbcija uz FeOOH (Hein *et al.* 2003).

Tā kā telūra ķīmiskās īpašības ir līdzīgas sēra ķīmiskajām īpašībām, iespējama elementu saistība sulfīdu rūdu minerālos (Perkins 2011).

Tā kā metaloīdu toksiskums un bioloģiskā aktivitāte ir atšķirīga katrai no to sastopamajām formām vidē, liela nozīme ir to klasifikācijai un katras formas īpatsvara noteikšanai (Demesmay and Olle 1997). Biežāk sastopamās metaloīdu formas vidē apkopotas 1.2. tabulā (D' Ulivo 1997, Kyle *et al.* 2011, Wilson *et al.* 2010).

Biežāk sastopamās metaloīdu ķīmiskās formas vidē

	As		Sb		Te	
	Nosaukums	Formula	Nosaukums	Formula	Nosaukums	Formula
Minerāli	Arsenopirīts	FeAsS	Stibnīts	Sb ₂ S ₃	Kalaverīts	AuTe ₂
	Orpiments	As ₂ S ₃	Valentinīts	Sb ₂ O ₃	Petzīts	Ag ₃ AuTe ₂
	Realgars	AsS		(ortorombisks)	Silvanīts,	(Ag,Au)Te ₂
			Senarmonīts	Sb ₂ O ₃ (kubisks)	Hesīts	Ag ₂ Te
		Cervantīts	Sb ₂ O ₄	Koloradoīts	HgTe	
				Kostovīts	CuAuTe ₄	
Ūdenī šķīstošās formas (ar oksidēšanās pakāpi +5) *Te gadījumā (+6))	Arsēnskābe	H ₃ AsO ₄ jeb AsO(OH) ₃	Antimonskābe	Sb(OH) ₅	Telurāts	TeO ₄ ²⁻
	Dihidrogēnarsenāts	H ₂ AsO ₄ ⁻ jeb AsO ₂ (OH) ₂ ⁻	Antimonāts	Sb(OH) ₆ ⁻ jeb SbO ₃ ⁻		
	Monohidrogēnarsenāts	HAsO ₄ ²⁻ jeb AsO ₃ OH ²⁻				
Ūdenī šķīstošās formas (ar oksidēšanās pakāpi +3) *Te gadījumā (+4))	Arsēnpaskābe	H ₃ AsO ₃ jeb As(OH) ₃	Antimonpaskābe	Sb(OH) ₃ jeb HSbO ₂	Telurīts	TeO ₃ ²⁻
	Arsenīts	H ₂ AsO ₃ ⁻ jeb AsO(OH) ₂ ⁻	Antimonīts	Sb(OH) ₂ ⁺ Sb(OH) ₄ ⁻		
		HAsO ₃ ²⁻	Sulfīdu kompleksi	H ₂ Sb ₂ S ₄ HSb ₂ S ₄ ⁻ Sb ₂ S ₄ ²⁻		
Gāzes	Arsīns	AsH ₃	Stibīns	SbH ₃		
	Trimetilarsīns	As(CH ₃) ₃	Trimetilstibīns	Sb(CH ₃) ₃		
Metilētie savienojumi	Monometilarsēnskābe (MMAA)	CH ₃ AsO(OH) ₂	Monometilantimonskābe (MMSA)	CH ₃ SbO(OH) ₂	Dimetil telurīds	(CH ₃) ₂ Te
	Dimetilarsēnskābe (DMAA)	(CH ₃) ₂ AsO(OH)	Dimetilantimonskābe (DMSA)	(CH ₃) ₂ SbO(OH)	Dimetil ditelurīds	(CH ₃) ₂ Te ₂
	Dimetilarsīna oksīds	(CH ₃) ₂ AsO	Trimetilantimonoksīds	(CH ₃) ₃ SbO		

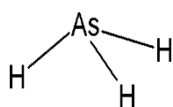
Liela nozīme ir metaloīdu, kā arī citu elementu mobilizācijai vidē. Viena no vielu grupām, kam šajā sakarā ir īpaši liela nozīme ir augsnes humusvielas, kas var ietekmēt metaloīdu mobilizāciju. Tām piemīt liels dažādu ligandu skaits, kas var saistīties ar metāliem, kā arī citiem savienojumiem. Antimons, kas saistījies ar humusvielām, var kalpot kā antimona rezerve, īpaši augsnes organiskajā slānī. Atsevišķi pētījumi rāda, ka humusvielas gaismas aktivētās reakcijās var stimulēt Sb(III) oksidēšanos par Sb(V), kā arī iespējama Sb-humusvielu kompleksu veidošanās (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009). Literatūrā aprakstītie pētījumi liecina, ka mijiedarbība starp antimona anjonu formām un negatīvi lādētām suspendētām daļiņām būs vāja. Dažādās pasaules vietās veiktie antimona pētījumi vidē liecina, ka ūdeņos antimons, kas saistījies ar neorganiskām daļiņām ir salīdzinoši reti konstatēts, visbiežāk tas tiek uzskatīts kā pilnībā izšķīdis un atrodas Sb(OH)_6^- jonu formā (Filella *et al.* 2002).

Mūsdienās galvenokārt uzmanība tiek pievērsta lielajam pazemes un dzeramā ūdens piesārņojumam ar metaloīdu savienojumiem, taču atšķirībā no neorganiskajām metaloīdu formām organiskās ir mazāk pētītas. Gan arsēna, gan antimona metilēšana var palielināt metaloīdu kustīgumu vidē, iztvaikojot vai arī veidojot šķīstošus savienojumus, piemēram, metilētās skābes. Atsevišķas metilētās formas ir toksiskas, taču metilēto As un Sb koncentrācijas ir zemas, un neorganisko savienojumu toksiskums ir ievērojami augstāks. Vidē sastopami dažādi arsēnu saturoši savienojumi—arsēnpaskābes (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , $\text{H}_3\text{AsO}_3^{2-}$), arsēnskābes (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}), arsenīti (As(III)), arsenāti (As(V)), metilaršēnskābe ($\text{H}_2\text{AsO}_3\text{CH}_3$), dimetilaršēnskābe ($(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$), arsīns (AsH_3) un trimetilaršīns ($\text{HAs}(\text{CH}_3)_3$) (Shibley 2007, Mohan and Pittman 2007, O' Day 2006). Dažu iepriekš minēto arsēna savienojumu struktūrformulas attēlotas 1.3. tabulā (An *et al.* 2005, O' Day 2006).

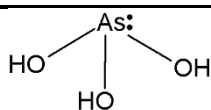
1.3. tabula

Arsēna savienojumu struktūrformulas

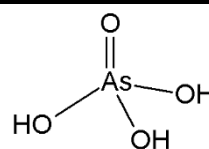
Neorganiskās arsēna formas



Arsīns AsH_3



Arsēnpaskābe vai



Arsēnskābe vai arsenāti H_3AsO_4

arsenīti, H_3AsO_3 $\text{pK}_{\text{a}1,2,3} = 9,23;$ 12,13; 13,40	$\text{pK}_{\text{a}1,2,3} = 2,2; 6,9; 12$
---	--

Metilētie arsēna savienojumi

Metilarsīns AsH_2CH_3	$\text{As(OH)}_2\text{CH}_3$	$\text{AsO(OH)}_2\text{CH}_3$	Dimetilarsēnskābe ($\text{DMA}_s(\text{V})$) $\text{AsO(OH)(CH}_3)_2$
Dimetilarsīns $\text{AsH(CH}_3)_2$	$\text{As(OH)(CH}_3)_2$	Trimetilarsīna oksīds TMAO $\text{AsO(CH}_3)_3$	Tetrametilarsēna jons $\text{As}^+(\text{CH}_3)_4$
Trimetilarsīns $\text{As(CH}_3)_3$			

Arsēna organiskie savienojumi

Arsenoholīns	Arsenobetaīns	Roksarsons

Arsēns, līdzīgi kā slāpekļis un fosfors, ir daudzu organisko savienojumu sastāvā. Tas spēj saistīties ar dažādiem organiskiem ligandiem, veidojot atšķirīgas ģeometriskas koordinācijas savienojumus, tomēr arsēna toksiskās iedarbības mehānisms nav pilnīgi izprasts par spīti daudziem veiktajiem pētījumiem. Liels skaits arsēnorganisko savienojumu rodas dabā dažādu biometilēšanas un biosintētisku pārvērtību rezultātā. Pētīta ir arī sintētisko arsēnorganisko savienojumu ķīmija. 20. gs. sākumā ar to nodarbojies medicīnas pētnieks Pauls Ērlihs (angļu val. *Paul Ehrlich*), kurš sintezēja vairāk kā 100 arsēnorganisko savienojumu ar mērķi tos izmantot cīņā pret sifilisu, rezultātā iegūtais produkts pārdots ar nosaukumu „*Salvarsan*” (O’ Day 2006, Vaughan 2006). 20. gs. ražotie arsēna alkil- un arilsavienojumi izmantoti visdažādākajās nozarēs, piemēram, pesticīdu ražošanā, mono- un dinātrijsa metil

arsenāts izmantots kā herbicīds, roksarsons – mājputnu barībā, kā augšanas un svara stimulators.

Literatūrā aprakstīto pētījumu rezultāti liecina, ka Sb(III) veido kompleksus ar skābeņskābi, etilēndiamīntetraetiķskābi (EDTA) un organiskajiem ligandiem, kas satur tiolgrupas. Savukārt neorganiskie Sb(III) kompleksi var tikt veidoti ar sulfīdiem un hlorīdiem, kas attiecīgi ir stabili sārmainos un skābos apstākļos. Sb(V) var veidot kompleksos savienojumus ar hlorīdiem un sulfīdiem, taču pierādīts, ka visbiežāk tas sastopams hidroksa kompleksu ($\text{Sb}(\text{OH})_6^-$) formā (Leuz 2006).

Tā kā dažādu procesu rezultātā metaloīdi nonāk gan augsnē, gan ūdeņos, svarīgi noteikt arī tā saturu augos. Literatūrā aprakstītie pētījumi liecina, ka arsēna ķīmiskā forma un kustīgums augos ir atkarīgs no augu sugas. Piemēram, rīsos absorbētā dimetilarsēnskābe (DMAA) galvenokārt akumulējās atvasēs, bet monometilarsēnskābe (MMAA) un neorganiskais arsēns–saknēs, turpretī tomātos MMAA un DMAA novērojama augstāka akumulācijas tendence augstākās auga daļās salīdzinājumā ar neorganisko arsēnu (Huang *et al.* 2008).

1.4. Metaloīdu izmantošana

Lai gūtu pilnīgāku priekšstatu par iespējamajiem metaloīdu piesārņojuma avotiem un to sekām, svarīgi pievērst uzmanību metaloīdu izmantošanai.

Cilvēce arsēnu un tā savienojumus pazīst jau ļoti sen, tas ticis izmantots gan kā inde, gan arī kā dziedinošs līdzeklis. To izmantoja metalurģijā, dekorēšanā, iekrāsošanai, pirotehnikā un ķīmisko kaujas vielu iegūšanai, kā arī stikla, keramikas, elektronikas un kosmētikas ražošanā. 20. gs. otrajā pusē arsēna savienojumi plaši tika izmantoti kā pesticīdi un herbicīdi, gan arī kā koksnes un ādu aizsarglīdzekļi (Wilson *et al.* 2010). Arī Latvijā 20. gs. 70.–90. gados arsēna saturošus savienojumus izmantoja „Latvenergo” elektrības stabu apstrādei – Suntažos, Ozolniekos, Kandavā un citur. Šo stabu „dzīves ilgums” ir apmēram 30 gadi, tas nozīmē, ka pēc tam tie jānomaina (Bikovens 2015).

Dimetilarsēnskābe (DMAA) ir arsēnu saturošs herbicīds, ko lietoja kā defoliantu daudzām augu sugām, piemēram, kokvilnai. Tā lietota arī zālāja atjaunošanai, nezāļu apkarošanai, kā arī mežsaimniecībā. Jāpiebilst, ka dimetilarsēnskābe ir toksiska ieelpojot un vidēji toksiska apēdot (Exttoxnet 1993).

Arsēna trioksīds (As_2O_3) ir balta viela bez garšas, bez smaržas un vēsturiski tā bieži izmantota kā inde. Turpretī Šveinfurtes (vācu val. *Schweinfurt*) zaļais (jauktais vara(II) acetāts arsenīts) ir koši zaļa, ļoti toksiska viela, ko agrāk plaši izmantoja kā pigmentu tapetēs (O' Day 2006). Gallija arsenīds un indija arsenīds plaši izmantoti elektronikā (ierīcēs, kurās elektrība plūst caur cietu pusvadītāja kristālu (angļu val. *solid state devices*)) un pusvadītājos. Arsanilskābe un tās atvasinājumi pievienoti liellopu un mājputnu barībai kā augšanas stimulatori. Paradoksāli, ka mazās devās arsēna(III) savienojumus iespējams izmantot dažu leukēmijas formu un dažu audzēju tipu ārstēšanā (Chen 2011, O' Day 2006).

Antimons tāpat kā arsēns zināms kopš seniem laikiem, tā kā tas spēj šķīdināt metālus, tai skaitā zeltu, līdz pat 18. gs., tas izmantots zelta attīrīšanai no vara un sudraba. Liels daudzums antimona un tā savienojumu līdzīgi kā arsēns tiek, izmantots pusvadītāju ražošanā, sakausējumos, kā piedeva svinam – svina-skābes baterijās, akumulatoros un munīcijā, lai palielinātu tā mehānisko izturību un inhibētu koroziju. Antimona(III) oksīds Sb_2O_3 kopā ar halogēnus saturošiem ogļūdeņražiem tiek izmantots kā palīgviena liesmas slāpējošās vielās tekstilizstrādājumos, papīros un plastmasās. Līdz ar to dažādas sadzīvē izmantojamas lietas var saturēt antimonu, piemēram, elektrības vadu izolācija, datoru un telefonu korpuss, kā arī automašīnu un lidmašīnu salonos antimona saturs var būt 2–6% (Leuz 2006). Kā piedeva antimons tiek izmantots arī krāsās un līmēs, tas tiek izmantots kā kodinātājs un katalizators plastmasu ražošanas procesā, piemēram, polietilēntereftalāta jeb PET plastmasās (Ettler *et al.* 2007, Filella *et al.* 2002a, Leuz 2006, Steely *et al.* 2007, Uluozlu *et al.* 2010, Xi *et al.* 2011). Antimona sulfīds (Sb_2S_3) tiek izmantots bremžu detaļās, lai nodrošināt berzes nemainību un samazinātu vibrācijas (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009). Gumijas izstrādājumos, piemēram, automašīnu riepās, antimona pentasulfīds (Sb_2S_5) tiek lietots kā vulkanizējošais reaģents. Agrāk antimonu rūpniecībā galvenokārt izmantoja sakausējumos, taču mūsdienās galvenokārt tas tiek izmantots kā piedeva liesmu slāpējošās vielās to sekmēja arī uzskats, ka antimons ir lēts metāls, ko noteiktos gadījumos var izmantot kā aizvietotāju daudz dārgāku metālu vietā. Antimonu agrāk izmantoja arī terapeitiskos līdzekļos pret dažādām tropiskām slimībām un sifilisu, taču pēdējā laikā to aizstāj ar citām vielām. Tomēr dažādus antimonu saturošus līdzekļus pēc izvēles ir iespējams lietot pret dažām tropiskām protozoju slimībām, kā arī ārstējot HIV (Filella *et al.* 2002a, Wilson *et al.* 2010).

Agrāk telūra savienojumi tika izmantoti medicīnā – mikrobu infekciju, sifilisa ārstēšanā, kā arī bijuši mēģinājumi to izmantot AIDS ārstēšanā (Zannoni *et al.* 2008). Mūsdienās galvenā telūra izmantošanas joma ir elektronika, taču tas tiek izmantots arī optikā, kalnrūpniecībā un citur. Augstas tīrības telūrs sakausējumos tiek izmantots termiskajā attēlu veidošanā, termoelektronikā un fotoelektriskās ierīcēs. Viena no nozīmīgākajām telūra savienojumu izmantošanas jomām ir CdTe saturošo saules paneļu ražošana. Dzīvsudraba-kadmija telurīdu izmanto termālā attēla veidošanas ierīcēs, lai pārveidotu sākotnējo attēlu izteiksmīgā attēlā uz ekrāna, to izmanto infrasarkanajos sensoros un siltumvadāmajās raķetēs. Bismuta telurīda pusvadītāju izmanto termoelektriskās dzesēšanas iekārtās, ko izmanto elektronikā, militāriem mērķiem, infrasarkanā detektoru dzesēšanai, integrētajās shēmās, lāzerdiodēs un medicīnas iekārtās (George 2011). Telūru saturošas iekārtas tiek lietotas ledusskapjos, ūdens izsmidzinātājos, automašīnu sēdekļos, lai atdzesētu sēdekļus karstā laikā. Metalurģijā telūrs tiek lietots, kā piedeva tēraudam un varam, lai atvieglotu apstrādi, nesamazinot elektrovadītspēju. Telūru pievieno arī svinam, lai palielinātu izturību pret vibrācijām, čugunam, lai kontrolētu dzesēšanas dziļumu, kaļamajai dzelzij – kā karbīda stabilizatoru (George 2011). Te(0) un Te dietilditiokarbamāta piedevas tiek izmantotas kā vulkanizējošie reaģenti, kas ļauj gumijai izturēt temperatūras svārstības un palielināt gan dabiskās, gan sintētisko gumiju dzīves ilgumu. Bez jau minētajām nozarēm telūrs, parasti kopā ar Pt, tiek izmantots kā katalizators ķīmijā, sintētisko šķiedru un gumijas ražošanā. Telūra savienojumi tiek izmantoti arī aizdedzes kapselēs un kā pigments, lai iegūtu zilo vai brūno krāsu keramikas un stikla ražošanā (George 2011, Taylor 1996, Zannoni *et al.* 2008). Telūra savienojumi ir arī optisko magnētisko disku, piemēram, DVD-RAM sastāvā (Ogra *et al.* 2010).

Pastāv uzskats, ka globāli telūra patēriņu var iedalīt: 40% saules paneļos, 30% termoelektronikā, 15% metalurģijā, 5% gumijas ražošanā un 10% citās jomās (George 2011).

1.5. Vides piesārņojums ar metaloīdu savienojumiem

Industrializācijas un antropogēno aktivitāšu rezultātā radīts liels daudzums toksisku savienojumu, kas ietver toksiskus metālus, metaloīdus, radionuklīdus un dažādus organiskos piesārņotājus. Metaloīdi – arsēns, antimons un telūrs dabā nonāk gan dabiski noritošu procesu rezultātā, gan antropogēnā piesārņojuma dēļ. Virszemes

ūdeņu piesārņojums ar metaloīdu it īpaši arsēna savienojumiem kļuvis par 20. un 21. gadsimta vienu no nozīmīgākajām vides problēmām. Nesenie ziņojumi no dažādām pasaules valstīm Āzijā, Amerikā, kā arī Eiropā, norāda, ka virszemes ūdeņi, kā arī augsne ir piesārņoti ar metaloīdu savienojumiem (Nemade *et al.* 2009, Zhang and Itoh 2005). Konstatēts, ka arsēna koncentrācija dzeramajā ūdenī pārsniedz Pasaules veselības organizācijas (PVO) noteikto vērtību – 10 µg/L, noteiktās teritorijās Argentīnā, Austrālijā, Bangladešā, Kambodžā, Čīlē, Ķīnā, Ungārijā, Indijā, Meksikā, Peru, Rumānijā, Taizemē, Taivānā, ASV, Vjetnamā un citur (Chen 2011, Plant *et al.* 2003).

Arsēns ir plaši izplatīts elements Zemes garozā. Lielākā daļa arsēna savienojumu izraisīto problēmu vidē rodas tā mobilizācijas rezultātā dabiskos apstākļos. Ūdeņos arsēna savienojumi nonāk dažādu dabiski noritošu procesu rezultātā, piemēram, arsēna saturošu iežu dēdēšanas procesos, arsēnu saturošu termālo ūdeņu, bioloģisko darbību un vulkānu emisiju rezultātā, kā arī antropogēnā piesārņojuma veidā (Pfeifer *et al.* 2004, Smedley and Kinniburgh 2002, Wei *et al.* 2011). Atmosfērā arsēna savienojumi nonāk vulkānu izvirdumu rezultātā apmēram 3000 tonnas gadā, lielu daudzumu metilaršīna rada mikroorganismi, 80000 tonnas arsēna savienojumu gadā rodas cilvēku darbības rezultātā (Lenntech 2015b).

Pēdējos divos gadsimtos rūpniecības (kalnrūpniecības, stikla rūpniecības, metālu kausēšanas), kā arī medicīnas un pesticīdu ražošanas attīstība, ir cēlonis plašajai arsēna tāpat kā daudzu citu toksisko elementu izplatībai augsnē un ūdenī. Antropogēnais arsēna savienojumu piesārņojums rodas no dažāda veida rūpniecām – metālu kausēšanas, naftas pārstrādes uzņēmumiem, mēslojuma, insekticīdu, herbicīdu ražotnēm, kā arī stikla un keramikas ražošanas industrijām (Anirudhan and Jalajamony 2010, Anirudhan and Unnithan 2007, Chen 2011, Kyle *et al.* 2011, Mohan and Pittman 2007, Pfeifer *et al.* 2004, Plant *et al.* 2003, Sari *et al.* 2010, Smedley and Kinniburgh 2002). Piemēram, zelta ieguvē galvenokārt tiek emitēti gaistošie arsēna savienojumi (arsēna minerālu putekļi). Piesārņojumu ar arsēna savienojumiem rada arī tērauda ražošana, galvanizācija un ādu mīcēšana. Dažādi arsēnu saturoši preparāti tiek izmantoti medicīnā un farmācijā. Arsēna savienojumi bija arī koksnes aizsarglīdzekļu un dzīvnieku augšanas stimulatoru sastāvā. Viss iepriekš minētais pēdējā gadsimta laikā veicinājis arsēna koncentrācijas palielināšanos vidē, turklāt bez arsēna piesārņojuma minētajos procesos nereti rodas arī

piesārņojums ar niķeļa, svina, kadmija un dzīvsudraba savienojumiem (Parga *et al.* 2009, Rawat 2000).

Antimona globālie avoti, kas palielina vides piesārņojumu, ir kalnrūpniecība un metālu kausēšana, taču tas ir arī bremžu kļuču sastāvā, tādēļ augstas antimona koncentrācijas augsnēs novērotas netālu no intensīvām maģistrālēm un lielceļiem ar intensīvu auto kustību, kur antimona piesārņojuma avots ir bremžu kļučos izmantotais antimona sulfīds (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009, Fu *et al.* 2010). Dažādos ziņojumos teikts, ka antimona saturs bremžu kļučos sasniedz 13900 mg/kg, taču vidē nonākušais antimona daudzums atkarīgs no tā daudzuma konkrētajā detaļā, kā arī no bremzēšanas veida. Pēc antimona atbrīvošanās daļa no tā reaģē ar gaisa skābekli, veidojot antimona trioksīdu (Sb_2O_3), kas uzskatāms par kancerogēnu. Jāpiemin, ka palielināts Sb saturs konstatēts arī dažu pilsētu aerosolos (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009). Antimons vidē var nonākt arī no antimonu saturošiem metālu sakausējumiem, liesmas slāpētājvielām un katalizatoriem, piemēram, Sb_2O_3 vai Sb_2O_5 (Steely *et al.* 2007). Tā kā antimons rūdās sastopams kopā ar arsēnu, kā arī svīnu, tā nonākšana vidē iespējama arī lietojot arsēnu saturošus pesticīdus, piemēram, svina arsenāta pesticīdus, kuros Sb nonāk kā piesārņotājviela pesticīdu ražošanas procesā. Tā kā antimons ir dažādu metālu sakausējumu sastāvā, tai skaitā lodēs, lai palielinātu cietību, tām korodējot, tiek izdalīts salīdzinoši liels daudzums metālu un metaloīdu (Sb saturs lodēs ir 2–5%) (Steely *et al.* 2007).

Kā jau iepriekš minēts Ķīna ir viena no lielākajām Sb eksportētājvalstīm pasaulē, ar milzīgiem antimona krājumiem Ķīnas centrālajā daļā, kur arī notiek intensīva tā ieguve (Fu *et al.* 2010, Xi *et al.* 2010). Veiktie pētījumi norāda, ka raktuvju atkritumi, kanalizācijas ūdeņi, augsne, labība un vietējo iedzīvotāju mati satur paaugstinātas antimona, arsēna un dzīvsudraba koncentrācijas. Turklāt dzeramajā ūdenī ir palielinātas As un Sb koncentrācijas, un tās variē atkarībā no sezonas. Antimona saturs augsnē sasniedz 100 līdz pat 5045 mg/kg, bet Sb koncentrācijas virszemes, kā arī aku ūdeņos var sasniegt pat 7000 $\mu\text{g/L}$ (Wu *et al.* 2010). Zivju žaunās un aknās arī ir lielākais Sb saturs, kas variē atkarībā no to dzīves vietas. Veiktie pētījumi norāda, ka zivīm iepriekšminētie orgāni ir bioakumulēšanās mērķorgāni. Salīdzinot As, Sb un Hg, antimonam ir ievērojami zemāka biopieejamība (Fu *et al.* 2010).

Salīdzinājumam Eiropā – Šveicē veiktajā pētījumā konstatēts, ka galvenās ar antimona savienojumiem piesārņotās teritorijas ir medību teritorijas un maģistrāles,

kur Sb tiek emitēts bremžu kļuču un riepu nodilšanas rezultātā, kā arī no medībās izmantotajām lodēm – medību teritorijās. Kā viens no iespējamiem gruntsūdeņu piesārņojuma avotiem varētu būt izskalošanās no izgāztuvēm, kas ir bagātas ar Sb saturošiem savienojumiem (Leuz 2006).

Lai gan telūra saturs Zemes garozā ir relatīvi zems, elementa augstais toksiskums var radīt vides problēmas. Salīdzinājumā ar pētījumiem par As un Sb vidē, telūram veltīto pētījumu skaits ir ievērojami mazāks. Galvenokārt telūra pētījumi saistās ar tā piesārņojumu rūpniecības teritoriju un raktuvju tuvumā esošajās teritorijās. Literatūrā publicētie dati liecina, ka Te saturs augsnē dažās Japānas rūpniecības zonās pārsniedz dabisko līmeni 160 reizes, tādējādi radot lokālas vides problēmas (Harada and Takahashi 2009). Pētījumu rezultāti liecina arī par augstām telūra koncentrācijām augsnes virskārtā Ni rafinēšanas fabrikas apkārtnē Zemākajā Svansī (Swansea) ielejā, Lielbritānijā (Perkins 2011). Nozīmīga loma var būt arī radionuklīdam ^{132}Te , kas var tikt emitēts vidē kodolreaktoru avāriju gadījumā.

1.5.1. Metaloīdu toksiskums

Metaloīdu toksiskumu vidē galvenokārt nosaka to atrašanās forma un valences stāvoklis. As un Sb toksiskums palielinās sekojoši – organiskie As un Sb savienojumi (metilētie savienojumi) < antimonāti (Sb(V)) un arsenāti (As(V)) < antimonīti (Sb(III)) un arsenīti (As(III)). Jāpiebilst, ka vistoksiskākā no arsēna savienojumiem ir arsīna (AsH_3) gāze. Arī telūra savienojumi ir toksiski. Tiek uzskatīts, ka Te(IV) ir daudz toksiskāks par arsenītu, turklāt telurīts (Te(IV)) ir 10 reižu toksiskāks par telurātu (Te(VI)) (Harada and Takahashi 2009, Taylor 1996). H_2Te gāze izraisa intravaskulāro hemolīzi, elpošanas un sirdsdarbības traucējumus līdzīgi kā arsīns (Taylor 1996).

Pastāv pretrunīgi uzskati par to vai organiskie arsēna savienojumi ir mazāk toksiski un noteikti arsēna savienojumi, piemēram, arsenocukuri nav toksiski (Vaughan 2006, Wilson *et al.* 2010). Tomēr veiktie pētījumi ar dzīvniekiem norāda, ka metil- un fenil- arsenātu radītā negatīvā ietekme uz organisma veselību pielīdzināma neorganisko As formu ietekmei. (Duker *et al.* 2005, Wilson *et al.* 2010). Metaloīdu toksiskumu vidē ietekmē arī šķīdība, fizikālais stāvoklis, kā arī adsorbcijas un atbrīvošanās ātrumi. Arsēns un antimons ir kancerogēni, turklāt antimons(III) ir 10 reizes toksiskāks par antimonu(V). Arsēnam raksturīgas arī teratogēnās un mutagēnās

īpašības. Līdz šim diskutabls ir jautājums vai arsēns ir nepieciešams cilvēka organismam, taču arī nav apstiprinošas informācijas, ka antimonam būtu bioloģiska nozīme. Cilvēki var tikt pakļauti arsēna ieelpošanai un uzņemšanai vidē, darbā, ar pārtiku un medikamentiem. Ķīnā veiktie pētījumi liecina, ka arsenikozi var izraisīt arī māju apsildīšana, izmantojot ar arsēnu bagātu ogļu dedzināšanu (Plant *et al.* 2003). Lai gan arsēns ir viena no vecākajām indēm, ko pazina un lietoja jau antīkajos laikos, hroniska saindēšanās ar arsēnu kā endēmiska slimība dokumentēta 1950. gadu sākumā Taivānā, Čīlē un Japānā (Chen 2011). Palielinoties cilvēku skaitam arvien vairāk cilvēku lieto gruntsūdeņus kā dzeramā ūdens avotus, taču to piesārņojums variē atkarībā no ģeogrāfiskās atrašanās vietas un cietušo skaits, kas saindējušies ar arsēnu, strauji pieaug. Simtiem miljonu cilvēku dzīvo vietās, kur arsēna saturs dzeramajā ūdenī pārsniedz Pasaules Veselības organizācijas (PVO) noteikto maksimālo pieļaujamo vērtību – 10 µg/L (Chen 2011).

Metaloīdu toksiskumu ietekmē to šķīdība bioloģiskajos šķīdumos, tā valences stāvoklis un kompleksveidotāja klātbūtne. Cilvēka organismā arsēns un antimons vistīcāmāk reaģē ar šūnu sastāvā esošajām –SH grupām, sevišķi ar proteīniem un enzīmiem, tādējādi inhibējot enzīmātisko aktivitāti un iespējams, radot, īpaši toksisku ietekmi lielās devās, kā arī bioloģiskajās reakcijās tie spēj aizvietot fosforu, kas izskaidro metaloīdu inhibējošo iedarbību uz DNS fragmentu replikāciju un metaboliskajiem procesiem. Ir zināms, ka organismā arsenīti spēj inhibēt vairāk kā 200 enzīmu darbību. Pateicoties fosfātu līdzīgajai struktūrai, arsenāti organismā spēj aizvietot fosforu arī kaulos. Tā kā arsenāti šūnās viegli hidrolizējas un tiek veicināta adenožīndifosfāta sintēze, bet gala rezultātā veidojot adenožīntrifosfātu (ATF), tiek tērēta šūnas enerģija. Arsēna saindēšanās gadījumā visvairāk tiek ietekmēti tie orgāni, kas iesaistīti arsēna absorbcijā, akumulācijā un/vai izdalīšanā, piemēram, kuņģa-zarnu trakts, asinsrites sistēma, nervu sistēma, sirds, aknas, nieres, āda. Tika uzskatīts, ka arsēna toksiskums bioloģiskajās sistēmās var tikt mazināts metilēšanas rezultātā, taču vairākiem autoriem šajā sakarā ir pretēji uzskati, mazāk pierādījumu par šādu pat procesu ir antimona gadījumā (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009, Duker *et al.* 2005). Sb(III) joni ir mazāka izmēra salīdzinājumā ar Sb(V) savienojumu izmēriem, tādēļ tiem iespējams ātrāk sasniegt kritiskos bioloģiskos mērķus, kā arī Sb(III) spēj ilgāku laiku uzkavēties organismā kā Sb(V), tādējādi radot lielāku toksisku efektu. 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 µg/L, turpretī ES – 5 µg/L. Savukārt PVO noteikusi maksimālo Sb koncentrāciju dzeramajā ūdenī – 20 µg/L (Kyle *et al.* 2011), un pieļaujamo dienas devu Sb 2 µg/kg/dienā un paciešamo dienas devu Sb 6 µg/kg/dienā (Ceriotti and Amarasiriwardena 2009, Uluozlu *et al.* 2010, Wilson *et al.* 2010).

Pašlaik tiek uzskatīts, ka telūrs nav nozīmīgs mikroelements cilvēka uzturā, kā arī nav nozīmīgs dzīvām būtnēm, taču agrāk veiktie pētījumi liecina, ka telūrs var iekļauties sēņu aminoskābēs selēna vietā. Turklāt to var asimilēt jūras un sauszemes autotrofie organismi (Wu *et al.* 2014). Šķīstošie telūra savienojumi ir toksiski vairumam mikroorganismu, kā arī toksiski cilvēkam (Kyle *et al.* 2011). Telūra(IV) oksoanjons (TeO_3^{2-}) ir toksisks vairumam baktēriju, ja tā koncentrācija ir 1 mg/L (Chasteen *et al.* 2009). Gūtie pierādījumi liecina, ka telūram ir specifiska toksiska iedarbība uz vairogdziedzera joda līmeni, tas ir teratogēns, kā arī pētījumi ar žurkām liecina, ka tiek pasliktināta mācīšanās un telpiskā atmiņa (Perkins 2011).

Saindēšanās ar metaloīdu savienojumiem sākotnēji nav viegli identificējama, jo līdzīgi simptomi var izpausties arī citām slimībām. Viena no nopietnākajām slimībām, ko izraisa saindēšanās ar arsēnu ir melnās pēdas slimība (*Black foot disease*), kas ir asinsvadu slimības pēdējā stadija. Slimības sākotnējie simptomi ir nejutīgums un aukstums vienā vai abās ekstremitātēs, slimībai progresējot, rodas čūlas, melna krāsa un ietekmētās daļas gangrēna. Šī slimība bieži skar kājas, retāk rokas. Slimībai raksturīgas arī asas, dedzinošas sāpes. Taivānā, pētot slimības iemeslus, tika konstatēts, ka endēmiskajās teritorijās artēzisko aku ūdeņos arsēna koncentrācija bija 350 µg/L vai pat lielāka (Chen 2011). Arsēns izraisa arī perifērās asinsvadu slimības, kardiovaskulārās slimības, plaušu, aknu, nieru, ādas, prostatas un urīnpūšļa vēzi, ietekmē ādas pigmentāciju. Akūtās saindēšanās simptomi sākotnēji izpaužas kā dedzinoša un sausuma sajūta mutē un rīklē, kolikas un stipras sāpes, vemšana, caureja, muskuļu krampji, sejas uztūkums, sirdsdarbības traucējumi, dehidratācijas rezultātā var iestāties šoks. Sub-akūtais toksiskums var ietvert iepriekš minētos simptomus, kā arī apetītes zudumu, nervu vājumu, kāju un roku tirpšanu. Ilgākai arsēna iedarbībai pakļautiem organismiem novērota matu izkrišana, nagu bojājumi, ekzēma un iepriekš minētie simptomi (Jain un Ali 2000).

Saindējoties ar antimona savienojumiem, salīdzinoši īsā laikā var izpausties sekojoši simptomi – nelabums, caureja, vemšana. Ilgtermiņa antimona ietekmei

pakļautajiem organismiem novērots palielināts holesterīna, bet samazināts cukura daudzums asinīs (Uluozlu *et al.* 2010).

Saindējoties ar telūra savienojumiem, visievērojamākā pazīme ir ķiploku smarža, taču novēroti arī tādi simptomi kā sausa mute, metāliska garša, miegainība. Ieelpojot lielas devas, novērojama depresija, miegainība, stipra dimetiltelurīda (ķiploku) smarža (elpā, sviedros, fekālijās), smarža var izpausties mēnešiem ilgi (Chasteen *et al.* 2009). Orgāni, kas visvairāk tiek ietekmēti saindējoties ar telūru ir nieres, nervu sistēma, āda, kā arī auglis. Ir zināmi arī gadījumi, kad cilvēkiem saskaroties ar augstām Te koncentrācijām iestājas koma un nāve (Taylor 1996).

Arsēna saindēšanās novēršanai tiek izmantoti dažādi helatējoši reaģenti, piemēram, D-penicilamīns (2-amino-3-metil-3-sulfanilbutānskābe), dimerkaprols (2,3-disulfanilpropān-1-ols jeb BAL, ko izmanto medicīnā Hg, As, Au, Pb, Sb u.c. toksisko metālu saindēšanās ārstēšanai), 2,3-dimerkaptodzintarskābe (DMSA), 2,3-dimerkapt-1-propānsulfonskābe (DMPS). Tomēr ziņojumi par šo preparātu efektivitāti ir pretrunīgi, kā arī to cenas ir pārāk augstas, lai tos varētu atļauties vairums problēmas skarto iedzīvotāju (Duker *et al.* 2005).

1.6. Metodes ūdeņu attīrīšanai no metaloīdu savienojumiem

Ņemot vērā metaloīdu toksiskās īpašības, lai mazinātu vides piesārņojumu bieži tiek izmantotas daudzas un dažādas metodes, dažkārt pat vairākas metodes secīgi viena aiz otras. Lai novērstu piesārņotāju nokļūšanu vidē, rūpniecības notekūdeņu attīrīšanai tiek izmantoti dažādi fizikāli ķīmiski un bioloģiski procesi. Metaloīdu koncentrācijas mazināšanai vidē iespējams izmantot sekojošas metodes – reducējošas un ķīmiskās izgulsnēšanās, šķīduma-šķīduma ekstrakcijas, jonu apmaiņas, reversās osmozes, koagulācijas, membrānu filtrācijas un sorbcijas, ko dažkārt sīkāk iedala, adsorbcijas un biosorbcijas metodēs (Kang *et al.* 2000, Sari *et al.* 2010, Uluozlu *et al.* 2010, Wu *et al.* 2010).

Katrai no minētajām metodēm ir savas priekšrocības un trūkumi. Ķīmiskās izgulsnēšanās rezultātā rodas toksiskas nogulsnes. Solventu ekstrakcijas metodes pielietošana ir limitēta vietās, kur pētāmo smago metālu koncentrācija pārsniedz 1 g/L, galvenie iemesli ir izmaksas, lielie tilpumi un solventu zudumi. Jonu apmaiņas process ir viena no optimālākajām metodēm, taču samērā dārga metode sintētisko

jonu apmaiņas sveķu izmaksu dēļ (Anirudhan and Jalajamony 2010, Mohan and Pittman 2007, Uluozlu *et al.* 2010). Metožu apkopojums, to priekšrocības un trūkumi attēloti 1.4. tabulā.

1.4. tabula.

Metaloīdu saistīšanas metodes

Metodes	Priekšrocības	Trūkumi
Oksidēšanās/izgulsnēšanās metodes		
– Oksidēšana ar gaisu	Relatīvi vienkārša, zemas izmaksas, oksidē arī citus ūdenī esošos savienojumus.	Lēns process, nav piemērots visu ķīmisko formu saistīšanai.
– Ķīmiskā oksidēšana	Oksidē citus savienojumus, nogalina mikrobus, relatīvi vienkāršs ātrs process, minimāls atkritumu daudzums.	Nepieciešama pH un oksidēšanas procesa kontrole.
Koagulācija/elektrokoagulācija/izgulsnēšana		
– Alumīnija sāļu koagulācija	Relatīvi zemas izmaksas, vienkārša metode, efektīva plašā pH intervālā.	Rodas toksiskas nogulsnes, zema As saistīšanās spēja, sākumā nepieciešama oksidēšana.
– Dzelzs sāļu koagulācija	Efektīvāka salīdzinājumā ar alauna metodi.	Vidēja As(III) saistīšanās spēja, nepieciešama sedimentācija, filtrēšana.
– Izgulsnēšana karbonātiem	ar komerciāli pieejami reaģenti	Nepieciešama pH iestādīšana. Visām 3 ūdens attīrīšanas metodēm nepieciešama liela mēroga attīrīšanas iekārtas.
Sorbcija un jonu apmaiņa		
– Aktivētais alumīnija oksīds	Labi pazīstams un komerciāli pieejams.	Jānomaina pēc 4–5 reģenerācijas reizēm.
– Fe klātas smiltis	Lēts, nav nepieciešama reģenerācija, spēj saistīt As(III) un As(V).	Nav standartizēts, toksiskas atliekas.

– Jonu apmaiņas sveķi	Nav atkarīgs no pH	Augstas izmaksas, nepieciešams kvalificēts personāls, pārpalikumu problēma, sveķu darbības ilgums, problēmas saistīt As(III), sulfāti, nitrāti, izšķīdušās vielas var samazināt efektivitāti.
Membrānu tehnoloģijas		
– nanofiltrēšana	Augsta efektivitāte.	Ļoti augstas izmaksas, pirms tam – kondicionēšana.
– reversā osmoze	Nav toksisku atkritumu.	Nepieciešams kvalificēts personāls, dārga membrānu iegūšana un nomaiņa.
– elektrodialīze	Spēj saistīt arī citus piesārņotājus.	Rodas toksiski notekūdeņi.
Citas metodes		
– Šķīduma-šķīduma ekstrakcija		Augstas izmaksas, šķīdinātāju zudumi.
– Bioloģiskā attīrīšana		

Kā viena no perspektīvākajām un piemērotākajām piesārņojuma mazināšanas metodēm tiek uzskatīta sorbcija. Sorbcijas procesi ir tādi procesi, kuros viena viela uzsūc sevī (sorbē) otru vielu. To var definēt kā – gāzu, tvaiku un izšķīdušu vielu uzsūkšana šķīdumos vai cietās vielās (Čakste 1984, Rauhvargers 1996). Izšķir četrus sorbcijas veidus:

- fizikālā adsorbcija;
- absorbcija;
- hemosorbcija;
- kapilārā kondensācija.

Vairāki autori iesaka lietot terminu „sorbcija” (*sorbeo* – uzsūkt), jo bieži adsorbcija, absorbcija un citi procesi notiek vienlaicīgi. Absorbcija ir vielu uzsūkšana (saistīšana) no šķīduma vai gāzu maisījuma šķidrās un retāk cietās vielas tilpumā, savukārt adsorbcija – process, kurā viela sorbē (uzsūc) otru vielu, piesaistot to uz savas virsmas. Hemosorbcija ir process, kurā viena viela ķīmiski piesaistās pie otras

(veidojas kovalentās saites). Fizikālo adsorbciju var atšķirt no hemosorbcijas pēc temperatūras ietekmes uz to. Paaugstinoties temperatūrai, samazinās fizikālā adsorbcija, jo palielinoties molekulu siltumkustības intensitātei, tās atraujas no virsmas. Turpretī temperatūrai pieaugot, tiek veicināts hemosorbcijas process, jo tas saistīts ar ķīmisku reakciju un ķīmiskās reakcijas ātrums pieaug sildot (Čakste 1984, Rauhvargers 1996). Vielu, uz kuras virsmas notiek adsorbcija sauc par adsorbentu, bet vielu, kura adsorbējas no tilpuma fāzes – par adsorbātu. Vispārīgā gadījumā adsorbenti un adsorbāti tiek saukti par sorbentiem un sorbātiem attiecīgi (Čakste 1984).

Kā jau minēts, sorbcija ir fizikāli ķīmisks process, kas tiek plānoti izmantots piesārņojuma mazināšanai, kā arī tas ir dabiski noritošs process, kura rezultātā vielas tiek saistītas, piemēram, vielas saistītas pie cietas fāzes. Kā adsorbcijas priekšrocības minamas metodes efektivitāte, vienkāršība un laba piemērotība gan ūdeņiem, gan notekūdeņiem ar vidējām un zemām metālu koncentrācijām. Adsorbcijas galvenais trūkums ir tas, ka atsevišķos gadījumos sorbenti var būt dārgi. Pēdējā laikā liela uzmanība tiek pievērsta alternatīvām metodēm, piemēram, – biosorbcijas, kuras pamatā ir bioloģiski materiāli, ko varētu izmantot metālu saistīšanai un arī atgūšanai. Bioloģiskie materiāli ir viegli pieejami, tie pieder pie lēto izmaksu materiāliem, to lietošana ir videi draudzīga. Biosorbciju var definēt kā fizikāli ķīmiski un metaboliski neatkarīgu procesu, kura pamatā ir vairāki mehānismi, kas ietver adsorbciju, jonu apmaiņu, virsmas kompleksveidošanos un izgulsnēšanos (Fomina and Gadd 2014). Tomēr 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. Vienkāršākais no biosorbcijas definējumiem varētu būt – vielu saistīšana no šķīduma, izmantojot bioloģisku materiālu, plašāka definīcija – biosorbcija kā procesu kopa, kas ietver visus mijiedarbības veidus starp jebkāda veida sorbātu un bioloģiskas izcelsmes matricu (Fomina and Gadd 2014).

Skaidrojot biosorbcijas mehānismus, jāņem vērā, ka vienlaicīgi var noritēt vairāki procesi, jo bioloģiskas izcelsmes materiāls ir komplekss, kura sastāvā ir dažādi struktūras komponenti tādējādi daudzas dažādas funkcionālās grupas, piemēram, karboksil-, fosfātu, hidroksil-, amino-, tiolu- un citas funkcionālās grupas spēj reaģēt ar metālu formām, tomēr saistīšanās spējas ir atšķirīgas un to ietekmē arī fizikāli

ķīmiskie faktori. Mijiedarbības skaidrošanai un klasifikācijai bieži tiek izmantots cieto-mīksto-skābju-bāzu princips, saskaņā, ar kuru cietās skābes dod priekšroku saistībai ar cietajiem – skābekli saturošajiem ligandiem, bet mīkstās skābes labāk saistās ar mīkstajiem S un N saturošajiem ligandiem. Cieto-mīksto skābju-bāzu shēma nosaka, ka saites, kas veidosies starp cietām skābēm un cietiem ligandiem dominējošās būs jonu saites, savukārt mīksto skābju-ligandu kompleksos dominēs kovalentās saites. Taču šis princips ir teorētisks, praktiski daudzi dažādi faktori, piemēram, metālu koncentrācija, sorbenta virsmas īpašības, pH un citi apstākļi to var būtiski ietekmēt (Fomina and Gadd 2014).

Dabā bieži daudzi procesi notiek vienlaicīgi atkarībā no vides apstākļiem, piemēram, var norisēt oksidēšanās-reducēšanās procesi, sorbcija, kā arī izgulsnēšanās. Gan As(III), gan As(V) var izgulsnēties augsnē un sedimentos. Arsenāti izgulsnējas ar smagiem daudzvērtīgiem katjoniem (Fe, Al) skābā vidē un ar Ca un Mg bāziskā vidē, kā arī arsenāti var aizvietot sulfātus un īpaši fosfātus, pateicoties to līdzīgajam izmēram un raksturīgajam lādiņam. Bez jau minētajiem arī citiem metāliem, piemēram, Mn, Cd, Pb, Ba izgulsnējas kopā ar arsenātiem, taču izveidojušies savienojumi nav uzskatāmi par nešķīstošiem, tādēļ tiem ir minimāla loma izšķīdušās arsēna savienojumu koncentrācijas mazināšanā. As(III) atšķirībā no As(V) iespējama ligandu apmaiņa un inkorporācija sulfīdus saturošos minerālos. Turklāt As(III) adsorbcijai uz metālu sulfīdiem bieži seko As inkorporācija minerālu struktūrā (Fendorf *et al.* 2010).

1.7. Izmantojamie sorbenti ūdeņu attīrīšanai no metaloīdu savienojumiem

Sorbenta efektivitātes novērtēšanai svarīgas ir sorbentu īpašības. Būtiska nozīme ir sorbenta virsmas laukumam – augstāku sorbcijas efektivitāti nodrošina lielāks virsmas laukums, taču tas var nebūt primārais faktors. Svarīga ir sorbenta virsmas ķīmiskā daba un polaritāte, kas ietekmē pievilkšanās spēkus starp sorbentu un sorbātu, kā arī sorbāta ķīmiskās īpašības, temperatūra, pH, jonu spēks un citas īpašības. Mūsdienās zināms plašs sorbentu klāsts, kas ir arī komerciāli pieejami. Daļa no tiem ir selektīvi – noteiktam metālam vai citam piesārņotājam paredzēti, taču bieži komerciāli pieejamie sorbenti ir dārgi.

Sorbentu izmantošanas vēsture ir ārkārtīgi sena – ogle lietota jau antīkajos laikos gan senajā Ēģiptē medicīnā, gan Indijā ūdens attīrīšanā. Aktivētā ogle mūsdienās tiek iegūta no kokosriekstu čaulām, no lignīna, naftas koksa, kūdras un citiem materiāliem (Mohan un Pittman 2007). Pēdējā laikā arvien lielāka uzmanība tiek pievērsta dabisko materiālu izmantošanai dažādās nozarēs tai skaitā piesārņojuma novēršanā, piemēram, izmantojot dažādus materiālus kā sorbentus. Kā galvenā šādu materiālu priekšrocība tiek minētas lētās izmaksas, kā arī tie parasti ir salīdzinoši plaši izplatīti vai viegli pieejami rūpniecības vai lauksaimniecības ražojumu blakusprodukti. Kā sorbentus metālu saistīšanai no ūdens var izmantot sīpolu mizas, kaulus, pelnus, kūdru, iežus un minerālus, upes smiltis, ceolītus (mikroporaini alumosilikātu minerāli), kā arī citus materiālus (Hasany and Chaudhary 1996, Payne and Abdel-Fattah 2005). Biosorbentu gatavošanai izmantoti dažādi materiāli, ko iespējams klasificēt sekojoši:

- mikroorganismu biomasa (baktērijas, cianobaktērijas, raugs, mikroaļģes),
- jūras zāles (makroaļģes),
- rūpniecības atkritumi (fermentācijas un pārtikas atkritumi, aktivētās un anaerobās dūņas),
- lauksaimniecības atkritumi (augļu, dārzeņu paliekas, rīsu salmi, kviešu klijas, cukurbiešu mīkstā masa, sojas pupiņu pākstis),
- dabas atliekas (augu atliekas, zāģu skaidas, koku miza, nezāles, sfagnu kūdras sūnas),
- citi materiāli (celuloze, hitozāns) (Fomina and Gadd 2014).

Lai gan sorbentiem, kuru pamatā ir dabas materiāli, ir vairākas priekšrocības tomēr nereti to sorbcijas spējas ir zemas, lai palielinātu šādu sorbentu sorbcijas efektivitāti, materiāli tiek modificēti. Modificēšanas metodes var iedalīt:

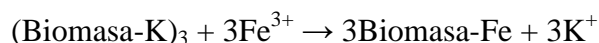
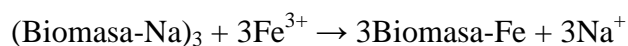
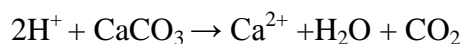
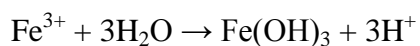
- metodes, kurās matricu modificē ar metālu savienojumiem (Fe, Al, La savienojumi),
- modificēšana ar organiskiem savienojumiem, kur viens no modificēšanas virzieniem ir graftpolymerizācija.

Graftpolymerizācija tiek uzskatīta par perspektīvu metodi, jo graftpolymera ķēdes ir kovalenti saistītas un piesaistītas polimēra materiāla virsmai. Piemēram, graftpolyetilēnimīns uz granulēta sorbenta virsmas aerobā vidē piesaistīts, lai palielinātu amino grupu (-NH₂) saturu, kas palielina sorbenta spēju sorbēt hroma (Cr⁶⁺) un vara (Cu²⁺) jonus (Wang *et al.* 2014). Celulozes un glicidilmetakrilāta

graftpolimerizācijas reakcijā, izmantojot N,N'-metilēn-bis-akrilamīdu kā šķērssaistītāju un benzoilperoksīdu kā iniciatoru, kam seko aminēšana ar dimetilamīnu un attīrīšana ar HCl, var iegūt celulozes graftpolimēru, kas ir efektīvs As(V) sorbents (Anirudhan un Jalajamony 2010). Celulozes metālu sorbcijas spējas ir variējošas un samērā zemas, un tās spēcīgi ietekmē tās izcelsme.

Pētījumi, kuros kā sorbents vai sorbentu uzlabojošs materiāls tiek izmantots dzelzs, ietver ar Fe savienojumiem pārklātu aktivēto ogli, ar Fe oksīdu klātas smiltis, ferihidrītu, gēfītu, dzelzs hlorīdu, dzelzs oksīdus un oksihidroksīdus, metāliskas dzelzs skaidas, dzelzs klātus izlietotus katalizatorus. Tiek uzskatīts, ka galvenie faktori, kas ietekmē As savienojumu sorbciju ir tieksme saistīties As ar dažādiem Fe savienojumiem, Fe daudzums, reakcijas laiks, sorbenta virsmas laukums, pH un pozitīvs elektrostatisks lādiņš (Payne un Abdel-Fattah 2005).

Literatūrā aprakstītie pētījumi liecina, ka ar dzelzs savienojumiem impregnēta biomasa spēj sekmīgi paaugstināt materiāla sorbcijas kapacitāti, sorbējot Cr(VI) un As(V). Piemēram, ar FeCl₃ impregnēto granulu sorbcijas kapacitāte aerobā vidē, sorbējot As(V), sasniedz 22,6 mg/g (pH 3,4), savukārt neapstrādātu granulu sorbcijas kapacitāte ir 3,8 mg/g (pH 2) (Wang *et al.* 2014). Ar FeCl₃ impregnētu granulu mijiedarbības pamatā aerobā vidē, iespējams, ir jonu apmaiņas procesi:



Taču bez minētajām reakcijām iespējamas vēl citas, jo Fe ūdens vidē var atrasties arī Fe(OH)²⁺ un citu jonu formā, kas var ietekmēt sorbenta modificēšanu. Sorbenta virsma pie zemām pH vērtībām vistīcāmāk ir pozitīvi lādēta, jo saista negatīvi lādēto Sb(OH)₆⁻ un sorbcijas kapacitāte samazinās pieaugot pH vērtībai, kas skaidrojams ar elektrostatisko atgrūšanos, uz sorbenta virsmas dominējot negatīviem lādiņiem (Wang *et al.* 2014).

Svarīgi atzīmēt, ka sorbenta matricas īpašībām ir liela nozīme. Literatūrā aprakstītie pētījumi norāda, ka sorbentiem, kuru pamatā ir anjonu apmainītāji raksturīga ievērojami augstāka As(V) sorbcijas kapacitāte salīdzinājumā ar sorbentiem, kuru pamatā ir katjonu apmainītāji (Vatutsina *et al.* 2007).

Dažos pētījumos aplūkota antimona(III) sorbcija uz tīriem metālu oksīdiem, līdz šim zināms, ka antimona sorbcijā izmantojami metālu hidroksīdi un sorbcija samazinās sekojoši: $\text{MnOOH} > \text{Al(OH)}_3 > \text{FeOOH}$. Sorbētais antimona daudzums pakāpeniski samazinās, ja $\text{pH} > 6$. MnOOH sorbcijas kapacitāte ir apmēram $160 \mu\text{mol/kg}$ ($\text{pH} < 7$), savukārt Al(OH)_3 un $\text{FeOOH} \sim 45$ un $33 \mu\text{mol/kg}$ ($\text{pH} 6-7$) (Filella *et al.* 2002, Thanabalasingam and Pickering 1990). Thanabalasingams un Pickering (1990) Sb(III) sorbcijai izmantojot Fe, Al un Mn oksihidroksīdus novēroja, ka pētītajā pH apgabalā ($\text{pH} 6-7$), visaugstākā sorbcijas kapacitāte ir MnOOH , taču šim sorbentam atšķirībā no FeOOH un Al(OH)_3 virsma ir negatīvi lādēta. Tā kā Sb(III) ūdens vidē ir negatīvs lādiņš, paredzama bija tā atgrūšanās no MnOOH sorbenta virsmas, bet rezultāti liecina, ka saistīšanās tieksme starp MnOOH un antimona savienojumiem ir pietiekami augsta, lai pārvarētu atgrūšanās spēkus, kur iespējams būtiska loma bija piesaistītajiem Na^+ joniem, kam šajā gadījumā raksturīgas aizsarggrupu funkcijas (Thanabalasingam and Pickering 1990).

Dzelzs oksihidroksīdi, piemēram, ferihidrīts, magnetīts, hematīts un gētīts bieži tiek izmantoti metaloīdu sorbcijai, to galvenokārt ietekmē oksihidroksīdu lielais īpatnējās virsmas laukums, kā arī to virsma ir pozitīvi lādēta pie zemām līdz neitrālām pH vērtībām. Iepriekš minētajiem minerāliem vidē ir galvenā nozīme anjonu formas piesārņotāju, piemēram, arsēna, antimona, molibdēna saistīšanai. Šī iemesla dēļ dzelzs oksihidroksīdi tiek pievienoti pašvaldību cieto atkritumu dedzināšanas krāšņu pelniem, lai kontrolētu antimona izskalošanos. Mehānisma interpretācijas pamatā ir elektrostatiskā mijiedarbība starp negatīvi lādēto Sb(OH)_6^- un minerāla virsmu (Filella *et al.* 2002, Martinez-Llado *et al.* 2008).

Kā sorbentus iespējams izmantot arī jauktos metālu oksīdus, piemēram, Fe-Mn binārais oksīds izmantojams gan As, gan Sb savienojumu sorbcijai. Salīdzinoši Fe-Mn binārajam oksīdam ir augstāka sorbcijas kapacitāte kā Fe oksīdam un Mn oksīdam. Tā pamatā, iespējams, ir lielāks virsmas laukums, kā arī sorbcijas mehānisma norisei izdevīgāks virsmas lādiņš (Xu *et al.* 2011).

Dzelzs un dzelzs savienojumi ir visplašāk lietotie metaloīdu sorbenti ar visaugstāko sorbcijas kapacitāti, arī to izmaksas vairumā gadījumu tiek uzskatītas par pieņemamām, turklāt tie spēj oksidēt As(III) par As(V), tomēr tie nav reģenerējami un maksimālā sorbcijas kapacitāte tiek sasniegta pie zemām pH vērtībām. Tie nav

efektīvi izmantojami, ja $\text{pH} > 8$, taču ir pielietojami atšķirīgiem ūdens tiptiem (Mohan un Pittman 2007).

Aizvien plašāk tiek izmantoti arī dažādi nanomateriāli. Piemēram, alumīnija klāsteri koagulantos un granulās tiek izmantoti As(III) un As(V) saistīšanai. As(V) mijiedarbojas ar Al_{30} un Al_{13} klāsteriem koagulācijas procesā un ligandu apmaiņas reakciju rezultātā ar Al skābekļa un hidroksil grupām. As(V) saistīšana notiek pie $\text{pH} > 6,5$, izgulsnējoties Al-As(V) kompleksiem. Lādēti Al nanoklāsteri tiek uzskatīti par spēcīgiem arsenātu sorbentiem. Tā kā As(V) ir spēcīga sorbcijas tieksme, sorbcija galvenokārt noris uz polialumīnija hlorīda Al_{30} granulu virsmas. Turpretī neitrālajam H_3AsO_3 ir vāja tieksme saistīties ar Al. Sorbcijas process visticamāk noris uz maz lādētiem vai neitrāliem Al nanoklāsteriem, elektrostatiskās, van der Vālsa spēku un dipolu-dipolu mijiedarbības rezultātā. As(III) izgulsnējas ar Al hidroksīda flokulām pie $\text{pH} > 7$. As(III) un Al vājās ķīmiskās mijiedarbības dēļ, As(III) iespējams difundē Al granulu porās, kur tas tiek adsorbēts, tādējādi tas tiek vienmērīgi izplatīts pa visu granulu. Al nanoklāsteri spēj saistīt 70–99% As(V), koncentrāciju intervālā 20 $\mu\text{g/L}$ –200 mg/L , un As(III) no 57%, ja sākuma koncentrācija 23 $\mu\text{g/L}$ un līdz 33%, ja sākuma koncentrācija 200 mg/L (Mertens 2011). Iepriekš minētā metode ir efektīva As(V) saistīšanai, taču tās galvenie trūkumi ir nepieciešamība iestādīt pH , As(III) oksidēšana par As(V), kā arī augstas izmaksas.

Pateicoties plašajai mālu minerālu izplatībai, pētītas arī šo materiālu sorbcijas spējas. Pētīti kaolinīts, montmorilonīts, ilīts, kas izmantoti dažādu oksoanjonu sorbcijai, piemēram, noteikta arsenītu un arsenātu, kā arī antimonātu sorbcija, izmantojot kaolinītu (Xi *et al.* 2010). Pētīti arī dažādi Al saturoši minerāli, piemēram Al – oksīda minerāls – gibsīts, kura sorbcijas pamatā arī ir elektrostatiskā mijiedarbība starp Sb(V) un minerāla virsmu (Rakshit *et al.* 2011). Lai gan mālu minerāliem piemīt tādas priekšrocības, kā plaša pieejamība, tie klasificējami kā lēto izmaksu sorbenti, tomēr to sorbcijas spējas ir zemākas nekā citiem materiāliem un citas ūdenī esošās piesārņotājvielas spēj vēl vairāk samazināt mālu sorbcijas spējas (Mohan and Pittman 2007). Dažādu veidu izmantotie sorbenti metaloīdu sorbcijai apkopoti 1.5. tabulā.

Sorbenti metaloīdu sorbcijai

Sorbents	Sorbāts	Eksperimenta apstākļi	Sorbenta kapacitāte	Pētītie parametri	Atsauce
Oksīdi un oksohidroksīdi (Fe, Mn, Al)					
Gētīts	Sb(V) (10^{-6} – 10^{-3} mol/L)	Gētīts 0,05 g + 20 mL Sb(V)	2,11 mol/m ² (pie jonu spēka 0,01 mol/L)	Sorbcijas kinētikas ietekme pie dažādām temperatūrām, temperatūras, jonu spēka, pH ietekme	Martinez-Llado <i>et al.</i> 2008
Gētīts	Sb(III), Sb(V)	Gētīts 0,5 g/L, 0,01 M vai 0,1 M KClO ₄ klātbūtnē, Sb(V) – 7 dienas, Sb(III) – 2 dienas	136 μmol/g, pH 3	pH, jonu spēka, oksidēšanās ietekme	Leuz <i>et al.</i> 2006
Gētīts	Sb(III) 1 mg/L (KSb (C ₄ H ₂ O ₆)·0,5H ₂ O)	20 mg gētīts +20 mL Sb(III), 0.02 M NaCl, pH 7; 298 K Traucējošie joni 10mM	–	Laika, temperatūras, traucējošo jonu ietekme	Xi <i>et al.</i> 2013
Gētīts (FeOOH)	Sb(III) 1–24 μmol/L	1 mL MnOOH+ 1–18 mL Sb(III) (27 μmol/L), pH 6,5–7	33 mmol/kg	Iesvara, pH ietekme	Thanabalasingam and Pickering 1990
Gētīts	As(V) 1–200 μmol/L	Sorbents 4 g/L, pH 6, 25 °C, 0,01 M NaNO ₃	1,4 μmol/m ²	pH ietekme, desorbcija	Mamindy-Pajany <i>et al.</i> 2011
Mētāliskais dzelzs	As(V) 1–200 μmol/L	Sorbents 4 g/L, pH 6, 25 °C, 0,01 M NaNO ₃	26 μmol/m ²	pH ietekme, desorbcija	Mamindy-Pajany <i>et al.</i> 2011
Hematīts	As(V) 1–200 μmol/L	Sorbents 4 g/L, pH 6, 25 °C, 0,01 M NaNO ₃	3 μmol/m ²	pH ietekme, desorbcija	Mamindy-Pajany <i>et al.</i> 2011
Magnetīts	As(V) 1–200 μmol/L	Sorbents 4 g/L, pH 6, 25 °C, 0,01 M NaNO ₃	5,4 μmol/m ²	pH ietekme, desorbcija	Mamindy-Pajany <i>et al.</i> 2011

FeOOH	Sb(III) 0,2–2 mol/L	Sorbents 0,016 g + 40 mL Sb(III), pH 3	0,83 mmol/g	Laika ietekme	Xu <i>et al.</i> 2011
Fe-Mn binārais oksīds	Sb(III) 0,2–2 mol/L	Sorbents 0,016 g + 40 mL Sb(III), pH 3	1,76 mmol/g	Laika ietekme	Xu <i>et al.</i> 2011
Fe-Mn binārais oksīds	As(V) (5–50 mg/L)	Sorbents 0,2 g/L, pH 6,9, 25 °C, 24 h	~ 60 mg/g	Laika, pH, temperatūras, traucējošo jonu, jonu spēka ietekme	Zhang <i>et al.</i> 2009
MnO ₂	Sb(III) 0,2–2 mol/L	Sorbents 0,016 g + 40 mL Sb(III), pH 3	0,81 mmol/g	Laika ietekme	Xu <i>et al.</i> 2011
Mn oksihidroksīds (MnOOH)	Sb(III) 1–24 μmol/L	1 mL MnOOH+ 1–18 mL Sb(III) (27 μmol/L), pH 6,5–7	160 mmol/kg	Iesvara, pH ietekme	Thanabalasingam and Pickering 1990
Al(OH) ₃	Sb(III) 1–24 μmol/L	1 mL MnOOH+ 1–18 mL Sb(III) (27 μmol/L), pH 6,5–7	46 mmol/kg	Iesvara, pH ietekme	Thanabalasingam and Pickering 1990
Māli un minerāli					
Bentonīts	Sb(III) un Sb(V) 0,05–4 mg/L	500 mg bentonīts +20 mL Sb(III), 0,02 M Ca(NO ₃) ₂ , pH 6, Traucējošie joni 10mM	555,75 μg/g (Sb(III)) 500,00 μg/g (Sb(V))	Laika, temperatūras, traucējošo jonu ietekme	Xi <i>et al.</i> 2011
Kaolinīts	Sb(V) 0,05–3 mg/L	500 mg kaolinīts + 20 mL 0,05–3 mg/L Sb(V), 0,02 M Ca(NO ₃) ₂ , pH 6	59 μg/g	Laika, pH, jonu spēka, temperatūras, HV, Sb(V) sākotnējās koncentrācijas ietekme	Xi <i>et al.</i> 2010
Gibsīts (Al-oksīda minerāls)	Sb(V) 2,03–16,43 μmol/L	gibsīts 20 g/L, pH 6,1	0,26–0,52 μmol/g (atkarībā no jonu spēka)	Sb(V) sākotnējās koncentrācijas, pH, jonu spēka ietekme	Rakshit <i>et al.</i> 2011
Dabas materiāli					
Ķērpji (<i>Physcia tribacia</i>)	Sb(III) 10–400 mg/L	Ķērpji 4 g/L, pH 3	81,1 mg/g	Sb(III) sākotnējās	Uluozlu <i>et al.</i> 2010

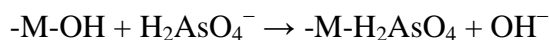
				koncentrācijas, pH, ķērpju koncentrācijas, laika, temperatūras ietekme	
Diatomīts	Sb(III) (10–400 mg/L)	Diatomīts 4 g/L, pH 6	35,2 mg/g	Sb(III) sākotnējās koncentrācijas, sorbenta koncentrācijas, pH, jonu spēka, laika, temperatūras ietekme	Sari <i>et al.</i> 2010
Haro upes smiltis	Sb(V) ($9,5 \cdot 10^{-7}$ – $9,55 \cdot 10^{-6}$ mol/L 0,3 M HNO ₃)	Sorbents 100 mg + 4,5 mL šķīduma	~ 73%	Iesvara, traucējošo anjonu un katjonu ietekme	Hasany and Chaudhary 1996
Sarkanā laterīta augšne	As(III) (0,25–4 mg/L)	sorbents 25 g/L, + As(III) 1 mg/L, pH 7,2, 24 h	96%	Iesvara, pH, laika, sākotnējās As koncentrācijas, sorbenta daļiņu izmēra ietekme	Nemade <i>et al.</i> 2009
Aktivētā ogle (no auzu skarām)	As(V) 25–200 µg/L	Sorbents 15 mg/L + As(V) šķ.	3,1 mg/g (pie pH 5)	Iesvara, pH, As(V) sākuma koncentrācijas, laika ietekme	Chuang <i>et al.</i> 2005
Humusvielas	Sb(III) un Sb(V) 0,5–75 µmol/L	10 mg HV+ 20 mL Sb šķ.	Sb(III) 23 µmol/g Sb(V) 53 µmol/g	pH ietekme	Pilarski <i>et al.</i> 1995
Modificēti materiāli					
Fe(III)- apstrādātas granulas	Sb(V) 50–100 mg/L	Sorbents 1g + 50 mL Sb(V) (pH 3,4)	22,6 mg/g	pH, laika ietekme	Wang <i>et al.</i> 2014
Fe-XAD7- DEPHA sveķi	As(V) (30–300 µg/L)	Sorbents 0,1 g +25 mL As(V)	15,6 µg/g (298 K, 10 h As(V) = 100 µg/L)	Temperatūras, laika ietekme	Negrea <i>et al.</i> 2011
Ar Fe modificēta aktivētā ogle	As(V) (50 µg/L), As(III)* (50 µg/L)	Sorbents 0,1 g +50 mL As(V), 48 h, 23 °C * Sorbents 0,1	60% *60%	Iesvara, laika, pH, jonu spēka, temperatūras ietekme,	Payne and Abdel-Fattah 2005

		g +50 mL As(III), 3 g/L NaHSO ₃ , 48 h, 23 °C		desorbcija	
Fe-čabazīts	As(V) (50 µg/L), As(III)* (50 µg/L)	Sorbents 0,1 g +50 mL As(V), 48 h, 23 °C * Sorbents 0,1 g +50 mL As(III), 3 g/L NaHSO ₃ , 48 h, 23 °C	50% *30%	Iesvara, laika, pH, jonu spēka, temperatūras ietekme, desorbcija	Payne and Abdel-Fattah 2005
Ar Fe oksīdu impregnēts aktivētais alumīnijs	As(III) (0,125–1 mg/L)	Sorbents 50 g/L + As(III), 298 K, pH 12	0,286 mg/g (96,7%)	Iesvara, pH, laika, temperatūras ietekme	Kuriakose <i>et al.</i> 2004
Fe-modificēta kūdra	As(V) (500–2500 µg/L)	Sorbents 1g + 100 mL As(V), pH = 7, 298 K	21,3 µg/g	Sākuma koncentrācijas, pH, laika, ietekme, desorbcija	de Oliveira <i>et al.</i> 2014
Lignocelulozes substrāts, kas apstrādāts ar Fe	As(III) un As(V) (0,0002–0,005 mol/L)	100 mg sorbents + 25 mL As šķīduma, 0,1 M NaNO ₃ , istabas temperatūra, 24 h	–	pH, Fe satura ietekme	Dupont <i>et al.</i> 2007
Ar NaHCO ₃ modificēti kviešu salmi	As(V) 500–2000 µg/L	Sorbents 1–1,5 g/L, 360 min, 25 °C	~ 70%	pH, laika, sorbenta iesvara ietekme	Ebrahimi <i>et al.</i> 2013

Dažādu sorbentu sorbcijas kapacitātes, sorbējot metaloīdus ir attēlotas 1.5. tabulā, taču salīdzināt tās ne vienmēr ir iespējams, jo ne vienmēr literatūrā norādīti visi apstākļi, kā arī sorbcijas kapacitātes noteiktas pie atšķirīgām pH vērtībām, temperatūrām, jonu spēka, metaloīdu koncentrāciju diapazoniem, sorbenta iesvara un citiem apstākļiem. Atsevišķos gadījumos izmantoti kolonnu eksperimenti, citos – statistiskās sorbcijas eksperimenti, tāpēc iegūtos rezultātus, kas noteikti ar dažādām metodēm nav korekti salīdzināt.

Kā jau iepriekš minēts, metaloīdu sorbcija notiek arī dabiskos apstākļos vidē, tomēr lielākā daļa pētījumu veikti, izmantojot modeļsavienojumus. Piemēram, adsorbcija uz modeļsavienojumiem:

- a. Silikātu mālu minerāli. Anjonu adsorbpcija uz mālu minerāliem parasti notiek pēc sorbenta virsmas ligandu apmaiņas reakciju mehānisma:



Šajā gadījumā adsorbpcijas efektivitāte ir atkarīga no pH un materiāla virsmas īpašībām (pH_{zpc}) un metaloīdu atrašanās formas šķīdumā (Wilson *et al.* 2010). Iepriekš minēto iemeslu dēļ maksimāli iespējamais sorbētais As(III) un As(V) daudzums var ievērojami atšķirties.

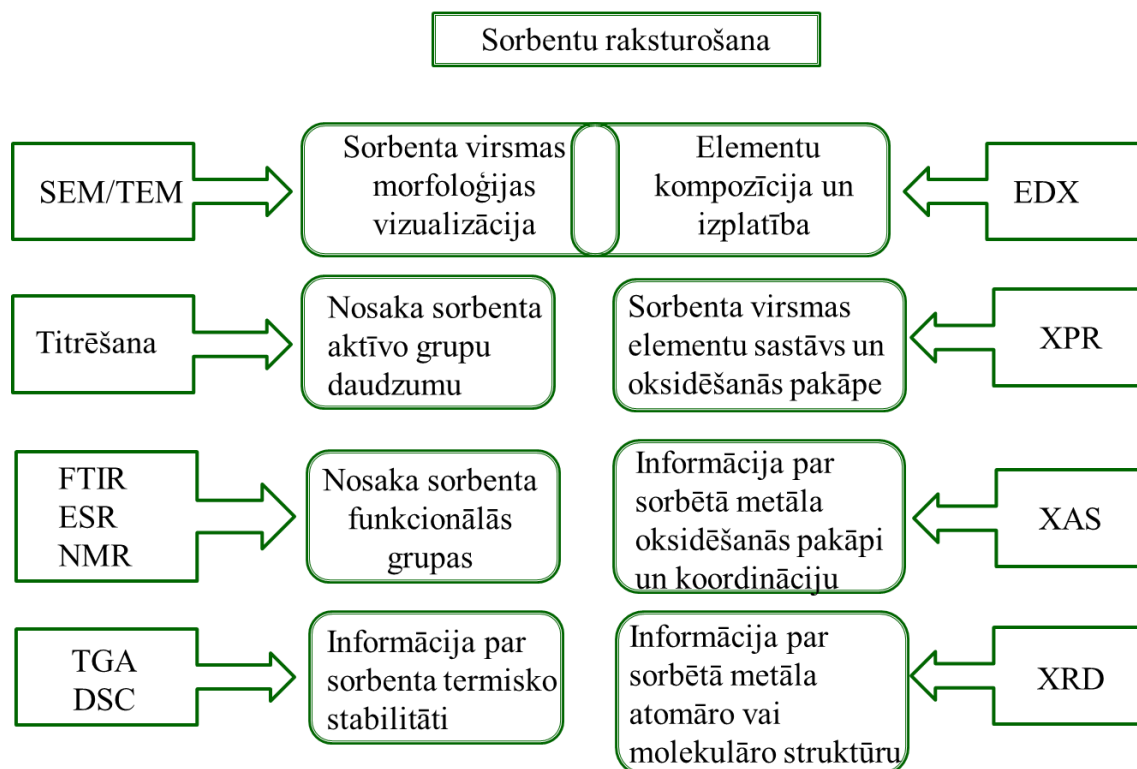
- b. Adsorbpcija uz Fe oksīdiem un hidroksīdiem ir nozīmīga arsēna un antimona savienojumu saistīšanai augsnēs. Sorbpciju ietekmē As forma un pH, piemēram arsenītu maksimālā sorbpcija uz sintētiska amorfa Fe(OH)₃ ir pie pH 7, savukārt arsenātiem – pH~4. Literatūrā aprakstītie pētījumi liecina, ka gan As(V), gan As(III) sorbpcija noris ātri – 90% no pievienotā As tiek sorbēti nepilnu 2 h laikā, kā arī pie vienāda pH sorbpcijas vietu blīvums un kompleksveidošanās konstantes amorfiem dzelzs oksīdiem, gētītam, magnetītam ir līdzīgas. Līdzšinējie pētījumi norāda, ka atkarībā no dzelzs savienojumu virsmas īpašībām, sorbējot As, iespējama vairāk kā viena tipa saistīšanās, kas iekļauj iekšējās sfēras kompleksu veidošanos ar monodentiem un bidentiem mononukleāriem un binukleāriem kompleksiem (Wilson *et al.* 2010). Atšķirībā no As savienojumiem Sb(III) spēcīgi sorbējas uz Mn oksohidroksīdiem, sorbpcija samazinās sekojoši: MnOOH > Al(OH)₃ > FeOOH, turklāt sorbētais daudzums samazinās, ja pH > 6, taču pie pH < 6, tiek saistīti ~ 80% Sb(III) savienojumu. Sb(III) sorbējoties uz gētīta, veidojas bidentie, iekšējās sfēras kompleksi, taču vienādās koncentrācijās un reakcijas apstākļos Sb(III) uz gētīta tiek ciešāk saistīts kā As(III) (Leuz *et al.* 2006, Xi *et al.* 2013). Sb(V) sorbpcija uz Fe hidroksīdiem ir spēcīga, taču vairāk atkarīga no pH, salīdzinājumā ar Sb(III), un sorbpcijas maksimums ir ~ pH 4. Sb(V) salīdzinājumā ar As(V) ir vājāk saistīts uz gētīta un tas nozīmīgi var ietekmēt tā kustīgumu vidē, kā arī biopieejamību (Wilson *et al.* 2010).
- c. Organiskās vielas. Lai gan pastāv uzskats, ka organiskām vielām ir liela nozīme metaloīdu saistīšanā, tomēr to sorbpcijas spējas ir zemas. Līdz šim veiktie pētījumi liecina, ka HV sorbējot As(III) un As(V) maksimālā sorbpcijas kapacitāte ir pie pH 8,0 un pH 5,5 attiecīgi (Fendorf *et al.* 2010). Arsenāti uz cietām humusvielu daļiņām sorbējas spēcīgāk kā arsenīti. Pieaugoša

deprotonēšanās un konkurence ar OH^- joniem, kā arī HV šķīšana un elektrostatiskā pievilkšanās starp HV un dažādiem citiem joniem, kas var aizvietot sorbēto arsēnu izskaidro sorbcijas spēju samazināšanos pie augstāka pH. Pastāv uzskats, ka Sb(III) saistās ar HV spēcīgāk kā As(III) un tas būtiski var ietekmēt antimona kustīgumu vidē. Sb(III) saistās ar HV sastāvā esošajām fenolu, karbonskābju un hidroksikarbonskābju funkcionālajām grupām, reakcijas mehānisms ietver ligandu apmaiņu ar Sb centru un negatīvi lādētu Sb kompleksu veidošanos ar karboksilgrupām. Helatācija, ūdeņraža saites vai arī katjonu metāli var stabilizēt Sb(III) kompleksus (Wilson *et al.* 2010). As saistoties ar dabiskām organiskām vielām, tiek uzskatīts, ka būtiska nozīme ir arī saistībai ar sēru saturošām, piemēram, sulfhidril- (-SH) grupām (Langner *et al.* 2011).

Adsorbcija uz augsnēm salīdzinājumā ar sorbciju uz modeļsavienojumiem pētīta salīdzinoši mazāk. As(III) un Sb(III) sorbcija augsnēs ir neatgriezeniska un to galvenokārt ietekmē Fe oksīdu klātbūtne, kā arī rezultāti labi korelē ar mālu saturu, bet tos, iespējams, neietekmē organisko vielu saturs. Veiktie pētījumi liecina, ka dominējošais sorbcijas mehānisms ir binukleāro kompleksu un citu iekšējās sfēras kompleksu izveide ar Fe oksīdiem un hidroksīdiem. Salīdzinot As(III) un As(V), arsenātu sorbcija palielinās, samazinoties pH, savukārt arsenītu sorbcija palielinās, līdz pH sasniedz neitrālu vērtību (Wilson *et al.* 2010). Langnera un citu (Langner *et al.* 2011) veiktie pētījumi par As(III) saistīšanos ar dabiskas izcelsmes organiskajām vielām kūdrā anoksiskos apstākļos, norāda, ka lielākā daļa As nesaistās ar Fe savienojumiem, bet gan dominējošā ir As saistība ar sulfhidrilgrupām. Tiek uzskatīts, ka dominējošais As-dabisku organisko vielu mijiedarbības mehānisms sulfātu-reducējošos apstākļos ir kovalento saišu veidošanās starp trīsvērtīgo As un organiskām sēru saturošām funkcionālajām grupām, kas ir dabisko organisko vielu sastāvā (Langner *et al.* 2011). Iepriekš minētie rezultāti iegūti izmantojot rentgenabsorbcijas metodes. Dabā mitrājiem, kas satur S, Fe un dabiskās organiskās vielas ir būtiska nozīme As mobilitātes ietekmēšanā gan oksidējošos, gan reducējošos apstākļos, jo As(III) var tikt saistīts pie dabiskām organiskām vielām (S saturošām funkcionālajām grupām) vai sulfīdu minerāliem reducējošos apstākļos, to oksidēšanas rezultātā var rasties As(V), kas savukārt sorbējas uz metālu oksohidroksīdiem (Langner *et al.* 2011).

1.8. Sorbcijas procesu pētījumos izmantojamās metodes

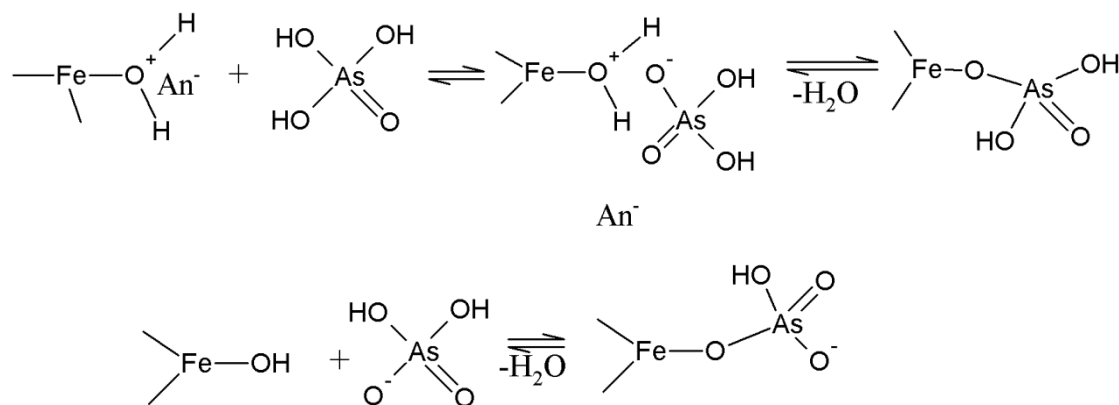
Lai pētītu sorbciju, raksturotu sorbentus un gūtu ieskatu sorbcijas mehānismos, iespējams izmantot vairākas atšķirīgas analītiskās metodes – atomu absorbcijas spektrometriju (AAS), jonselektīvos elektrodus (ISE), spektrofotometriju, UV-VIS spektrofotometriju, skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM), transmisijas elektronu mikroskopiju ar enerģijas disperso rentgenstaru spektroskopiju (SEM/TEM-EDX), Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektrometriju (FT-IR), rentgenabsorbcijas spektroskopiju (XAS), rentgendifrakciju (XRD), titrēšanu, elektronu spinu rezonansi (ESR), kodolmagnētisko rezonansi (NMR), Rentgenstaru fotoelektronu spektroskopiju (XPS), termogravimetrijas analīzes (TGA), diferenciālo skenējošo kalorimetriju (DSC) (Fomina un Gadd 2014). Piemēram, izmantojot Mosbauera (*Mössbauer*) spektroskopiju, noteikts, ka Sb(V) sorbciju uz hematīta (pH ~ 5) nosaka Fe-O-Sb saites veidošanās. Arī pavājinātās pilnīgās atstarošanās infrasarkanās gaismas spektrometrijas (ATR-IR) iegūtie rezultāti apstiprina Fe-O-Sb saites veidošanos Sb(V) sorbējoties uz Fe oksīda (McComb *et al.* 2007). Iepriekš minēto metožu izmantošanas iespējas attēlotas 1.3. attēlā.



1.3. att. Sorbentu raksturošanas metodes (autores attēls, izmantojot Fomina and Gadd 2014)

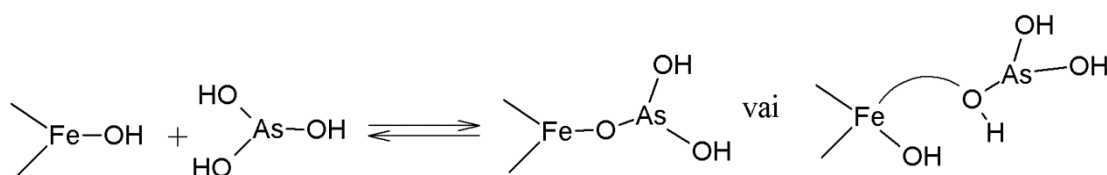
Metaloīdu sorbcijas pētījumi atkarībā no dažādu faktoru ietekmes sniedz ne tikai nozīmīgu informāciju par pētāmo sorbentu praktiskajām pielietojšanas metodēm, bet arī dod nozīmīgu informāciju par sorbcijas mehānismu, iespējamo saistīšanos, taču, lai iegūtu precīzu šāda veida informāciju var izmantot rentgenstaru absorbcijas metodes (XAFS). Gan amorfiem, gan kristāliskiem hidratētiem Fe oksīdiem (HFO) piemīt spēja saistīt As(III) un As(V). Furjē transformācijas infrasarkanā spektru (FT-IR), EXAFS, Ramana spektroskopijas, elektroforētiskās mobilitātes un sorbcijas pētījumu rezultāti norāda, ka As(V) sorbējoties uz HFO, veidojas galvenokārt bidentie un mazākā mērā monodentie iekšējās sfēras kompleksi, savukārt As(III) gadījumā – monodentie iekšējās sfēras un ārējās sfēras kompleksi (Vatutsina *et al.* 2007), kuru izveides pamatā ir ligandu apmaiņas mehānisms (Feng *et al.* 2013). Rentgenabsorbcijas spektru interpretācija liecina, ka gan arsenātiem, gan arsenītiem sorbējoties uz gētīta (α -FeOOH) un lepidokrocīta (γ -FeOOH), veidojas bidentie, binukleārie kompleksi. Savukārt uz ferihidrīta un hematīta As(III) veido bidentos binukleāros kompleksus, taču konstatēta arī bidento mononukleāro kompleksu klātbūtne, kā arī nelielā mērā monodentāta koordinācija ar minerāla virsmu (Fendorf *et al.* 2010).

Pastāv uzskats, ka As(V) sorbējoties uz Fe saturošiem savienojumiem, vispirms $>FeOH_2^+$ ārējā sfērā norisinās jonu apmaiņas reakcija, kur pozitīvo lādiņu kompensē anjons un monovalents vai divvalents As savienojums, rezultātā rodas ārējās sfēras komplekss. Pēc tam seko ciešas saites veidošanās starp Fe un arsenātu – veidojas iekšējās sfēras komplekss. Pie Fe saistītais ūdens ir vājš ligands, kas ir viegli aizvietojams ar konkurējošo arsenātu ligandu (1.4. att.) (Vatutsina *et al.* 2007).



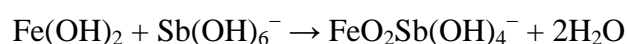
1.4. att. As(V) sorbcija uz Fe saturošiem sorbentiem (Vatutsina *et al.* 2007)

Neitrālajam As(III), sorbējoties uz Fe savienojumiem (1.5. att.), veidojas ķīmiskās saites ar Fe(III) atomu. Tiek uzskatīts, ka pie pH vērtībām, kas raksturīgas dzeramajam ūdenim, H₃AsO₃ sorbējas uz >FeOH, veidojot gan ārējās (fizikālā sorbcija), gan iekšējās sfēras (ligandu apmaiņas reakcijas) kompleksus. Ārējās sfēras kompleksa izveidei pamatā ir Lūisa skābju-bāzu reakcijas – As(III) kalpo kā mīkstā Lūisa bāze (tam ir nedalīts elektronu pāris), turklāt Fe(III) metāla atoms ar neaizpildītu 3d orbitāli ir relatīvi mīksta Lūisa skābe. Pēc ārējās sfēras virsmas kompleksu izveides, ligandu apmaiņa var novest pie iekšējās sfēras kompleksu izveides (Vatutsina *et al.* 2007).



1.5. att. As(III) sorbcija uz Fe saturošiem sorbentiem (Vatutsina *et al.* 2007)

Izmantojot spektrometrijas metodes, pierādīta Sb-O-Fe saišu veidošanās Sb(V) sorbējoties uz dzelzs oksīdu virsmas, kā arī pierādīta iekšējās-sfēras un ārējās-sfēras adsorbcijas kompleksu veidošanās. Pierādīts, ka Sb(III) mijiedarbojoties ar gētītu, veido bidentātus, iekšējās sfēras kompleksus (McComb *et al.* 2007, Xi *et al.* 2010). Balstoties uz EXAFS spektru sniegto informāciju un Martinez-Llado *et al.* (2008) veiktajiem pētījumiem, kompleksveidošanās starp Sb(V) un gētītu atspoguļo sekojošs vienādojums:



Savukārt Leuz *et al.* (2006) pētījums liecina, ka Sb(V) sorbējoties uz gētīta, maksimālā sorbcijas kapacitāte tiek sasniegta pH intervālā no 3 līdz 6. Uz gētīta adsorbētā Sb(V) EXAFS spektri ļauj secināt, ka uz gētīta virsmas Sb(V) oktaedrs (Sb(OH)₆⁻) daļa vienu malu ar Fe(OH)₆ oktaedru un veido iekšējās sfēras sorbcijas kompleksus (Leuz *et al.* 2006). Sb(III) sorbējoties uz gētīta, pH nav tik liela ietekme kā Sb(V) gadījumā, saskaņā ar EXAFS spektru iegūto informāciju, Sb(III) uz gētīta virsmas veido bidentos iekšējās-sfēras kompleksus (Leuz *et al.* 2006).

Salīdzinot antimonītu un arsenītu sorbciju uz gētīta, konstatēts, ka Sb(III) saistīšanās ir spēcīga plašā pH intervālā, savukārt As(III) maksimālā sorbcijas kapacitāte ir starp pH 4 un pH 10 (Leuz *et al.* 2006). Uz sorbenta virsmas esošie sorbcijas centri var izturēties kā Lūisa skābes un tā kā antimonīts ir spēcīgāka Lūisa

bāze kā arsenīts, tas izskaidro spēcīgāku Sb(III) saistīšanos plašā pH intervālā. As(III) sorbcija palielinās pieaugot pH vērtībai, jo palielinās As(OH)_4^- koncentrācija un tas ir spēcīgāka Lūisa bāze salīdzinājumā ar As(OH)_3 .

Salīdzinot arī abu metaloīdu mijiedarbību ar humusvielām, secināms, ka Sb(III) saistība ir ciešāka. Līdzīgi kā uz gētīta virsmas mijiedarbības mehānisma pamatā ir saistīšanās ar fenolu vai karboksilgrupu sastāvā esošajām skābekļa saitēm (Leuz *et al.* 2006).

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotā aparatūra

- Analītiskie svāri KERN ALJ 220–4, ar precizitāti $\pm 0,1$ mg, $m_{\max} = 220$ g
- pH metrs HANNA instruments pH 213, ar precizitāti $\pm 0,01$ pH (elektrods-HANNA instruments, kods HI 1131B)
- Infrasarkanā starojuma spektrofotometrs PerkinElmer Spectrum BX FT-IR, spektru apstrāde veikta ar programmu Spectrum v 5.3.1, izšķirtspēja 4 cm^{-1} , diapazons $450\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$
- Bio San PSU-20 kratītājs, maksimālais apgriezīnu skaits 250 apgr/min.
- Gallenkamp Plus II Oven žāvkāpīš, maksimālā temperatūra $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Spektrofotometrs Hach Lange DR 2800, viļņu garumu diapazons $340\text{--}900\text{ nm}$ ar precizitāti $\pm 1,5\text{ nm}$
- Virsmas laukuma un poru izmēru analizators – NOVA 1200e, rezultātu apstrāde veikta, izmantojot NovaWin2 programmu
- Virsmas laukuma un poru izmēru analizators – Gemini 2360, rezultātu apstrāde veikta, izmantojot MicroActive programmu
- Skenējošais elektronmikroskops JOEL ISM T – 200.
- Atomabsorbcijas spektrometrs PerkinElmer AAnalyst 200 ar liesmas atomizāciju, metodes noteikšanas robeža arsēnam – $0,2\text{ mg/L}$, kvantitatīvās noteikšanas robeža – $0,7\text{ mg/L}$, antimonam – $0,2\text{ mg/L}$, kvantitatīvās noteikšanas robeža – $0,6\text{ mg/L}$, telūram – $0,2\text{ mg/L}$, kvantitatīvās noteikšanas robeža – $0,6\text{ mg/L}$.
- Atomabsorbcijas spektrometrs PerkinElmer AAnalyst 600 ar grafitā krāsniņu, metodes noteikšanas robeža arsēnam – $0,05\text{ }\mu\text{g/L}$, kvantitatīvās noteikšanas robeža – $0,17\text{ }\mu\text{g/L}$, antimonam – $0,05\text{ }\mu\text{g/L}$, kvantitatīvās noteikšanas robeža – $0,17\text{ }\mu\text{g/L}$, telūram – $0,1\text{ }\mu\text{g/L}$, kvantitatīvās noteikšanas robeža – $0,33\text{ }\mu\text{g/L}$.
- Atomabsorbcijas spektrometrs Perkin Elmer PinAAcle 900F + MHS 15 (Mercury/Hydride system), metodes noteikšanas robeža arsēnam – $0,03\text{ }\mu\text{g/L}$, kvantitatīvās noteikšanas robeža – $0,1\text{ }\mu\text{g/L}$, antimonam – $0,15\text{ }\mu\text{g/L}$, kvantitatīvās noteikšanas robeža – $0,5\text{ }\mu\text{g/L}$, telūram – $0,03\text{ }\mu\text{g/L}$, kvantitatīvās noteikšanas robeža – $0,1\text{ }\mu\text{g/L}$.
- MicroBioTests Inc. Aqua Lytic termostatā temperatūrā $2\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$, stabilitāte $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrs, PerkinElmer ELAN 6000DRC, RF jauda 1600 W
- Mufeļa krāsns Snol, maksimālā temperatūra 1300 °C.

2.2. Izmantotie materiāli un reaģenti

- Gāgu purva kūdra – kūdras slāņa dziļums 50–70 cm, Gāgu purvs atrodas Saldus novada Zirņu pagastā, šim purvam raksturīgs augstā tipa spilvju-sfagnu kūdras veids.
- Silu purva kūdra – kūdras slāņa dziļums 12,5–25 cm. Silu purvs atrodas Tukuma novada Sēmes pagastā, šim purvam raksturīga augstā tipa kūdra.
- Dižā Veikēnieka purva kūdra no 25–52 cm slāņa dziļuma. Dižā Veikēnieka purvs atrodas Saldus novada Lutriņu pagastā, šim purvam raksturīgs augstā tipa fuskuma kūdras veids.
- Biosorbenti – priežu (*Pinus sylvestris* L.) skaidas, kviešu (*Triticum aestivum* L.) salmi, smiltis, parastās niedres (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.), sūnas (*Sphagnum magellanicum*)
- Gāgu purva humīnskābe, izdalīta no Gāgu purva kūdras – kūdras slāņa dziļums 50–70 cm.
- Rūpnieciskais kālija humāta šķīdums (SIA Intellecto)
- Dzelzs(III) hlorīda heksahidrāts (Stanchem, analītiski tīrs)
- Nātrija hidroksīds (Lachema, analītiski tīrs)
- Dinātrija hidrogēnarsenāta heptahidrāts, Na₂HAsO₄·7H₂O (Sigma – Aldrich, analītiski tīrs)
- Nātrija meta-arsenīts, AsNaO₂ (Fluka, analītiski tīrs)
- Kakodīliskābe, C₂H₇AsO₂ (Sigma – Aldrich, analītiski tīrs)
- Arsēna atomabsorbcijas standartšķīdums (Scharlau – 1000 mg/L As (As₂O₃ slāpekļskābē 0,5 mol/L)).
- Kālija antimoniltartrāts semihidrāts, C₄H₄KO₇Sb·0,5H₂O (ražots ES, analītiski tīrs)
- Kālija heksahidroksiantimonāts, KSb(OH)₆ (Fluka Analytical, tīrība ≥ 99,0%)
- Antimona atomabsorbcijas standartšķīdums (Perkin Elmer, 1000 mg/L Sb (H₂O/0,6% Tart. Acid/Tr. HNO₃))
- Telūrskābe, H₆TeO₆ (Aldrich, analītiski tīra)

- Kālija telurīta hidrāts $K_2TeO_3 \cdot xH_2O$ (Aldrich, analītiski tīrs)
- Telūra atomabsorbcijas standartšķīdums (PerkinElmer, 1000 mg/L, 5% HNO_3)
- Nātrija hidroģēnkarbonāts (Fluka, analītiski tīrs)
- Sālsskābe, 36% (Penta, analītiski tīra)
- Nātrija nitrāts (Stanchem, analītiski tīrs)
- Nātrija hlorīds (Standard, analītiski tīrs)
- Nātrija karbonāts (Stanlab, analītiski tīrs)
- Nātrija sulfāts (Penta, analītiski tīrs)
- Nātrija oksalāts (Penta, analītiski tīrs)
- Kālija nātrija tartrāts (Penta, analītiski tīrs)
- Nātrija metasilikāts (Aldrich, analītiski tīrs)
- Kālija dihidroģēnfosfāts (Roth, analītiski tīrs)
- Ledus etiķskābe (ES/StanChem, tīrība – 99,5%)
- Kālija karbonāts (Stanlab, analītiski tīrs)
- Slāpekļskābe 65% (Penta, analītiski tīra)
- Kālija bromīds (analītiski tīrs 99,999%, (infrasarkanās spektroskopijas Prod. 140182B, SpectrosoL))
- Dejonizēts ūdens 10–15 M Ω (Millipore Elix 3)

2.3. Pētījumā izmantotie sorbenti, to sintēzes metodes

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 Veiķenieka purva kūdra), ar dzelzs hidroksīdu modificētas sūnas (*Sphagnum magellanicum*), ar dzelzs(III) hidroksīdu modificēti salmi, niedres, skaidas, kā arī salīdzināšanai izmantoja ar dzelzs(III) hidroksīdu modificētas smiltis.

Promocijas darbā pētītie materiāli tika modificēti ar dzelzs hidroksīdu, kam seko termiskā apstrāde, 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.

2.3.1. 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.

Optimālo dzelzs daudzumu noteica, sintezējot četrus dažādus Fe-modificētas kūdras sorbentus, kuros sākotnējais $\text{Fe}(\text{OH})_3$ daudzums uz 10 g kūdras bija 0,005 mol, 0,01 mol, 0,015 mol, 0,025 mol un 0,04 mol. Augstākā sorbcijas kapacitāte, sorbējot arsēnu, noteikta sorbentam, kurš satur 0,025 mol $\text{Fe}(\text{OH})_3$ uz 10 g kūdras, tādēļ šādu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ /kūdras attiecību izmantoja pārējo biomateriālu sintēzē.

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 ielēja 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.

2.3.2. 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. Iegūtā produkta masa bija 82,4 g.

2.4. 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 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.

2.5. Sintezēto sorbentu raksturošanas metodes

2.5.1. Mitruma un organisko vielu saturs

Sagatavošana – tīģelišus 24 h izturēja HNO₃, pēc tam tos karsēja 24 h 105 °C un 550 °C. Tīģelišus atdzesēja un nosvēra. Katrā 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: LOI₅₅₀ – organisko vielu saturs, karsējot pie 550 °C (%);

DW₁₀₅ – parauga sausā masa gramos pirms sadedzināšanas;

DW₅₅₀ – parauga sausā masa gramos pēc sadedzināšanas pie 550 °C.

Iegūtie rezultāti attēloti 3.2. tabulā.

2.5.2. Fe₂O₃ satura noteikšana

Pēc tam, kad paraugiem bija noteikts mitruma un organisko vielu saturs (2.1. apakšnodaļa), pārpeļnoto masu no tīģelišiem pārnesa vārglāzēs, tīģelišus skaloja ar 3–6 mL konc. HCl, tad ar 5 mL konc. HNO₃, 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.

Iegūtie Fe_2O_3 rezultāti attēloti 3.2. tabulā.

2.5.3. Furjē transformācijas infrasarkanā spektru uzņemšanas apstākļi

Visiem izmantotajiem sorbentiem uzņēma Furjē transformācijas infrasarkanos spektrus (FT-IS). Sagatavoto paraugu kopā ar analītiski tīru KBr (99,999%, infrasarkanās spektroskopijas Prod. 140182B, SpectroSO_L), kas izkarsēts 110 °C temperatūrā 3 h, saberza ahāta piestā, 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 sapsēto 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.

Iegūtie FT-IS spektri attēloti 3.2. – 3.5. attēlos.

2.5.4. Skenējošā elektronmikroskopa attēlu uzņemšana

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.

Iegūtie SEM attēli attēloti 3.1. attēlā.

2.5.5. Īpatnējās virsmas laukuma analīzes

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 adsorbēcija – paraugam noteiktos spiediena intervālos mērīja N₂ gāzes spiediena izmaiņas. Šo mērījumu rezultātā tiek zīmēts grafiks, kuru, apstrādā ar datorprogrammas palīdzību. Analizējamā parauga īpatnējo virsmas laukumu aprēķināja pēc BET (angļu val. *Brunauer–Emmett–Teller*) metodes.

Noteiktie sorbentu īpatnējas virsmas laukumu rezultāti sniegti 3.2. un 3.3. tabulās.

2.5.6. Nulles lādiņa punkta (pH_{zpc}) noteikšana

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 KNO₃, 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).

Nulles lādiņa punkta (pH_{zpc}) noteiktās vērtības sniegtas 3.2. tabulā.

2.6. Datu analīzes metodes

Eksperimentāli iegūtos datus apstrādāja, izmantojot MS Excel programmatūru. Pēc 2.3. un 2.4. vienādojumiem aprēķināja standartnovirzi un drošības intervālu attiecīgi.

$$S_3 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=3}(q_i - q_{vid})^2}{3-1}}, \quad (2.3)$$

kur: q_i – vienā mēģinājumā iegūtā sorbcija, mg/g;

q_{vid} – vidējā sorbcija 3 mēģinājumos, mg/g.

$$q_{vid} \pm \frac{t_{0,95;2} \cdot S_3}{\sqrt{3}}, \quad (2.4)$$

kur: $t_{0,95;2} = 4,3027$ (Jansons un Meija 2002).

Visos sorbcijas eksperimentos veica rezultātu statistisko apstrādi, izmantojot vienfaktora dispersiju analīzi (ANOVA). Kā atšķirību būtiskuma kritēriju izmantoja p vērtību, kur (pie ticamības 95%) $p < 0,05$ norāda, ka atšķirības ir būtiskas, savukārt, ja $p > 0,05$, atšķirības netiek uzskatītas par būtiskām. Kā otru būtiskuma kritēriju var izmantot F skaitlisko vērtību, kur atšķirības tiek uzskatītas par būtiskām, ja $F > F_{kritiskais}$. Visos gadījumos izmantoja divu paralēlo sorbcijas eksperimentu rezultātus. Rezultātu statistiskās apstrādes piemērs parādīts 2.1. tabulā, salīdzinot As(V) sorbcijas kapacitāti uz neapstrādāta kūdras materiāla un Fe-modificētas kūdras sorbenta.

2.1. tabula.

Rezultātu statistiskās apstrādes piemērs, salīdzinot As(V) sorbcijas kapacitāti uz neapstrādāta kūdras materiāla un Fe-modificētas kūdras sorbenta

Sorbents	Sorbētais As(V), mg/g	
kūdra (Gāgu)	1,4	1,5
mod. kūdra (Gāgu)	15,1	15,7

Anova: Single Factor
SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
kūdra Gāgu	2	2.9	1.5	0.005
mod. kūdra (Gāgu)	2	30.8	15.4	0.148

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	193.60	1	193.60	2541.5	0.0004	18.5

Within Groups	0.15	2	0.08
Total	193.75	3	

Eksperimentāli iegūto datu salīdzināšanai, kas iegūti, izmantojot dažādas analītiskās noteikšanas metodes, izmantota korelācijas analīze.

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 vienādojumu (2.5. vienādojums), kur tiek pieņemts, ka izmantotajiem sorbentiem ir divi sorbcijas centri.

$$q_e = \frac{q_{m1} \cdot k_1 \cdot C_e}{1 + k_1 \cdot C_e} + \frac{q_{m2} \cdot k_2 \cdot C_e}{1 + k_2 \cdot C_e} \quad (2.5)$$

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.

2.7. Sorbcijas eksperimenti

Metaloidu sorbciju uz sintezētajiem materiāliem pētīja, izmantojot dažādu masas koncentrāciju metaloidu šķīdumus.

Arsēna standartšķīdumus gatavoja no dinātrija hidrogēnarsenāta heptahidrāta ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nātrija meta-arsenīta (NaAsO_2), kakovīlskābes ($\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$), 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 (KSb(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 Veikēnieka purva, skaidas, salmi, smiltis, sūnas, niedres), kā arī dzelzs humātu un neapstrādātus materiālus.

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. Kā starojuma avotu izmantoja bezelektroda izlādes lampu (Perkin Elmer), arsēna mērījumus veica pie 193,7 nm viļņa garuma, antimona mērījumus pie – 217,58 nm, telūra mērījumus pie – 214,28 nm, izmantojot liesmas atomizāciju. Kā oksidējošo gāzi izmantoja N₂O, deggāzi – acetilēnu, arsēna gadījumā, bet, nosakot antimonu un telūru kā oksidējošo gāzi izmantoja gaisu, deggāzi – acetilēnu. Fona korekcijai izmantoja deitērija starojuma metodi. Kvantitatīvai noteikšanai, izmantojot arsēna, antimona, telūra atomu absorbcijas standartšķīdumus gatavoja kalibrēšanas grafikus, kur metaloīda šķīduma masas koncentrācijas pagatavoja diapazonā no 1 līdz 100 mg/L.

Metaloīdu koncentrācijas noteikšanai izmantoja arī elektrotermālo atomu absorbcijas spektrometriju (ETAAS), kā arī induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (ICP-MS).

ETAAS As noteikšanai izmantoja matricas modifikatorus Pd(NO₃)₂ (0,0005 g/L) un Mg(NO₃)₂ (0,003 g/L). Kalibrēšanas grafika izveidei izmantoja arsēna standartšķīdumu (As 100 μg/L), kalibrēšanas grafikā arsēna masas koncentrācijas bija diapazonā 10 līdz 100 μg/L.

Sorbcijas eksperimentu rezultāti As(V) sniegti 3.10. un 3.11. attēlā, As(III) – 3.12., 3.13. attēlā, As(org.) – 3.14. attēlā, Sb(V) – 3.15. attēlā, Sb(III) – 3.16. attēlā, Te(IV) – 3.17. attēlā, Te(VI) – 3.18. un 3.19. attēlā.

2.8. Metaloīdu sorbcija atkarībā no dažādu parametru ietekmes

2.8.1. 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), kadmija – 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. Sorbcijas eksperimentu rezultāti As sniegti 3.21. attēlā, As(V) – 3.22. attēlā, As(III) – 3.23. attēlā, Sb(III) – 3.24. attēlā, Sb(V) – 3.25. attēlā, Te(IV) – 3.26. attēlā, Te(VI) – 3.27. attēlā.

2.8.2. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbenta atkarībā no jonu spēka ietekmes

Lai novērtētu jonu spēka ietekmi uz metaloīdu sorbciju, metaloīdu 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.

Sorbcijas eksperimentu rezultāti As(III) sniegti 3.28. attēlā, As(V) – 3.29. attēlā, Sb(V) – 3.30. attēlā.

2.8.3. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbenta atkarībā no traucējošo jonu ietekmes

Lai novērtētu traucējošo jonu ietekmi uz metaloīdu sorbciju, metaloīdu 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. Sorbcijas eksperimentu rezultāti As(V) sniegti 3.31. attēlā, Sb – 3.32. attēlā, Te – 3.33. attēlā.

2.8.4. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbenta atkarībā no temperatūras

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. Sorbcijas eksperimentu rezultāti As(III) sniegti 3.34. attēlā, As(V) – 3.35. attēlā, Sb(III) – 3.36. attēlā, Sb(V) – 3.37. attēlā, Te(IV) – 3.38. attēlā, Te(VI) – 3.39. attēlā.

2.8.5. Metaloīdu sorbcijas kinētikas pētījumi

Lai novērtētu metaloīdu sorbciju atkarībā no laika, izvēlētā metaloīdu 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 eksperimentu rezultāti Te(IV) sniegti 3.42. attēlā, bet visiem metaloīdiem kopā – 3.43. attēlā.

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. Eksperimenta rezultāti Te(VI) attēloti 3.44. attēlā.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Pētījumā izmantoto sorbentu raksturojums

Plašs sorbentu klāsts tiek izmantots metālu un metaloīdu 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.

Sorbentu sintēzēm tika izmantoti trīs dažādu purvu kūdras paraugi – no Gāgu, Dižā Veikēnieka un Silu purva. Visi paraugi atbilst augstā tipa kūdras veidam, Gāgu un Silu purva kūdra ir spilvju-sfagnu tipa, savukārt Dižā Veikēnieka – fuskuma tipa kūdra. Kūdras paraugus raksturojošās īpašības apkopotas 3.1. tabulā. Lai gan kūdra iegūta purvos, kas atrodas dažādās Latvijas vietās, to īpašības ir samērā līdzīgas. Gāgu un Dižā Veikēnieka purvu kūdras paraugiem ir nedaudz lielāks organisko vielu saturs, savukārt Silu purva kūdras paraugam ir vairāk nekā 4 reizes lielāks dzelzs oksīda saturs. Jāpiebilst, ka šīs atšķirības var būt skaidrojamas arī ar atšķirīgo slāņa dziļumu, jo kūdras īpašības mainās atkarībā no dziļuma. Piemēram, Gāgu purva kūdra tiek klasificēta kā spilvju-sfagnu tipa no 0 līdz 60 cm, bet dziļākos slāņos – līdz pat 140 cm tā tiek klasificēta kā fuskuma tipa kūdra (Šīre 2010). Tas nozīmē, ka, lai gan kūdras īpašības ir samērā līdzīgas, izvēloties kūdras paraugu būtiska nozīme ir ne vien purva atrašanās vietai, bet arī slāņa dziļumam, kādā paraugs tiek iegūts.

3.1. tabula.

Kūdras raksturojums

Kūdras paraugs	Slāņa dziļums, cm	Elementsastāvs, %				Organisko vielu saturs, %	Fe ₂ O ₃ , mg/g	Īpatnējās virsmas laukums ⁸ , m ² /g
		C	H	N	O			
Gāgu purvs	50–70	48,5	5,5	0,7	45,3	99,5±0,2	4,1	3,21
Silu purvs	12,5–25	44,5	5,3	0,8	49,3	97,40±0,03	18,6	–
D. Veikēnieka purvs	25–52	48,2	5,5	0,7	45,6	99,6±0,3	4,5	3,20

Mūsdienās viena no sorbentu izmantošanas priekšrocībām ir to draudzīgums videi, tādēļ liela uzmanība tiek pievērsta dabiskiem materiāliem. Pateicoties plašajam

⁸ Īpatnējās virsmas laukums noteikts pēc slāpekļa molekulu adsorbcijas, BET metodes

dažādu funkcionālo grupu klāstam, humusvielas var uzskatīt par perspektīviem sorbentu materiāliem. Pētījumā izmantotas no Gāgu purva kūdras izdalītās humīnskābes. Līdzīgi kā Gāgu purva kūdrai, humīnskābēm raksturīgs augsts organisko vielu saturs – 98,7%, Fe₂O₃ saturs tajās sasniedz 2,2 mg/g.

Lai palielinātu materiālu sorbcijas efektivitāti, tiek izmantotas dažādas modificēšanas metodes. Ņemot vērā metaloīdu 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. Sintezēto sorbentu raksturojums sniegts 3.2. tabulā.

3.2. 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	–	–

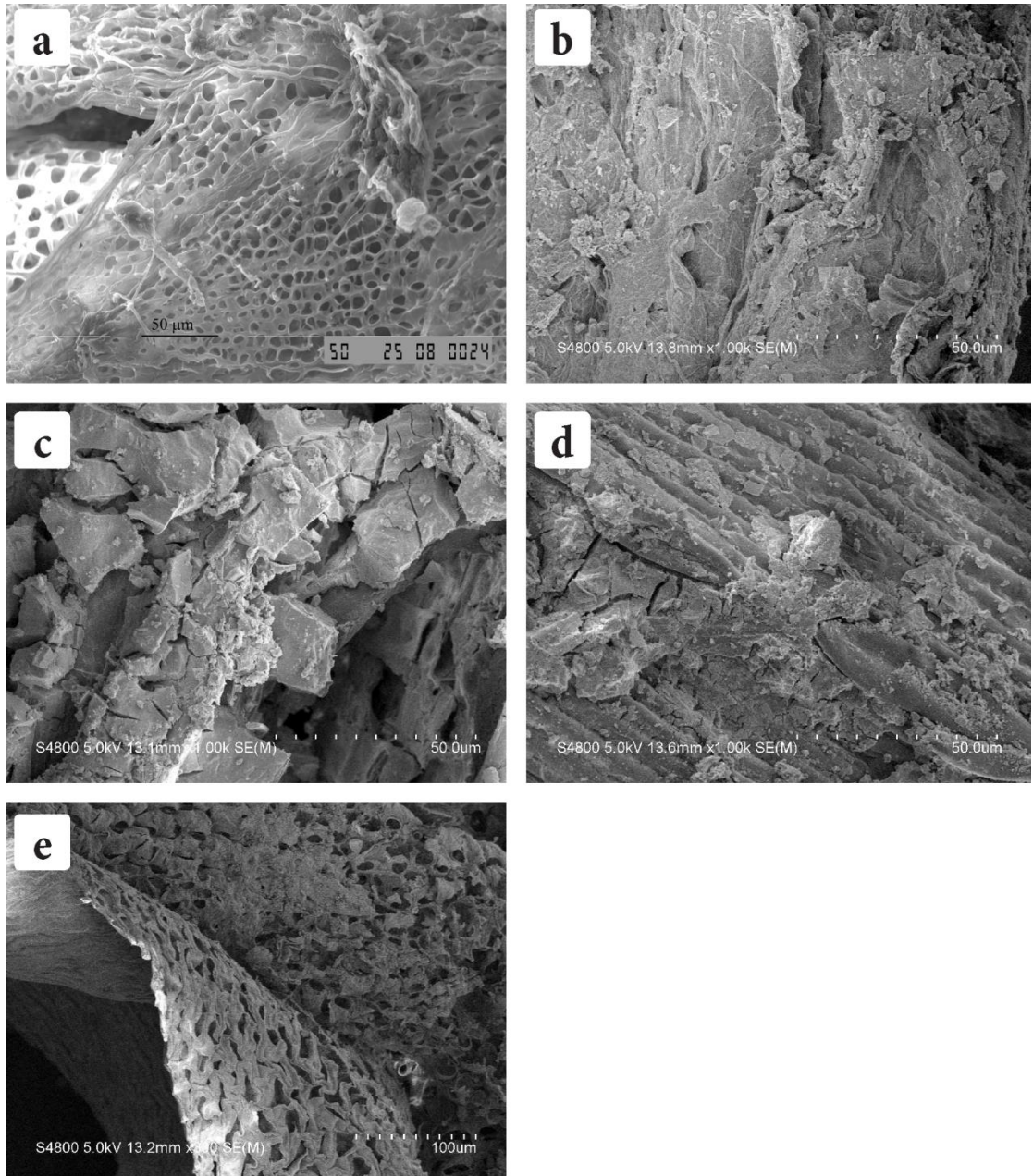
Organiskas izcelsmes materiāliem raksturīgs samērā augsts organisko vielu saturs. Ar dzelzi modificētiem kūdras sorbentiem tas variē no 72% līdz 79%, līdzīgs organisko vielu saturs ir Fe-modificētiem – skaidu, niedru, sūnu un Fe-modificētu salmu sorbentiem, tas variē no 84% līdz 79%. Kā bija sagaidāms 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 (3.2. tabula).

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 (3.2. tabula).

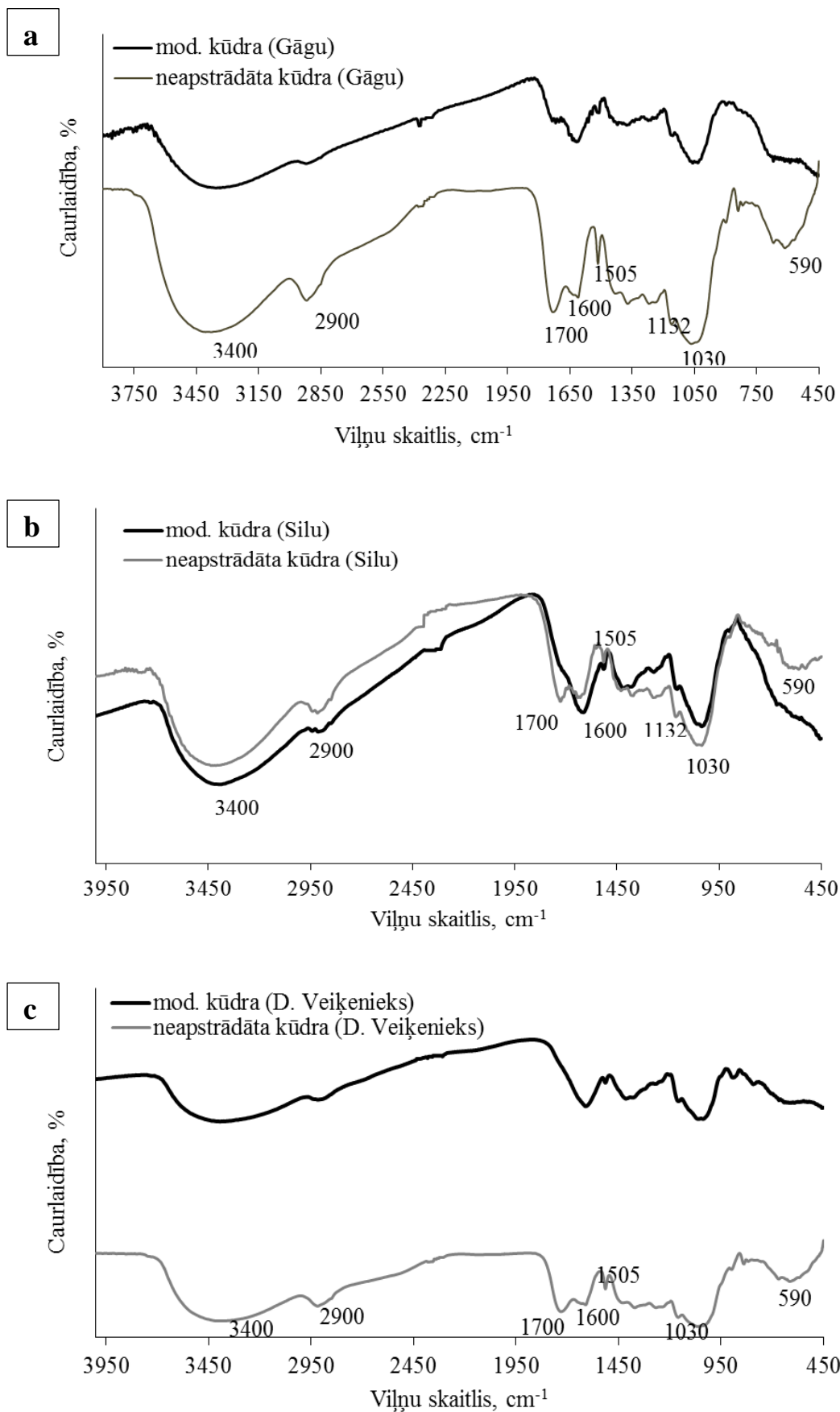
Sorbentu virsmas morfoloģija raksturota, izmantojot skenējošā elektronmikroskopa (SEM) attēlus. Kūdrai raksturīgā sadalījušos augu atlieku un augu šķiedru morfoloģija redzama 3.1. a attēlā – materiāla virsma ir poraina, nelīdzena un nehomogēna. Salīdzinot neapstrādātas un Fe-modificētas kūdras sorbentus, 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.

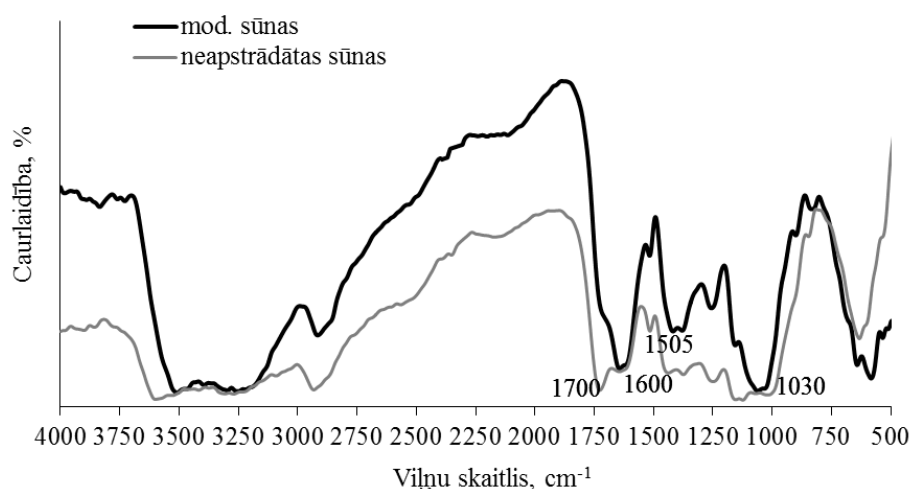
FT-IS spektri trīs dažādiem kūdras paraugiem no Gāgu, Silu un Dižā Veikēnieka purva pirms un pēc modificēšanas ar dzelzs savienojumiem attēloti attiecīgi 3.2. a, b, un c attēlā. FT-IS spektru salīdzinājums neapstrādātām un ar dzelzs savienojumiem modificētām sūnām attēlots 3.3. attēlā. Savukārt ar dzelzs savienojumiem modificētu skaidu, modificētu, niedru, modificētu sūnu un modificētu salmu FT-IS spektri attēloti 3.4. attēlā, bet 3.5. attēlā parādīti humīnskābes un Fe-humāta Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektri. 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., 3.3., 3.4. un 3.5. 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 metilgrupas ($>\text{CH}-$) 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 trešējo 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, savukārt aromātisko C-H saišu svārstību signāli novērojami pie $1225\text{--}950\text{ cm}^{-1}$. Pie 1080 cm^{-1} raksturīgas alifātisko ēteru C-O-C saites valences svārstības. Visiem sorbentiem samērā intensīvs signāls novērojams pie 1030 cm^{-1} šajā spektra apgabalā raksturīgas alifātisko amīnu C-N saites valences svārstības ($1250\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$), $-\text{CH}_2-$ saišu svārstības ($1055\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), kā arī C-C saišu svārstības ($1300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) (Coates 2000).



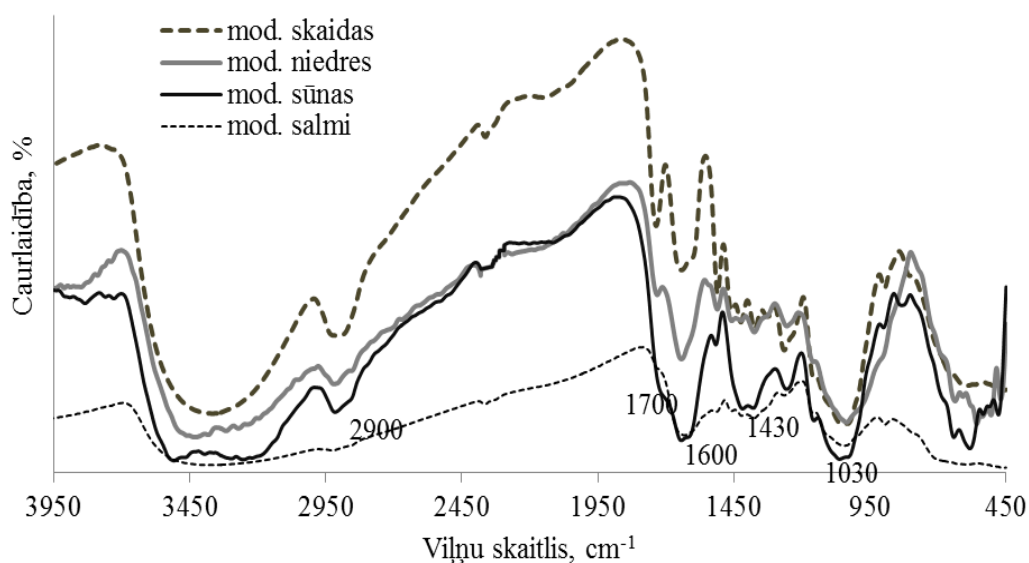
3.2. att. FT-IR spektru salīdzinājums Fe-modificētai un neapstrādātai kūdrai a) kūdra no Gāgu purva, b) kūdra no Silu purva, c) kūdra no Dižā Veīķenieka purva

Salīdzinot neapstrādātu materiālu un ar dzelzs savienojumiem modificētu materiālu Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektrus, galvenās atšķirības novērojamas viļņu skaitļa intervālā $1700\text{--}450\text{ cm}^{-1}$. Salīdzinot neapstrādātas kūdras un Fe-modificētas kūdras FT-IS spektrus (3.2. a, b, c 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, b, c 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. Piemēram, 3.3. attēlā redzams, ka signāls pie 1700 cm^{-1} ir izteiktāks neapstrādātām sūnām, taču tas nav redzams ar dzelzi modificētu sūnu FT-IS spektrā.

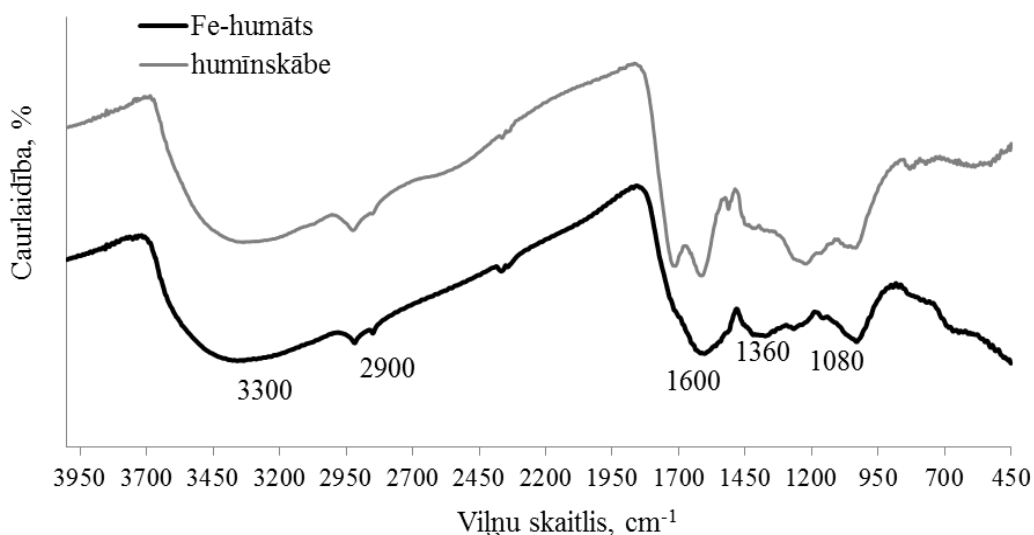
Iegūtie rezultāti ir saskaņā ar citu autoru veiktajiem pētījumiem (Rodriguez-Lucena *et al.* 2009). Konstatēts, ka signāli pie 2940 cm^{-1} , 2830 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} un 1050 cm^{-1} ir mazāk intensīvi pēc mijiedarbības ar dzelzs savienojumiem. Atsevišķu funkcionālo grupu signālu, piemēram, -CH, karbonil- un karboksil- grupu saišu stiepšanās, C-H 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).



3.3. att. FT-IS spektru salīdzinājums Fe-modificētām un neapstrādātām sūnām



3.4. att. FT-IS spektru salīdzinājums Fe-modificētiem materiāliem



3.5. att. FT-IS spektru salīdzinājums Fe-humātam un humīnskābei

Viena no būtiskākajām kūdras sastāvdaļām ir humusvielas, kas attiecīgi iedalās humīnskābes, fulvoskābēs un humīnā. No kūdras izdalītās humīnskābes Furjē transformācijas infrasarkanās gaismas spektrs attēlots 3.5. attēlā. Salīdzinot kūdras un humīnskābes FT-IS spektrus (3.2. att. un 3.5. att.), redzams, ka tie ir līdzīgi, tātad to sastāvā ir vienādas funkcionālās grupas. Abos gadījumos samērā intensīvi signāli novērojami pie 3600–3300 cm^{-1} , kā arī pie 1600 cm^{-1} un 1700 cm^{-1} , taču humīnskābes spektrā atšķirībā no kūdras spektra nav izteikts signāls pie 1030 cm^{-1} ,

kas var rasties alifātisko amīnu C-N saites valences svārstību ($1250\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$), - CH_2 - saišu svārstību ($1055\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), kā arī C-C saišu svārstību ($1300\text{--}700\text{ cm}^{-1}$) rezultātā, tādējādi norādot uz mazāku šo funkcionālo grupu īpatsvaru.

Salīdzinot humīnskābes un Fe-humāta FT-IR spektrus, Fe-humāta spektrā nav izteikts signāls pie 1700 cm^{-1} , kas atbilst karbonskābju un esteru ($1700\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$) karbonil- grupas saišu svārstībām. Tas norāda uz dzelzs komplekso savienojumu veidošanos līdzīgi kā pārējiem ar Fe savienojumiem modificētajiem materiāliem.

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

Metaloīdu sorbcijas pētījumos tika izmantoti neorganiskie arsēna savienojumi ar oksidēšanās pakāpi +5 un +3, kā arī organiskā arsēna savienojums (kakodīliskābe, 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.

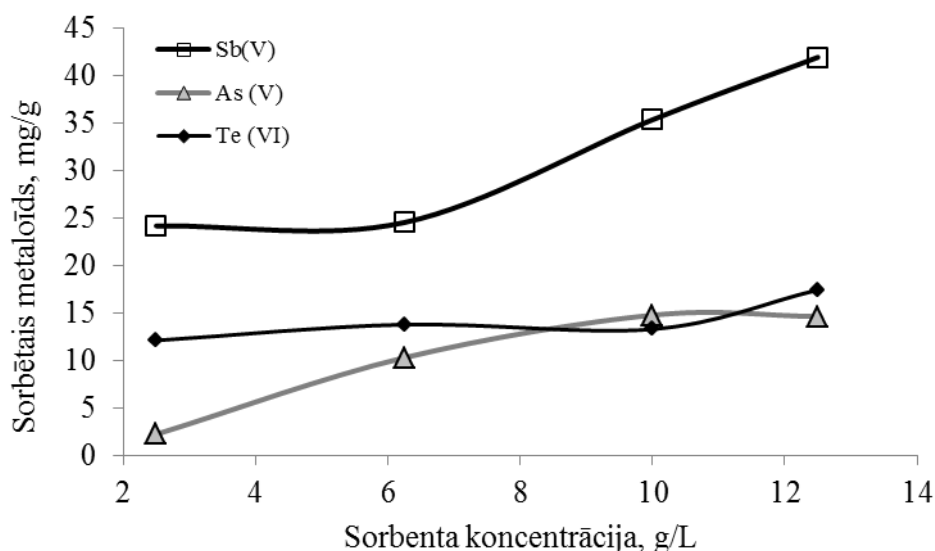
$$Q_e = \frac{q_e \cdot 100}{C_0 \cdot V}, \text{kur} \quad (3.2.)$$

m

Q_e – sorbētais metaloīda daudzums, %

q_e – sorbētais metaloīda daudzums, mg/g

Optimālā sorbenta koncentrācija ir 12,5 g/L, kas noteikta eksperimentālā ceļā, izmantojot Fe-modificētas kūdras sorbentu istabas temperatūrā, sorbcijas procesa ilgums – 24 h. Sorbētais As(V), Sb(V) un Te(VI) daudzums atkarībā no sorbenta koncentrācijas attēlots 3.6. attēlā. Līdzīga tendence novērota arī citām pētītajām metaloīdu formām.



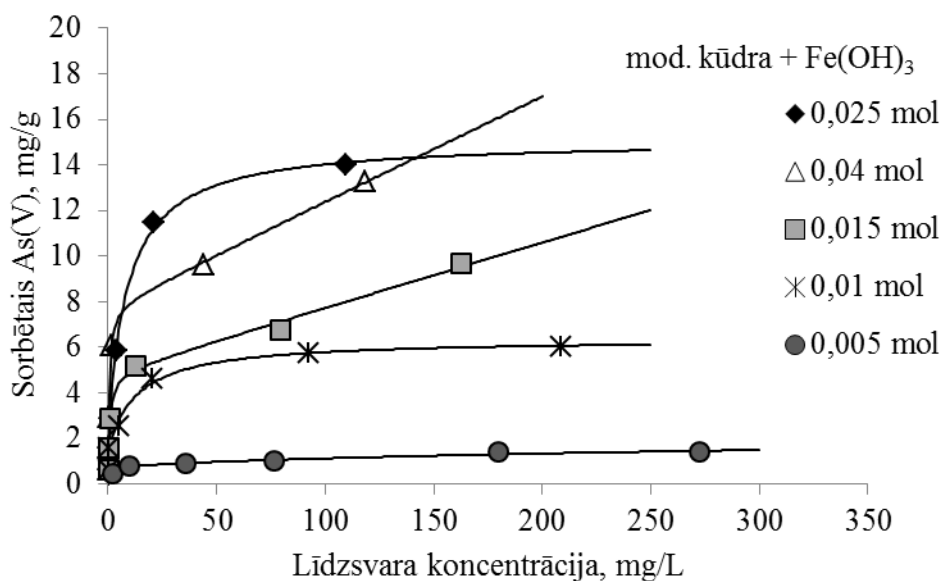
3.6. att. Metaloīdu – Sb(V), As(V), Te(VI) sorbcijas atkarība no sorbenta (Fe-mod. kūdras) koncentrācijas, sākuma koncentrācijas Sb(V) = 1000 mg/L, As(V) = 300 mg/L, Te(VI) = 400 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

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 Fe₂O₃ (mg/g) saturs attēlots 3.3. tabulā.

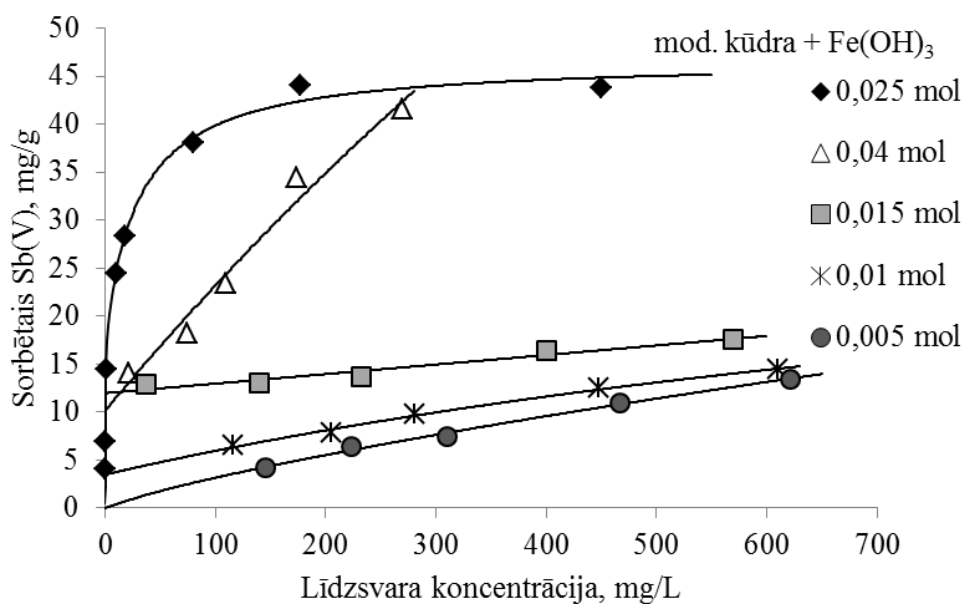
**Fe-modificētu kūdras sorbentu raksturojums atkarībā no modificēšanai
izmantotā Fe(OH)₃ daudzuma**

Fe(OH)₃, mol	Sintēzes produkta iznākums, g	Org. vielas, %	Fe₂O₃, mg/g	Īpatnējās virsmas laukums, m²/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

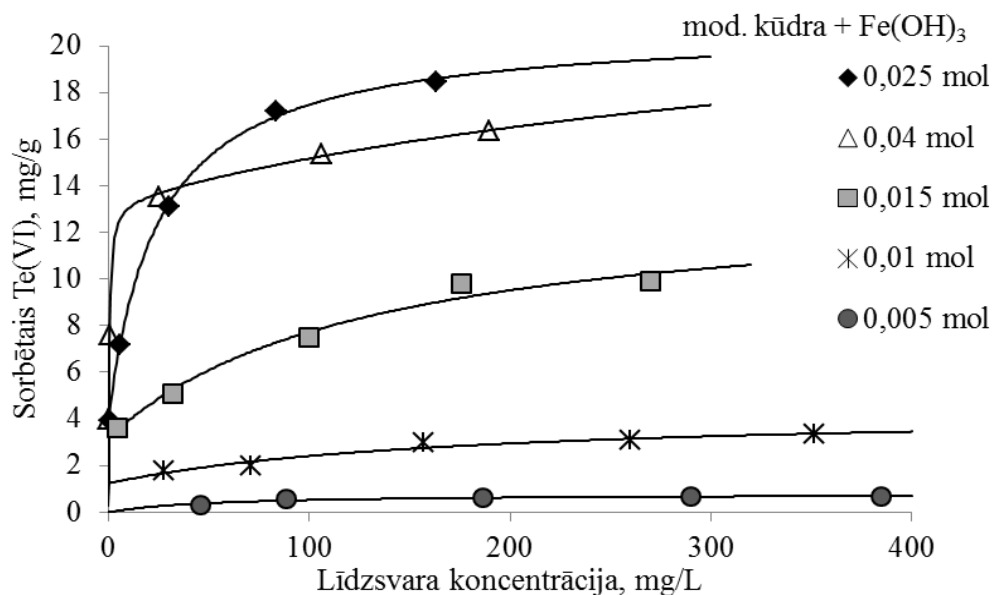
As(V), Sb(V), un Te(VI) sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbentiem, kuriem sākotnēji sintēzes procesā pievienots atšķirīgs dzelzs hidroksīda daudzums, attēlota attiecīgi 3.7., 3.8. un 3.9. attēlos. Fe daudzums Fe-modificētas kūdras sorbentā būtiski ($p < 0,05$) ietekmē sorbenta sorbcijas kapacitāti. Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāte pieaug, sorbējot gan arsēna, gan antimona, gan telūra savienojumus, sākotnēji sintēzes procesā pievienotajam Fe(OH)₃ saturam palielinoties no 0,005 mol līdz 0,025 mol uz 10 g kūdras. Lai gan lielākais pievienotais Fe(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 Fe(OH)₃ daudzums ir 0,025 mol uz 10 g kūdras (3.3. 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.



3.7. att. As(V) sorbcijas atkarība no Fe satura Fe-modificētas kūdras sorbentos, As(V) sākuma koncentrācija 10–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā



3.8. att. Sb(V) sorbcijas atkarība no Fe satura Fe-modificētas kūdras sorbentos, Sb(V) sākuma koncentrācija 200–800 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā



3.9. 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

Turpmāajos sorbcijas eksperimentos tika izmantots nemainīgs sorbenta iesvars – 12,5 g/L un Fe(OH)₃ saturs – 0,025 mol uz 10 g materiāla.

Iegūto datu ticamība tika novērtēta, veicot trīs sorbcijas eksperimentu atkārtojumus. Eksperimentāli iegūto datu piemēri, kas ietver sorbētā metaloīda vidējās vērtības (mg/g), standartnovirzi (mg/g) un drošības intervālu (mg/g), attēloti 3.4. tabulā. Visos gadījumos sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), sorbcijas apstākļi – nemainīgi.

3.4. tabula

Sorbcijas eksperimentu atkārtojamības rezultāti (sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), sorbcijas laiks 24 h, istabas temperatūra)

Metaloīds	$q_{\text{vid.}}$, mg/g	Standartnovirze (Sn), mg/g	Δq , mg/g
As(III)	0,76	0,006	0,01
	1,98	0,03	0,05
	3,6	0,3	0,6
	7,0	0,6	1,0
	14,00	0,03	0,06
	20,0	0,5	1,0
As(V)	0,2	0,03	0,1
	0,6	0,04	0,1
	1,8	0,06	0,2

	3,7	0,09	0,3
	7,5	0,1	0,5
	13,0	0,5	1,0
	15	0,6	2
	6,0	0,5	1,0
Sb(III)	13,7	0,1	0,3
	21,0	0,3	0,9
	28	0,1	4
	33	2	7
	4	0,9	3
	7	0,9	3
Sb(V)	15	0,8	3
	23	1	4
	27	0,9	3
	36	2	6
	0,71	0,02	0,05
	1,91	0,01	0,02
Te(IV)	7,5	0,3	0,8
	14,9	0,03	0,1
	22	0,5	2
	3,9	0,06	0,2
	7,21	0,01	0,04
Te(VI)	13,2	0,2	0,5
	16,0	0,3	1,0
	17	0,7	2

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*). 3.4. tabulā parādītie dati attiecas uz Fe-modificētas kūdras (Gāgu) sorbentu, sorbējot As(III). Izmantojot katru no metodēm, tika noteikta As(III) sākuma koncentrācija (C_0) un līdzsvara koncentrācija C_e , pēc 3.1. vienādojuma tika aprēķināts sorbētais metaloīda daudzums (q_e). Izmantojot noteiktās līdzsvara koncentrācijas, kā arī aprēķināto sorbēto daudzumu, tika aprēķinātas vidējās vērtības, kā arī standartnovirze (S_n) un drošības intervāls (Δ). Iegūtie dati apkopoti 3.5. tabulā.

3.5. tabula

Analītisko noteikšanas metožu salīdzinājums sorbcijas pētījumos (As(III)) sorbcija uz Fe-modificētas kūdras (Gāgu), C_e – līdzsvara koncentrācija, mg/L, q_e – sorbētais metaloīda daudzums, mg/g, standartnovirze (Sn) un drošības intervāls (Δ).

HGAAS		FAAS		ETAAS		ICP-MS		C_e			q_e		
C_e , mg/L	q_e , mg/g	C_e , mg/L	q_e , mg/g	C_e , mg/L	q_e , mg/g	C_e , mg/L	q_e , mg/g	Vidēji, mg/L	Sn	Δ C_e	Vidēji, mg/g	Sn	Δq_e
0,12	0,76	0,20	0,75	0,10	0,76	0,09	0,76	0,13	0,05	0,08	0,76	0,01	0,01
0,36	1,96	0,30	1,97	0,32	1,96	0,34	1,96	0,33	0,03	0,04	1,96	0,01	0,01
1,40	3,44	1,98	3,39	1,27	3,45	1,26	3,45	1,5	0,3	0,5	3,43	0,03	0,05
6,70	6,62	5,67	6,70	5,75	6,69	5,73	6,70	5,9	0,5	0,8	6,68	0,04	0,1
19,25	13,81	14,11	14,22	17,08	13,99	15,64	14,10	16	2	3	14,0	0,2	0,3
39,00	20,11	29,28	20,89	33,18	20,58	31,73	20,69	33	4	5	20,5	0,3	0,9

Ar dažādām analītiskajām noteikšanas metodēm eksperimentāli noteiktās As(III) koncentrācijas, kā arī aprēķinātās sorbētā metaloīda vērtības tika salīdzinātas. Salīdzinot datus, kas iegūti ar dažādām metodēm, novērojama augsta korelācija (Liepa 1974), iegūtie dati apkopoti 3.6. tabulā.

3.6. tabula

Analītisko noteikšanas metožu korelācija sorbcijas pētījumos (As(III)) sorbcija uz Fe-modificētas kūdras (Gāgu)

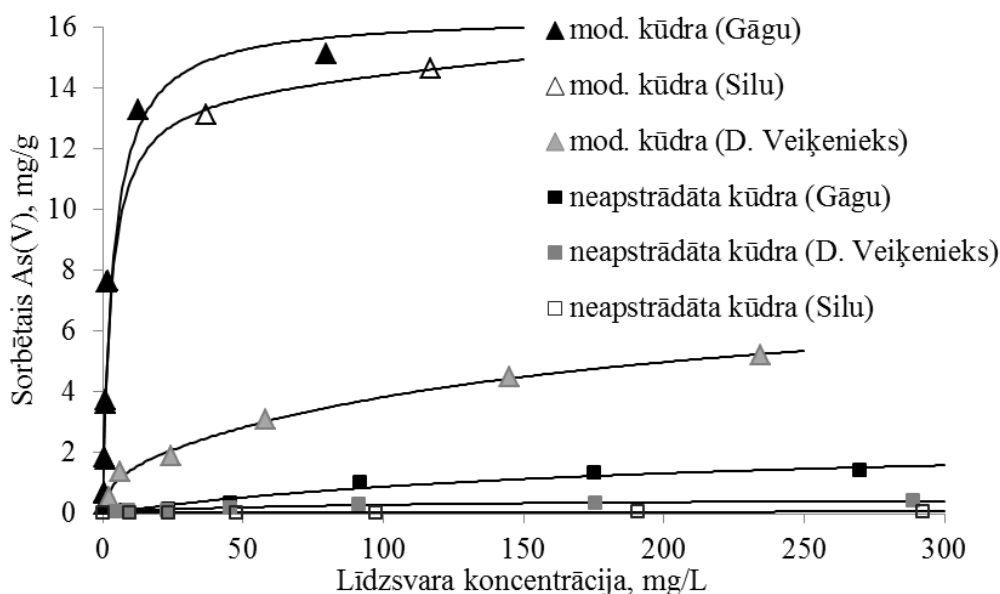
	HGAAS	FAAS	ETAAS	ICP-MS
HGAAS	1			
FAAS	0.9993	1		
ETAAS	0.9998	0.998	1	
ICP-MS	0.99996	0.9995	0.9997	1

Tātad pētījumā izmantotajā metaloīdu koncentrāciju intervālā, paraugu analizēšanai efektīvi ir izmantojamas gan liesmas, gan elektrotermālā un hidrīdu veidošanās atomabsorbcimetrija, kā arī induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija.

3.2.1. Dažādu sorbentu sorbcijas efektivitāte

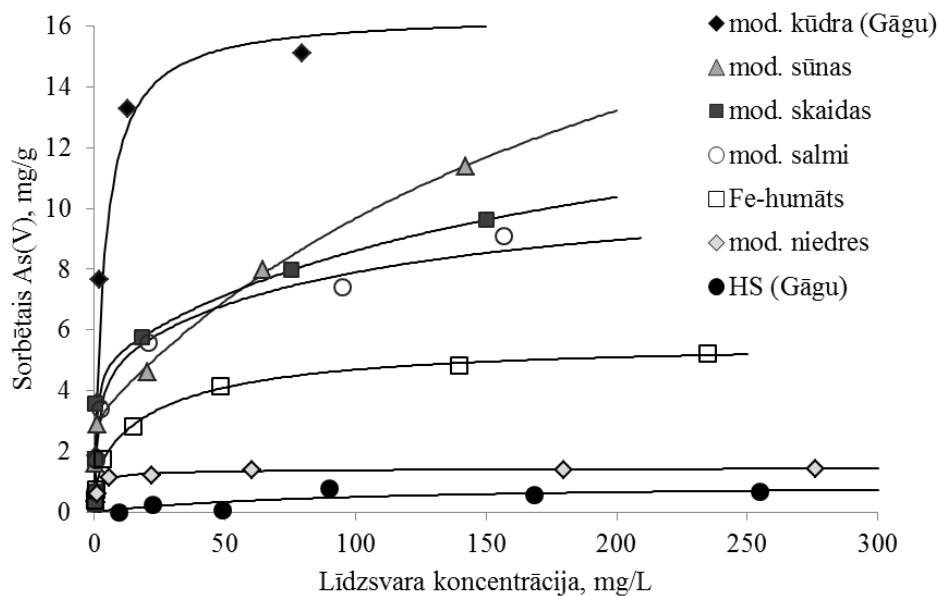
Pēc kūdras modificēšanas ar dzelzs savienojumiem, ievērojami ir palielinājusies materiāla sorbcijas kapacitāte. Izmantojot dažāda veida kūdras paraugus, sorbējot As(V) savienojumus, sorbētā arsēna daudzums ir atšķirīgs, taču visos gadījumos Fe-

modificētai kūdrai ir raksturīgāka augstāka sorbcijas kapacitāte salīdzinājumā ar neapstrādātu kūdru (3.10. att.).



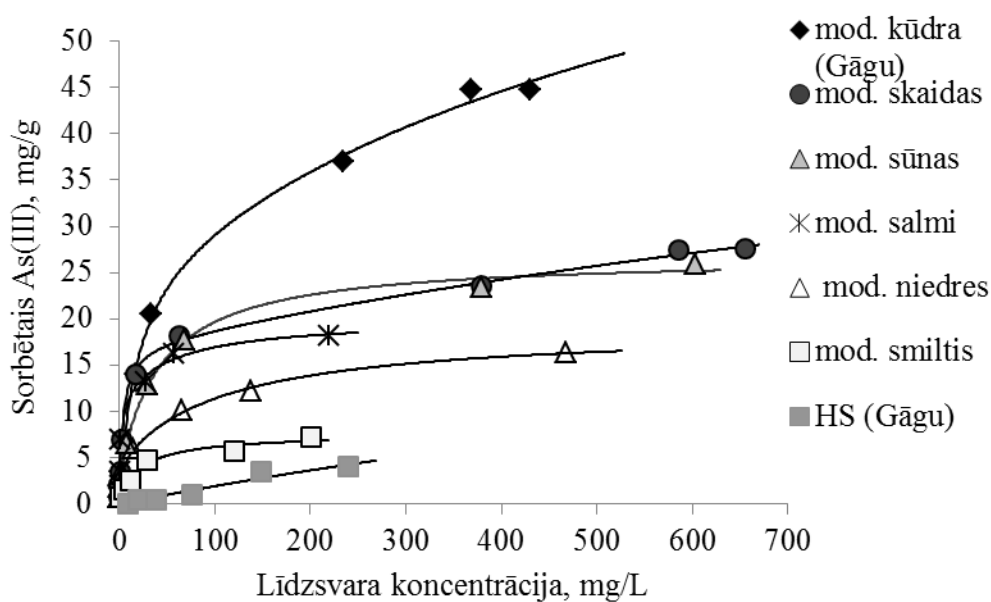
3.10. att. As(V) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētas un neapstrādātas kūdras sorbentiem, As(V) sākuma koncentrācija 5–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Līdzīgi kā As(V) gadījumā sorbējot arī As(III) (1. pielikums, 1. att.), As(org.) (1. pielikums, 2. att.) un Sb(V) (1. pielikums, 3. att.) 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 Veikenijs purva. Atšķirīgi rezultāti ir iegūti sorbējot Sb(III), kura saistīšanā visaugstākā sorbcijas kapacitāte ir Fe-modificētas kūdras sorbentam, izmantojot Dižā Veikenijs purva kūdru (1. pielikums, 4. att.). 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.Veikenijs)) līdz 21,61 mg/g (Fe-mod. kūdra(Silu)) (1. pielikums 5. attēls).



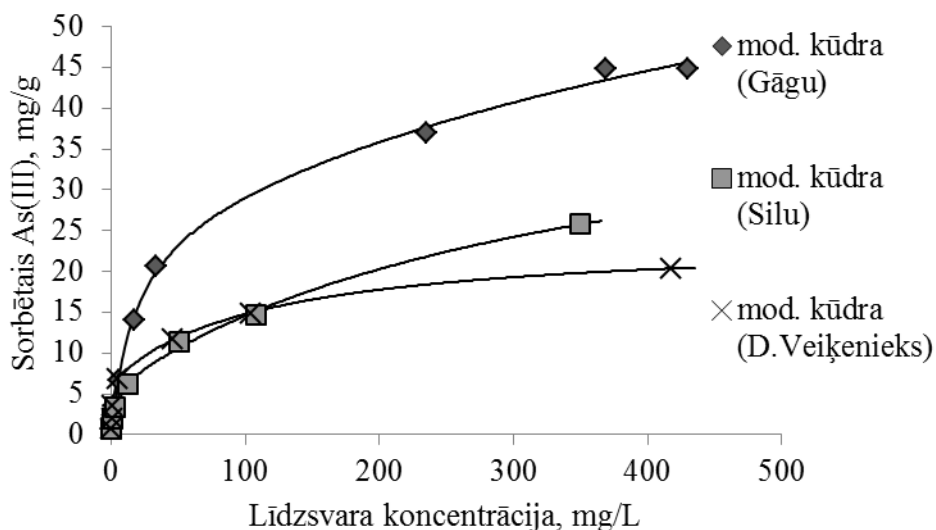
3.11. att. As(V) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētiem materiāliem un nemodificētiem materiāliem, As(V) sākuma koncentrācija 10–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

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 (3.11. 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.

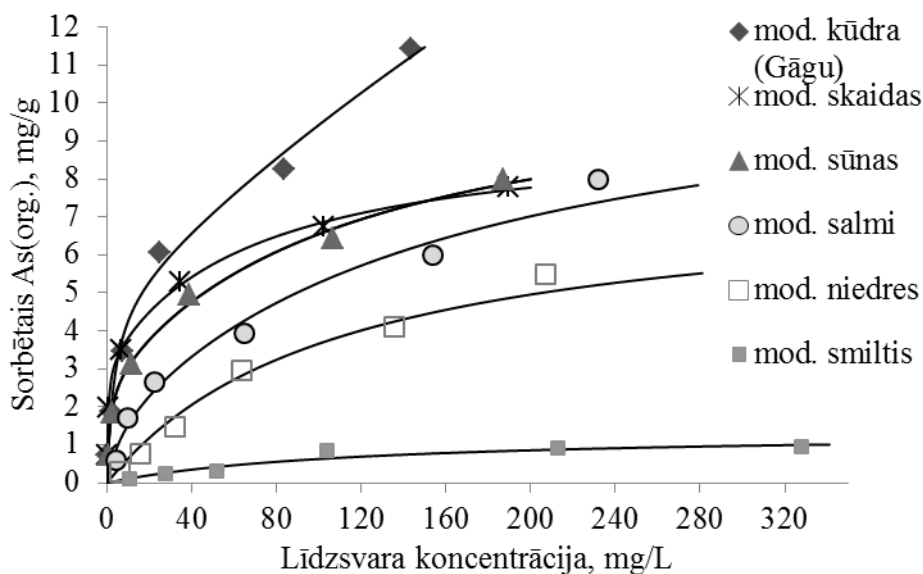


3.12. att. As(III) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētiem materiāliem un nemodificētiem materiāliem, As(III) sākuma koncentrācija 10–1000 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Visiem Fe-modificētiem biomateriālu sorbentiem, kā arī humīnskābei, raksturīgas ievērojami augstākas sorbcijas spējas sorbējot As(III) (3.12. att.) salīdzinājumā ar As(V) (3.11. att.). 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 (3.13. att.). 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(III) 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%.



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

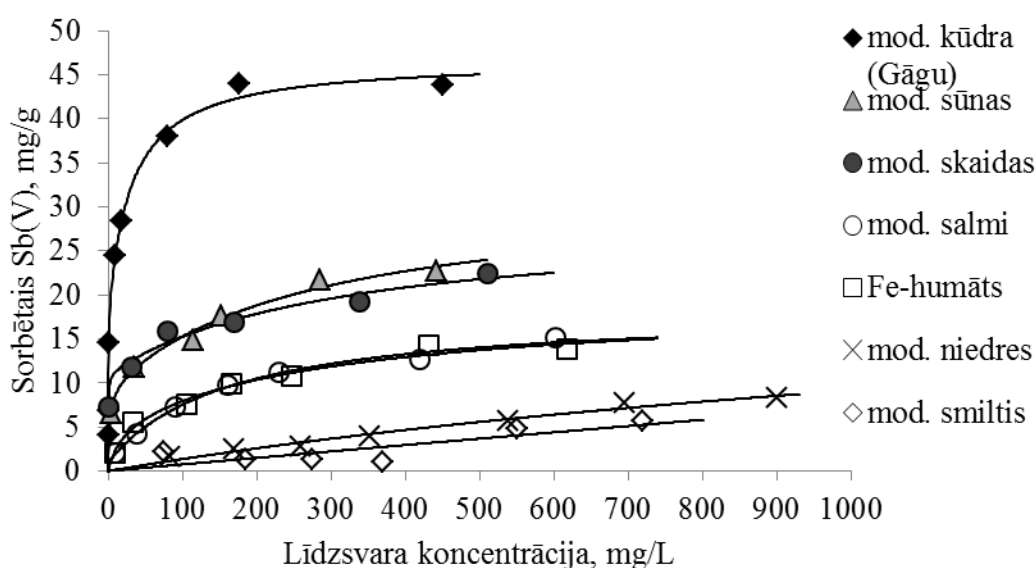


3.14. att. As(org.) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētiem materiāliem, As(org.) sākuma koncentrācija 10–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

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 (3.14. att.). 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.

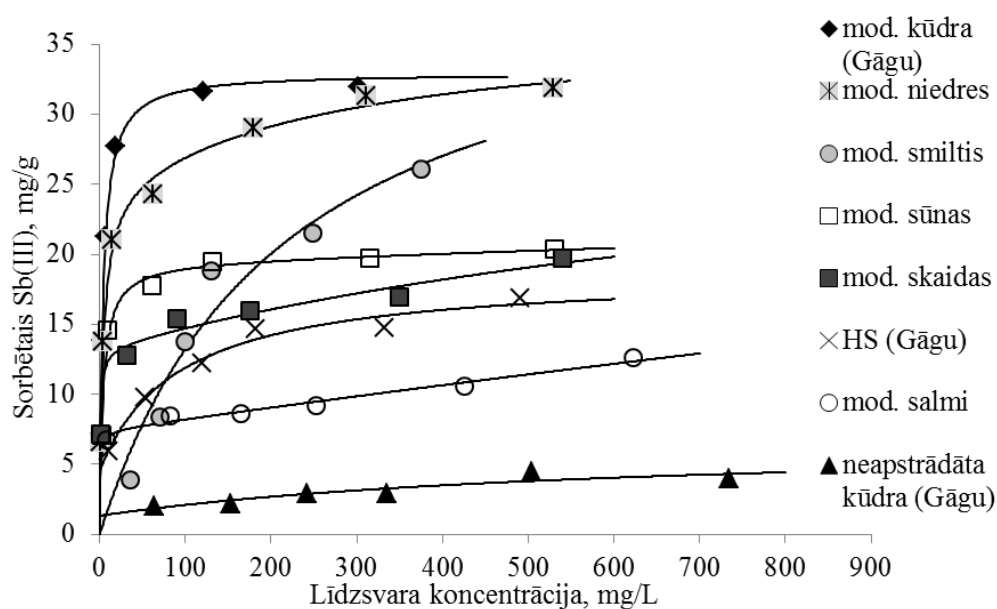
Līdzīgi kā arsēna savienojumu sorbcijas gadījumā, Fe-modificētai kūdrai (Gāgu) raksturīgas augstākās Sb(V) sorbcijas spējas salīdzinājumā ar citiem pētījumā izmantotajiem Fe-modificētiem biomateriāliem (3.15. att.). Salīdzinājumā ar As(V) sorbciju (3.11. att.), sorbētais Sb(V) daudzums (3.15. att.) uz visiem pētītajiem sorbentiem ir pat vairāk nekā divas reizes lielāks.



3.15. 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 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.

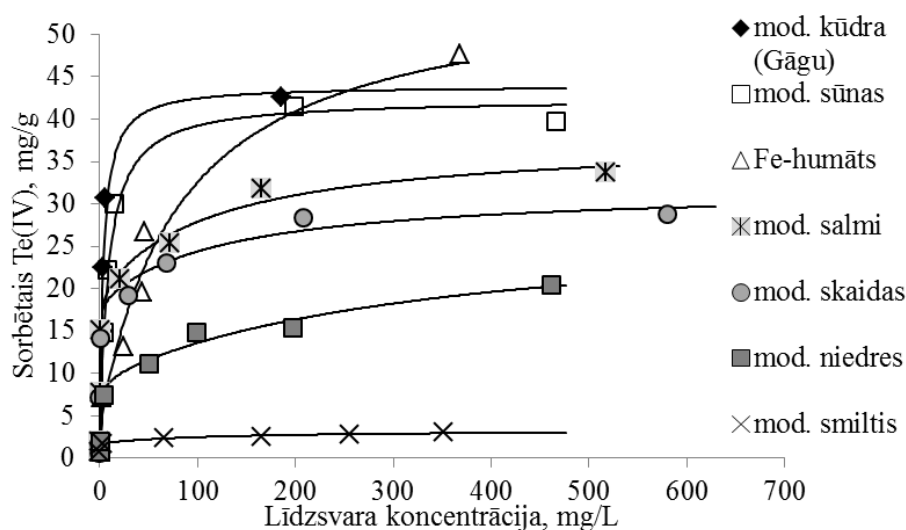


3.16. att. Sb(III) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētiem materiāliem un nemodificētiem materiāliem, Sb(III) sākuma koncentrācija 10–800 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Fe-modificēta kūdra spēj efektīvi saistīt Sb(III) savienojumus – sorbcijas kapacitāte sasniedz 32 mg/g (3.16. att.). 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. Līdzīgas sorbcijas spējas piemīt 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).

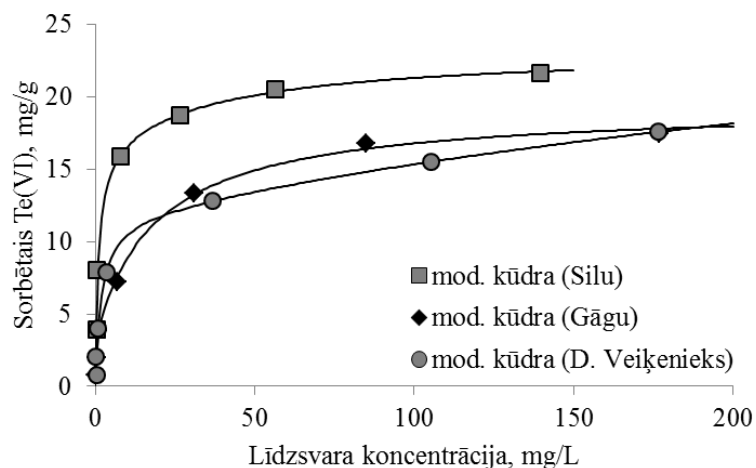
Fe-modificētām sūnām un Fe-modificētām skaidām raksturīga līdzīga spēja sorbēt Sb(III), to sorbcijas kapacitātes sasniedz 20 mg/g un 19 mg/g attiecīgi. Relatīvi augstas sorbcijas spējas piemīt arī neapstrādātām humīnskābēm. Tās spēj saistīt 88%

Sb(III), ja antimona sākuma koncentrācija ir 84 mg/L, tādējādi norādot uz iespējamu komplekso savienojumu veidošanos.



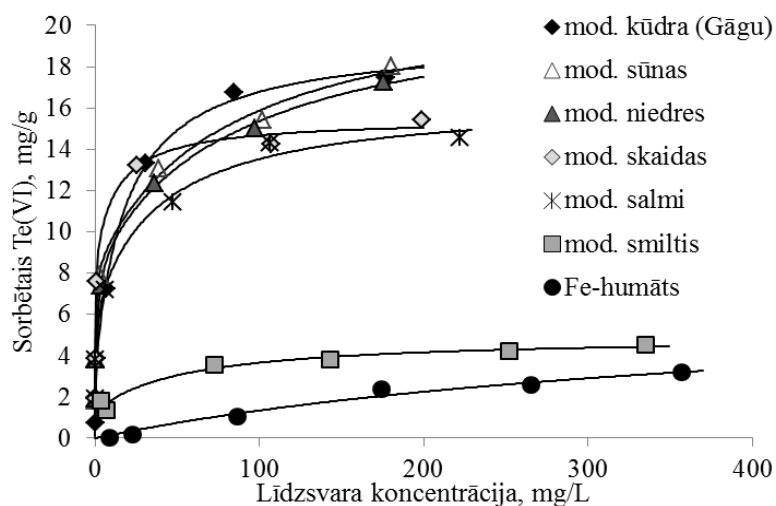
3.17. att. Te(IV) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētas kūdras sorbentiem, Te(IV) sākuma koncentrācija 10–1000 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Fe-modificētas kūdras, Fe-modificētu sūnu un Fe-humāta sorbcijas spējas ir relatīvi līdzīgas (3.17. 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.



3.18. att. Te(VI) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētas kūdras sorbentiem, Te(VI) sākuma koncentrācija 10–400 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Te(VI) savienojumu sorbcijas salīdzinājums uz Fe-modificētu kūdras sorbentiem attēlots 3.18. attēlā. Visaugstākā Te(VI) savienojumu sorbcijas kapacitāte tiek sasniegta, izmantojot Fe-modificētu (Silu) kūdras sorbentu (21,7 mg/g), savukārt līdzīgi rezultāti tiek iegūti uz Fe-modificētiem kūdras sorbentiem, kuru kūdras paraugi iegūti Gāgu un Dižā Veikēnieka purvos, sorbcijas kapacitātes attiecīgi ir 17,5 mg/g un 17,6 mg/g. Fe-modificētu kūdras sorbentu atšķirīgās sorbcijas spējas skaidrojamas ar atšķirībām kūdras sastāvā, tai skaitā ar atšķirīgo dzelzs daudzumu.



3.19. att. Te(VI) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētiem materiāliem, Te(VI) sākuma koncentrācija 10–400 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 (3.19. att.).

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).

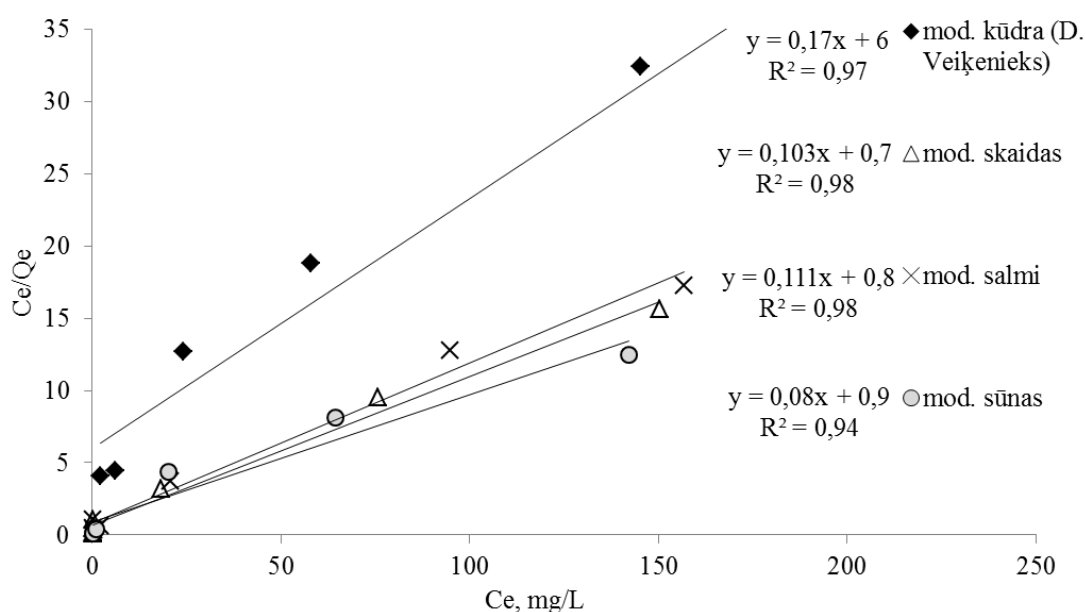
$$q_e = \frac{q_m KC_e}{1 + KC_e} \quad (3.3.)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{Kq_m}, \text{ kur} \quad (3.4.)$$

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). Maksimālā sorbcijas kapacitāte (q_m) raksturo pilnīgu sorbenta monoslāņa pārklājumu ar sorbātu, savukārt K raksturo sorbcijas entalpiju un tā mainās atkarībā no temperatūras (Xi *et al.* 2011). Linearizēto Lengmīra izotermu piemēri dažādiem Fe-modificētiem biomateriāliem, sorbējot As(V), attēloti 3.20. attēlā.



3.20. att. Linearizētās Lengmīra izoterms, sorbāts – As(V), sorbcijas laiks 24 h, istabas temperatūrā

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.

3.7. tabula

Aprēķinātās līdzsvara parametra R_L vērtības

Sorbents	R_L						
	As(III)	As(V)	As(org.)	Sb(III)	Sb(V)	Te(IV)	Te(VI)
mod. kūdra (Gāgu)	0,03	0,04	0,03	0,005	0,005	0,004	0,01
mod. kūdra (D. Veikēnieks)	0,02	0,1	0,11	0,01	0,79	0,1	0,02
mod. skaidas	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,003	0,01
mod. salmi	0,03	0,03	0,02	0,06	0,16	0,01	0,02
mod. smiltis	0,06	0,08	0,07	0,32	0,37	0,04	0,01
mod. sūnas	0,02	0,04	0,04	0,01	0,05	0,02	0,01

Visiem pētītajiem sorbentiem, sorbējot dažādas metaloīdu formas, līdzsvara parametra (R_L) vērtības variē no 0,004 līdz 0,79 (3.7. tabula). 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 apgriezēns (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. $1/n$ ir empīrisks parametrs, kas variē atkarībā no materiāla heterogenitātes (Kuriakose *et al.* 2004, Uluozlu *et al.* 2010, Xi *et al.* 2011). 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. Iegūtie dati apkopoti 3.8. tabulā.

3.8. tabula

Sorbcijas datu atbilstība teorētiskajam Lengmīra vai Freindliha modelim

Sorbents	As(III)	As(V)	As(org.)	Sb(III)	Sb(V)	Te(IV)	Te(VI)
mod. kūdra (Gāgu)	Freindliha	Lengmīra	Freindliha	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra
mod. kūdra (D.Veiķenieks)	Lengmīra	Lengmīra	Freindliha	Lengmīra	Freindliha	Lengmīra	Lengmīra
mod. skaidas	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra
mod. salmi	Freindliha	Lengmīra	Freindliha	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra
mod. smiltis	Lengmīra	Lengmīra	Freindliha	Freindliha	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra
mod. sūnas	Lengmīra	Lengmīra	Freindliha	Lengmīra	Freindliha	Lengmīra	Lengmīra
mod. niedres	Lengmīra	Lengmīra	Freindliha	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra	Lengmīra

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. Iegūtie optimizācijas rezultāti apkopoti 3.9. tabulā.

Iegūtās Lengmīra sorbcijas modeļa konstantes

Sorbents	Metaloīda forma	Mazāko kvadrātu summa	q _{m1}	k ₁	q _{m2}	k ₂	
mod. kūdra (Gāgu)	As(III)	8,66	60,82	0,0011	26,60	0,06	
mod. skaidas		4,80	47,31	0,0004	17,24	0,27	
mod. salmi		3,61	11,89	0,56	8,26	0,02	
mod. sūnas		1,57	23,65	0,023	3,10	2,46	
mod. niedres		0,35	14,50	0,009	4,57	0,63	
mod. smiltis		0,79	7,09	0,04	0,47	10153	
Fe-humāts		–					
mod. kūdra (Gāgu)	As(V)	10,71	16,39	0,27	10	0	
mod. skaidas		6,45	10,33	0,005	5,00	1,48	
mod. salmi		1,04	6,12	0,0096	4,96	0,71	
mod. sūnas		0,64	22	0,004	3,09	4,90	
mod. niedres		0,0067	0,18	0,013	1,28	0,92	
mod. smiltis		–					
Fe-humāts		0,040	3,94	0,033	1,69	1,02	
mod. kūdra (Gāgu)	As(org.)	0,67	53,23	0,0009	5,04	0,30	
mod. skaidas		0,034	6,19	0,015	3,17	2,20	
mod. salmi		0,80	9,97	0,006	1,61	0,15	
mod. sūnas		0,15	8,41	0,008	2,69	0,78	
mod. niedres		0,45	6,85	0,009	0,81	0,009	
mod. smiltis		0,062	0,67	0,009	0,67	0,009	
Fe-humāts		–					
mod. kūdra (Gāgu)	Sb(III)	7,53	32,95	0,25	0	1,4	
mod. skaidas		1,80	19,24	0,0009	13,30	1,1	
mod. salmi		0,42	80,00	0,0002	7,42	1,27	
mod. sūnas		1,89	38,69	0,00005	19,48	0,25	
mod. niedres		4,65	24,85	0,26	11,99	0,003	
mod. smiltis		18,72	41,4	0,0047	0	0	
Fe-humāts		0,10	18,03	0,00011	3,43	0,04	
mod. kūdra (Gāgu)	Sb(V)	19,74	28,05	0,031	18,67	2,77	
mod. skaidas		3,62	17,38	0,0032	11,08	3,03	
mod. salmi		0,81	17,32	0,006	0,99	9,30	
mod. sūnas		2,17	22,33	0,0036	9,54	0,46	
mod. niedres		0,88	15,00	0,0007	14,00	0,0003	
mod. smiltis		6,96	93,52	0,00004	94,01	0,00004	
Fe-humāts		2,52	13,87	0,003	5,52	0,055	
mod. kūdra (Gāgu)	Te(IV)	38,77	40,20	0,28	3,73	0,28	

mod. skaidas		26,26	13,58	0,0081	18,33	4,2
mod. salmi		13,48	19,54	2,36	18,21	0,01
mod. sūnas		36,72	26,2	0,13	16,18	0,13
mod. niedres		2,88	18,88	0,0029	9,4	0,75
mod. smiltis		0,058	1,56	0,0087	1,74	4,42
Fe-humāts		41,07	51,87	0,01	4,30	1,11
mod. kūdra (Gāgu)		0,84	15,70	0,05	3,68	4,12
mod. skaidas	Te(VI)	0,59	8,87	6,63	6,61	0,1
mod. salmi		0,91	10,02	0,025	6,42	2,08
mod. sūnas		1,15	13,7	0,013	8,31	3,95
mod. niedres		0,14	12,89	0,011	8,66	1,18
mod. smiltis		0,26	3,63	0,018	1,30	36,89
Fe-humāts		0,19	6,95	0,0024	0	0,011

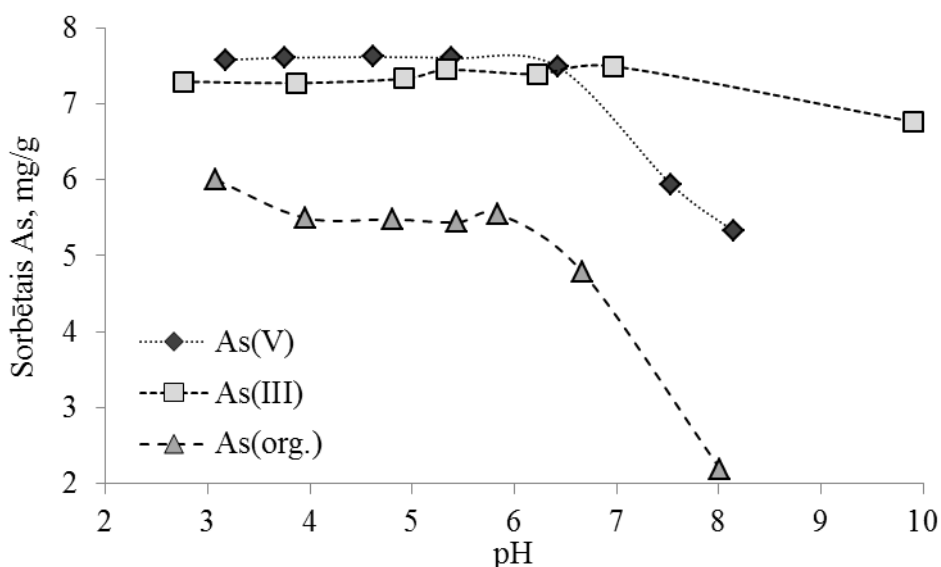
Ar Fe savienojumiem modificētu materiālu sorbciju var skaidrot ar metaloīds-O-Fe saišu veidošanos uz ko norāda q_{m1} un k_1 vērtības. Salīdzinot visus metaloīdus, vislielākā sorbcijas enerģijas (k_1) vērtība raksturīga ar Fe savienojumiem modificētu skaidu sorbentam, sorbējot Te(VI). Fe-modificētai 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 otrajam 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

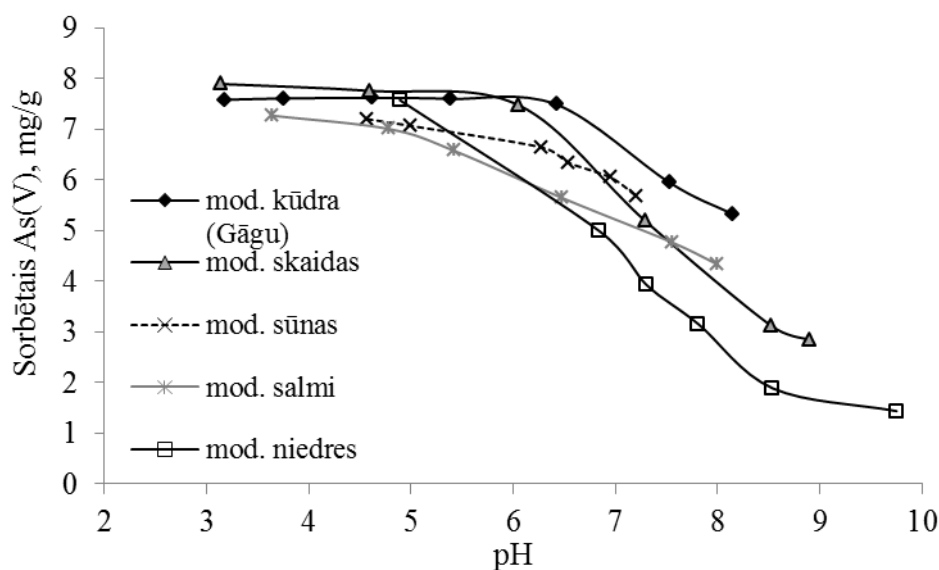
3.3.1. Metaloīdu sorbcija uz pētījumā izmantotajiem sorbentiem atkarībā no šķīduma pH

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). Fe-modificētas kūdras sorbcijas spējas, sorbējot As(V), As(III) un organisko arsēna

formu, attēlotas 3.21. attēlā. 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 – 3.22. attēlā redzama As(V) sorbcija, savukārt 3.23. att. – As(III) sorbcija uz Fe-modificētiem biomateriāliem.



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



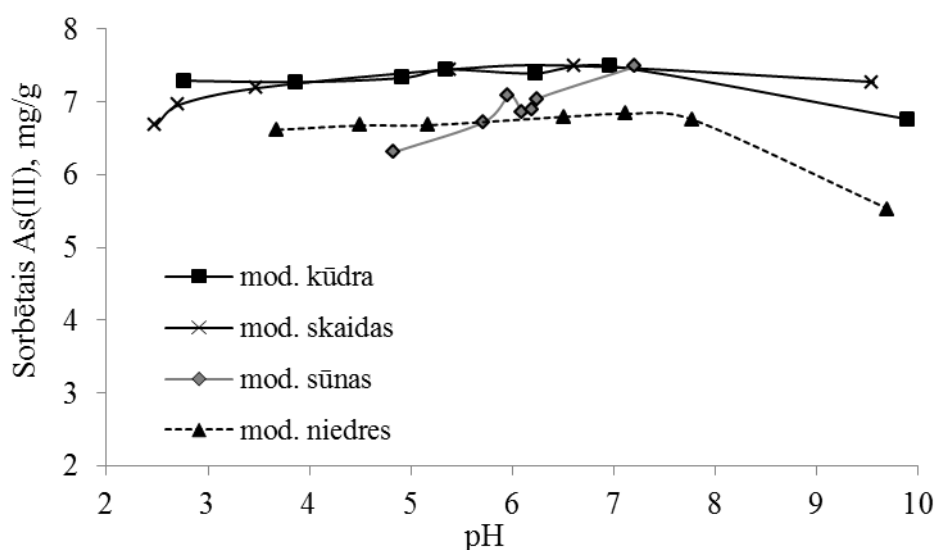
3.22. att. As(V) sorbcija atkarībā no šķīduma pH, As sākuma koncentrācija 100 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Kā jau iepriekš minēts 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 arsenātjoniem, 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 3.2. 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 arsenātjonu 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.



3.23. att. As(III) sorbcija atkarībā no šķīduma pH, As sākuma koncentrācija 100 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

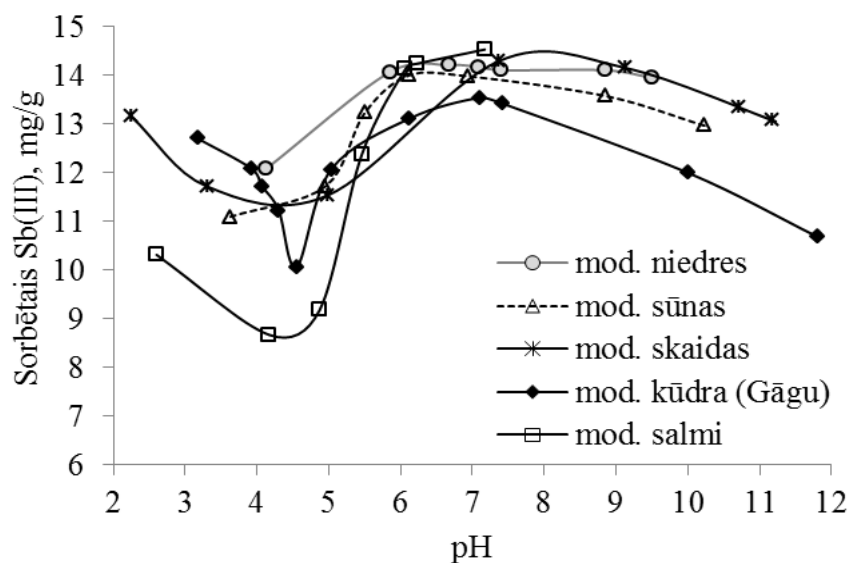
Aplūkojot 3.23. attēlu, redzams, ka pH ietekme As(III) sorbcijai uz Fe-modificētiem biomateriāliem nav tik izteikta kā As(V) gadījumā (3.22. att.). Fe-modificētas skaidas spēj sorbēt vairāk kā 86% As(III) (sākuma koncentrācija 100 mg/L) un to sorbcijas spējas nesamazinās, pieaugot pH. Fe-modificētas sūnas saista vairāk kā 78% As(III) un Fe-modificētas niedres saista vairāk kā 82% As(III) pH intervālā no 3,7 līdz 7,8, bet to sorbcijas spējas samazinās līdz 68%, pH vērtībai pieaugot līdz 9,7. As(III) pētītajā pH intervālā atrodas neitrālā formā, tātad tā mijiedarbības pamatā ar Fe-modificētiem sorbentiem nav elektrostatiskā 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 $[\text{SbO}]^+$ un $[\text{Sb}(\text{OH})_2]^+$ formā pie $\text{pH} < 3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$ un HSbO_2 formā pH intervālā 3–10 un $[\text{SbO}_2]^-$ formā pie $\text{pH} > 10$ (Uluozlu *et al.* 2010). Savukārt Sb(V) dominējošā forma pH intervālā 2–11 ir $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ (Sun 2011, Xi *et al.* 2011).

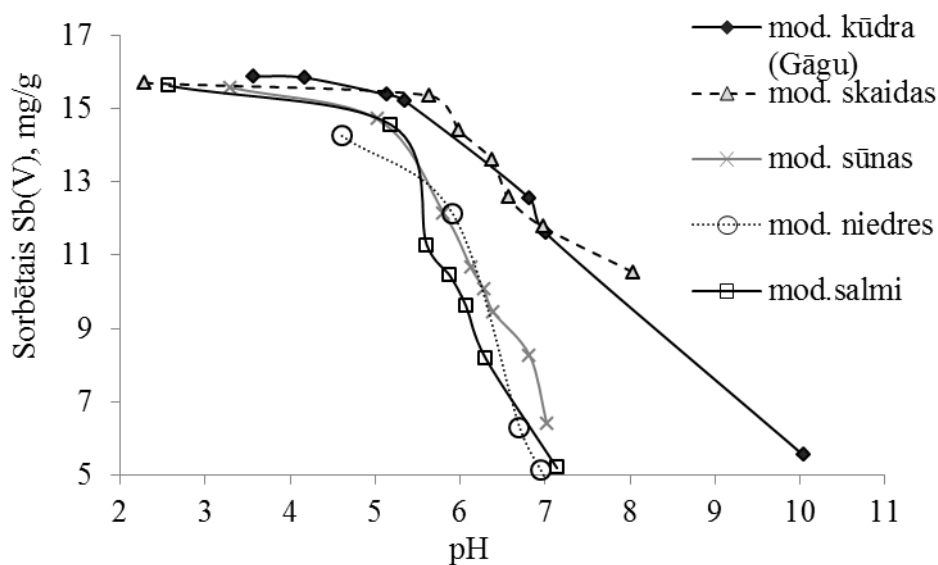
Augstākā sorbcijas kapacitāte, sorbējot Sb(III), visiem pētītajiem sorbentiem novērojama pH intervālā 6–9, kur dominējošā ir neitrālā Sb(III) forma. Piemēram, Fe-modificētu niedru sorbents šajā pH intervālā saista vairāk kā 96% Sb(III), savukārt Fe-modificētas sūnas šajā pat intervālā spēj saistīt vairāk kā 89% Sb(III). Līdzīgi rezultāti iegūti arī citu autoru veiktajos pētījumos, pētot Sb(III) sorbciju uz diatomīta (Sari *et al.* 2010), metāliem bagātinātām hidrolizētām apelsīnu atliekām (Biswas *et al.* 2009). Arī Sb(III), sorbējoties uz humusvielām, augstākā sorbcijas kapacitāte tiek sasniegta pie pH 6 (Bushman and Sigg 2004). Pie pH 6 nozīmīga daļa karboksilgrupu atrodas deprotonētā stāvoklī, un iespējamie mijiedarbības mehānismi var būt:

1. ligandu apmaiņa ap centrālo Sb ar vienu vai divu hidroksilgrupu atbrīvošanu;
2. negatīvi lādētu kompleksu veidošanās (Bushman and Sigg 2004).

Izveidojušos Sb-HV kompleksus var stabilizēt helatācija, ūdeņraža saišu veidošanās un mijiedarbības, kurā ir iesaistīti metālu katjoni. Salīdzinot π donoru R-COO^- , fenolu Ar-O^- un HO^- īpašības, norāda, ka aril-oksi funkcionālajām grupām visefektīvāk vajadzētu stabilizēt pozitīvi lādēto Sb centru ($\text{R-COO}^- > \text{HO}^- > \text{Ar-O}^-$), tādējādi sekmējot hidroksilgrupu atbrīvošanu. Fenolu savienojumi varētu darboties pēc pirmā reakcijas mehānisma, bet R-COO^- ticamāk varētu veidot negatīvi lādētus kompleksus – tas atbilst otrajam mehānismam (Bushman and Sigg 2004). Iespējama arī $\text{Sb}(\text{OH})_3$ mijiedarbība ar metālu katjoniem, piemēram, Fe(III) un Al(III). Salīdzinoši antimonam vairāk kā arsēnam raksturīgas katjonu īpašības, tomēr tas neietekmē Sb spēju mijiedarboties ar brīvo elektronu pāri, kā arī iespējama skābekļa saišu veidošana. Tomēr šāda mehānisma nozīme dabiskos apstākļos var būt minimāla, relatīvi zemās metālu koncentrācijas dēļ (Bushman and Sigg 2004).



3.24. att. Sb(III) sorbcija atkarībā no šķīduma pH, Sb sākuma koncentrācija 200 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā



3.25. att. Sb(V) sorbcija atkarībā no šķīduma pH, Sb sākuma koncentrācija 200 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

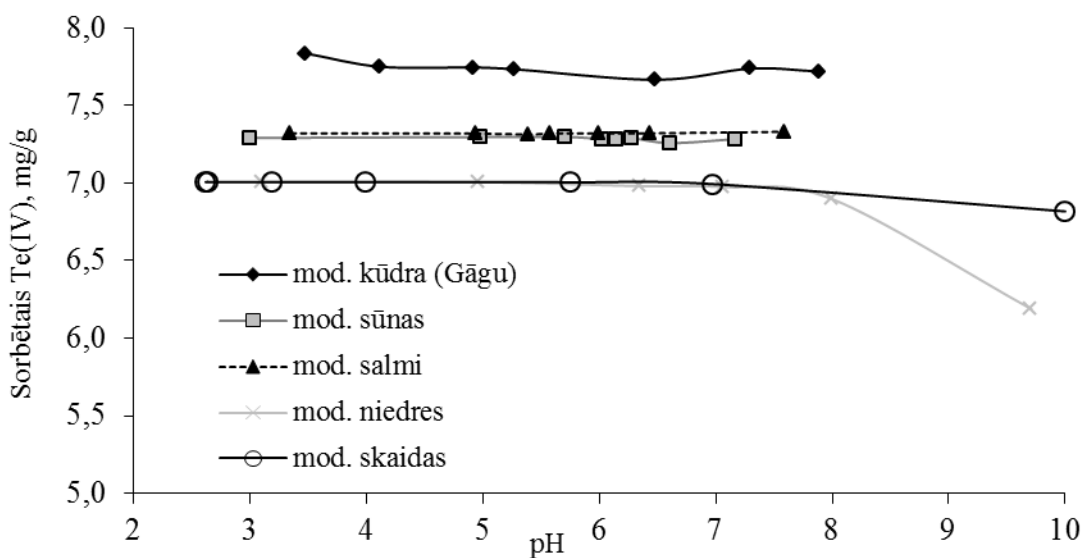
Līdzīgi kā As(V) gadījumā arī, sorbējot Sb(V), maksimālā sorbcijas kapacitāte tiek sasniegta skābā vidē. Optimālākais pH intervāls Sb(V) saistīšanai ir pH 2–5,5 (3.25. att.). Šajā pH intervālā dominējošā antimona forma ir negatīvi lādēta (Sb(OH)_6^-), savukārt sorbentu virsma ir pozitīvi lādēta un sorbcijas kapacitāte sasniedz maksimālo vērtību. pH vērtībai palielinoties, sorbenta virsma iegūst negatīvu lādiņu, kā arī bāziskā vidē iespējama konkurence ar hidroksiljoniem. pH intervālā no

3,4 līdz 5,4 Fe-modificēta kūdra spēj saistīt vairāk kā 95% Sb(V), bet pH vērtībai palielinoties, sorbcijas spējas samazinās līdz 35% pie pH 10. Līdzīga tendence novērojama arī pārējiem sorbentiem, skābā vidē (pH < 5,5) tie spēj saistīt vairāk nekā 90% Sb(V), taču palielinoties pH, to sorbcijas spējas samazinās.

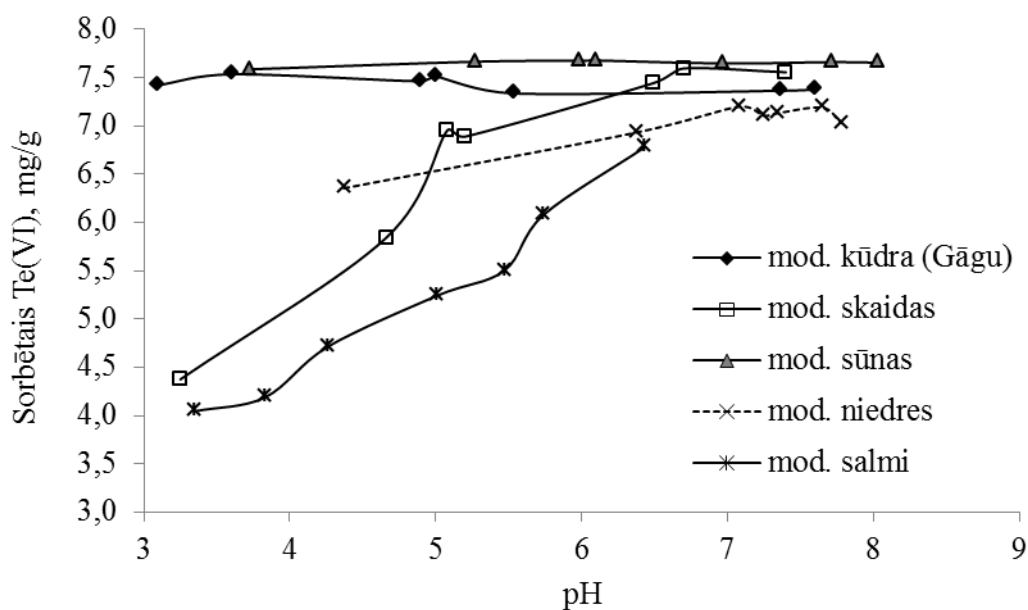
Līdzīgi rezultāti iegūti arī citu autoru pētījumos – (Thanabalasingam and Pickering 1990) iegūtie rezultāti parāda, ka Sb(III) sorbcijai izmantojot Al, Fe, Mn oksohidroksīdus, sorbcija samazinās, ja pH > 5, kas norāda salīdzinoši lielāko adsorbāta ķīmiskās formas ietekmi nevis sorbenta virsmas īpašību ietekmi (Thanabalasingam and Pickering 1990). Sb(III) sorbējoties uz ķērpjiem, augstākā sorbcijas kapacitāte tiek sasniegta pie pH 3 un tā samazinās, pieaugot pH vērtībai. Līdzīgi rezultāti iegūti arī kā sorbentus izmantojot rīsu sēnalas, gēfītu un aktivēto alumīniju (Uluozlu *et al.* 2010).

Veiktie pētījumi par arsenātu, fosfātu un antimonātu sorbciju uz gēfīta norāda, ka dominē iekšējās sfēras kompleksi, tomēr arsenātu un fosfātu sorbcija uz gēfīta ir mazāk atkarīga no pH un maksimālais sorbcijas apgabals ir samērā plašā pH intervālā 3–10. Arsenātu un fosfātu sorbciju plašā intervālā iespējams skaidrot, ņemot vērā to, ka tās ir trīs protonu skābes ar augstām otrās un trešās deprotonācijas reakcijas pK_a vērtībām, turpretī antimonskābe ir vienprotona skābe. Galvenais mehānisms iekšējās sfērās saistītiem anjoniem ir ligandu apmaiņa – virsmas hidroksilgrupas var apmainīties ar anjona ligandu, un šāda virsmas kompleksu veidošanās virsmas hidroksilgrupu protonēšanās dēļ labāk norit zemās pH vērtībās. Tā kā pie pH > 7 arsenāti un fosfāti atrodas attiecīgi HAsO_4^{2-} un HPO_4^{2-} formā virsmas hidroksilgrupas var protonēties ar trešo arsenāta un fosfāta protonu, ļaujot notikt ligandu apmaiņas procesiem. Antimonāti deprotonējas pie pH > 2,7 un tādēļ dod priekšroku sorbcijai uz protonētām virsmas grupām (Leuz *et al.* 2006).

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^+ ($\text{Te}(\text{OH})_3^+$) formā. Bāziskā vidē dominējošās formas ir H_2TeO_3 ($\text{Te}(\text{OH})_4$) un HTeO_3^- ($\text{TeO}(\text{OH})_3^-$). pH intervālā 10–12 dominē TeO_3^{2-} (Zhang *et al.* 2010).



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



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

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 (3.26. att.), izņēmums 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.

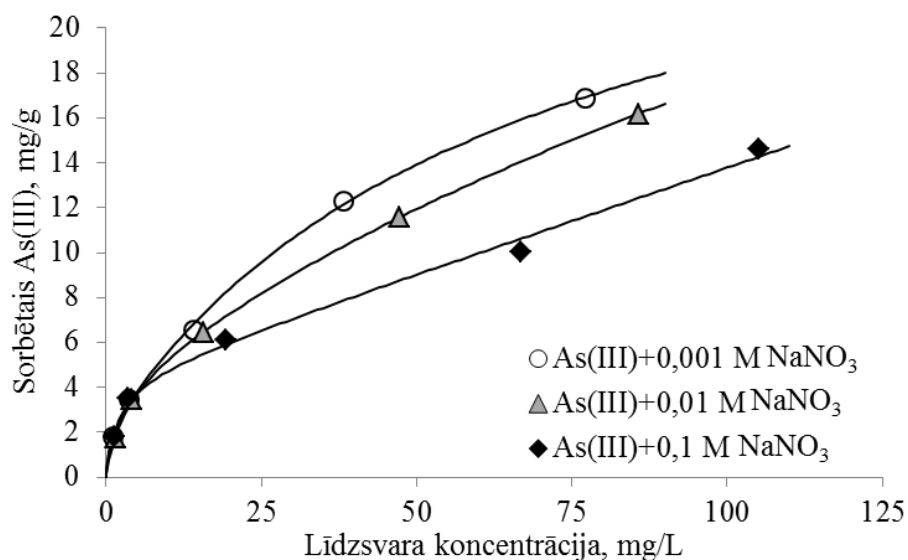
Fe-modificēta kūdra spēj sorbēt vairāk kā 95% Te(VI), savukārt Fe-modificētas sūnas spēj sorbēt vairāk kā 98% Te(VI) visā pētītajā pH intervālā. pH būtiskāk ietekmē Fe-modificētu niedru, Fe-modificētu skaidu un Fe-modificētu salmu sorbciju, šo materiālu sorbcijas spējas palielinās, pieaugot šķīduma pH 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 ($p < 0,05$), 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.

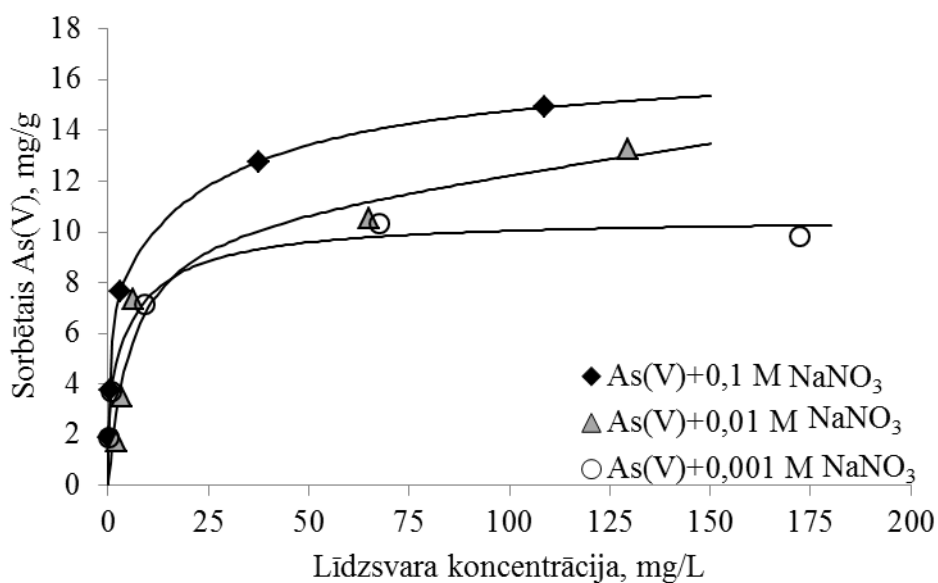
3.3.2. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbenta atkarībā no jonu spēka ietekmes

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. Ja sorbenta – sorbāta mijiedarbības rezultātā sorbciju neietekmē jonu spēka izmaiņas, tad tas uzskatāms par pierādījumu iekšējās sfēras komplekso savienojumu veidošanai. Iekšējās sfēras kompleksi ir stabilāki par ārējās sfēras kompleksiem, kā jau minēts, tie nav atkarīgi no jonu spēka izmaiņām (Mahmood *et al.* 2012).

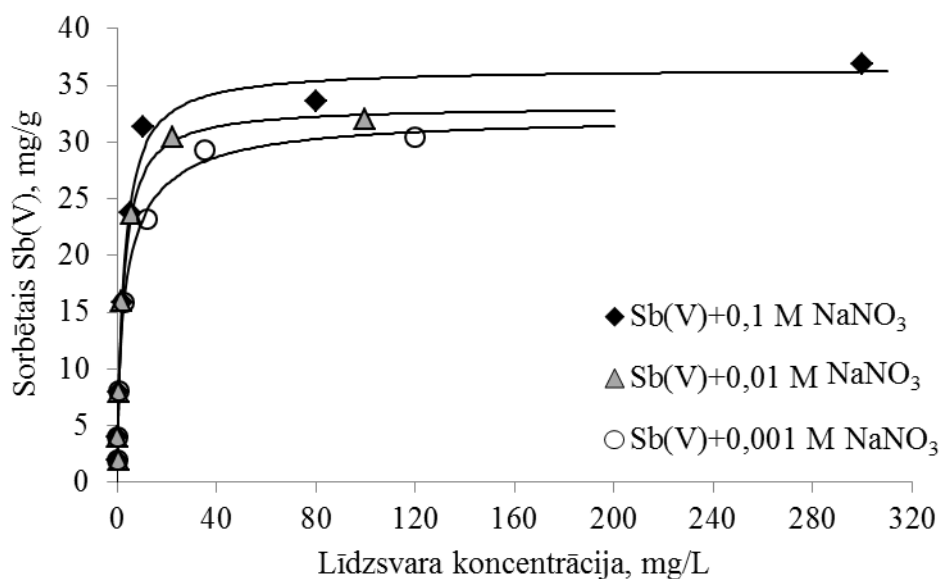
Jonu spēka ietekme tika noteikta, kā elektrolītu izmantojot nātrija nitrātu (0,001 mol/L, 0,01 mol/L un 0,1 mol/L), sorbents – Fe-modificēta kūdra. Palielinoties nātrija nitrāta koncentrācijai no 0,001 mol/L līdz 0,1 mol/L, samazinās Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāte, sorbējot As(III) (3.28. att.), savukārt palielinās sorbenta sorbcijas kapacitāte, sorbējot As(V) (3.29. att.), Sb(III) (2. pielikums 1. att.) un Sb(V) (3.30. att.), kā arī abas telūra formas (2. pielikums 2. un 3. att.).



3.28. att. As(III) sorbcija atkarībā no šķīduma jonu spēka, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), As(III) sākuma koncentrācija 25–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā



3.29. att. As(V) sorbcija atkarībā no šķīduma jonu spēka, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), As(V) sākuma koncentrācija 25–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā



3.30. 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, nitrātjonu, klātbūtnē, kam raksturīgas vājas sorbcijas spējas. Iemesls tam ir pētāmo jonu un vāji sorbējošos jonu konkurence par ārējās sfēras kompleksu 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 kompleksu savienojumu veidošanos uz agregātstāvokļu šķidr-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.

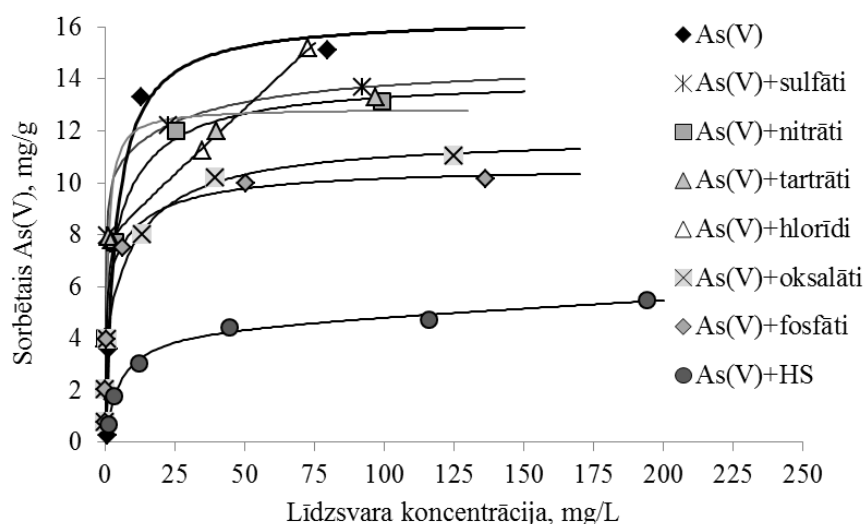
Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāte, sorbējot As(III) samazinās, palielinoties jonu spēkam. Iespējamais iemesls ir ārējās sfēras kompleksu savienojumu jeb jonu pāra virsmas kompleksu savienojumu veidošanās, jo pievienotā elektrolīta joni var konkurēt ar sorbētajiem metāla joniem par ārējās sfēras sorbcijas vietām un tādējādi negatīvi ietekmēt As(III) sorbciju. Otrs iemesls: iespējams, ka nozīmīgs faktors ir elektrostatiskā mijiedarbība. 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

kontrolē (Sari *et al.* 2010). Pēc analogijas šāds mehānisms iespējams arī As(III) gadījumā.

3.3.3. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras sorbenta atkarībā no traucējošo jonu ietekmes

Vidē ir daudzi dažādi komponenti, kas savstarpēji mijiedarbojas, līdz ar to svarīgi pētīt, kā vides sastāvs var ietekmēt attiecīgo sorbentu sorbcijas spējas. Pētot traucējošo jonu ietekmi, būtiska nozīme ir vidē (notekūdeņos) vai attiecīgā reģionā biežāk sastopamajām vielām, piemēram, vielām, kas pēc struktūras un īpašībām ir līdzīgas pētāmajam sorbātam, kā arī tām, kas var radīt konkurenci par sorbcijas vietām.

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. As(V) sorbcijas izoterms, tam sorbējoties uz Fe-modificētas kūdras atkarībā no traucējošo jonu klātbūtnes attēlotas 3.31. attēlā.



3.31. 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

Iegūtie rezultāti liecina, ka sulfātiem, nitrātiem, hlorīdiem un tartrātjoniem ir niecīga ietekme uz As(V) sorbcijas procesu. 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 arsenātjonu 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. 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).

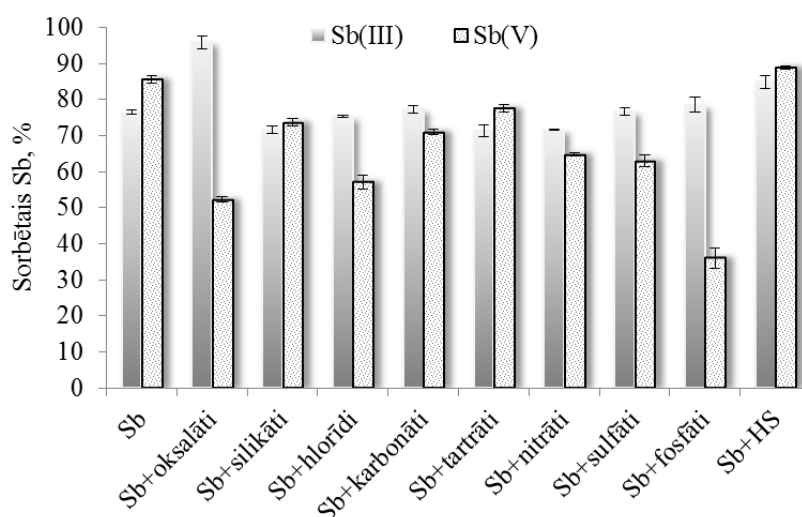
Lai novērstu humīnskābju negatīvo ietekmi uz sorbcijas procesu, nepieciešami turpmākie eksperimenti, kas saistīti ar sorbentu optimizāciju, jaunu sorbentu radīšanu, kas efektīvi spētu sorbēt gan arsēnu, gan humīnskābes (Giasudin *et al.* 2007).

Līdzīgi kā sorbējot As(V) arī saistīto Sb(V) daudzumu nedaudz samazina tartrātu, karbonātu un silikātu klātbūtne, taču būtiski sorbcijas spējas tiek samazinātas oksalātu ($p = 0,001$) un fosfātjonu klātbūtnē ($p = 0,002$) (3.32. att.). Fe-modificēta kūdra spēj saistīt 86% Sb(V) (Sb(V) sākuma koncentrācija 590 mg/L), silikātu (25 mg/L) klātbūtnē – 71% Sb(V), vairāk kā 62% Sb(V) sulfātu un nitrātu (25 mg/L) klātbūtnē, 57% hlorīdu (25 mg/L) klātbūtnē, bet tikai 36% fosfātu (25 mg/L) klātbūtnē. Atšķirībā no As(V), Sb(V) sorbējoties uz Fe-modificētas kūdras humīnskābju (12,5 mg/L) klātbūtnē, palielinās saistītais Sb(V) daudzums. Šie rezultāti

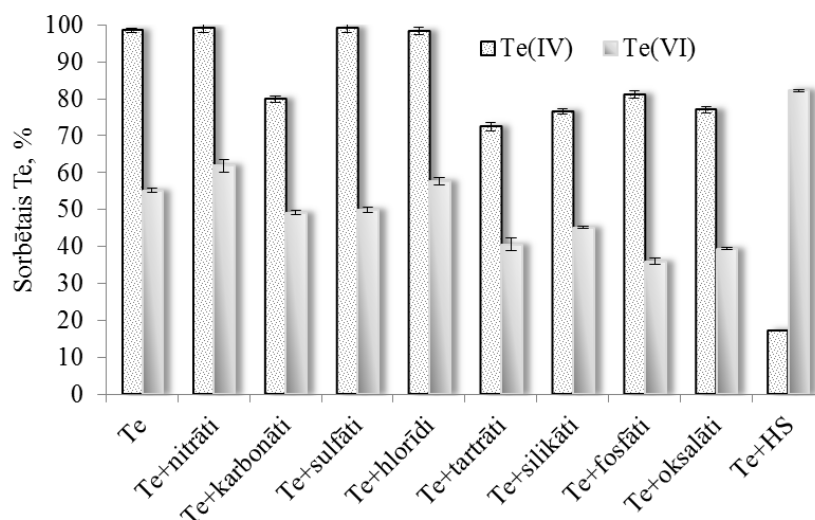
iespējams skaidrojami ar Sb-HS komplekso savienojumu veidošanos, iespējama arī Sb sorbcija uz humīnskābēm, kas piesaistītas pie Fe-modificētas kūdras sorbenta.

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%. To var izskaidrot ar jonu spēka radīto ietekmi, jo, pievienojot kādu no elektrolītiem, palielinās arī jonu spēks. Un Sb(III) sorbējot, Fe-modificētas kūdras sorbcijas kapacitāte palielinās, pieaugot jonu spēka ietekmei.

Citu autoru veiktie pētījumi liecina par iespējamu Sb(III) oksidēšanos par Sb(V) humusvielu klātbūtnē. Bushmann un Sigg (2004) pētījumā konstatēts, ka humusvielu klātbūtnē notiek Sb(III) oksidēšana par Sb(V), tas skaidrots ar humusvielu sastāvā esošo disulfīdu un hinonu funkcionālo grupu oksidējošajām īpašībām (Bushmann and Sigg 2004). Iepriekš minēto apstiprina Sh *et al.* (2012) rentgenabsorbcijas spektru interpretācija, kas norāda, ka Sb – augsnes mijiedarbības rezultātā veidojas kompleksais savienojums, kurā antimons ir gan Sb(III), gan Sb(V) formā, tātad sākotnēji uzņemtais Sb(III) tiek daļēji oksidēts. Sb(III) oksidēšanos veicina arī amorfo Fe un Mn oksihidroksīdu klātbūtne. No literatūras datiem var secināt, ka Sb(III) saglabā savu oksidēšanās pakāpi pēc saistīšanās ar HV, un HV piemīt spēja katalizēt Sb(III) oksidēšanos par Sb(V), taču šī reakcija noris ļoti lēni. Sb(III) oksidēšanās ātrums vidē pieaug, tam reaģējot ar Fe un Mn savienojumiem (Sh *et al.* 2012).



3.32. 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



3.33. att. Telūra sorbcija atkarībā no traucējošo jonu ietekmes, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

Saistītais telūra daudzums uz Fe-modificētas kūdras atkarībā no traucējošo jonu klātbūtnes attēlots 3.33. attēlā. 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 ($p = 5,4 \cdot 10^{-5}$), 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(VI) 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%) ($p = 0,01$), oksalāti (39%) ($p = 0,001$) un fosfāti (36%) ($p = 0,002$).

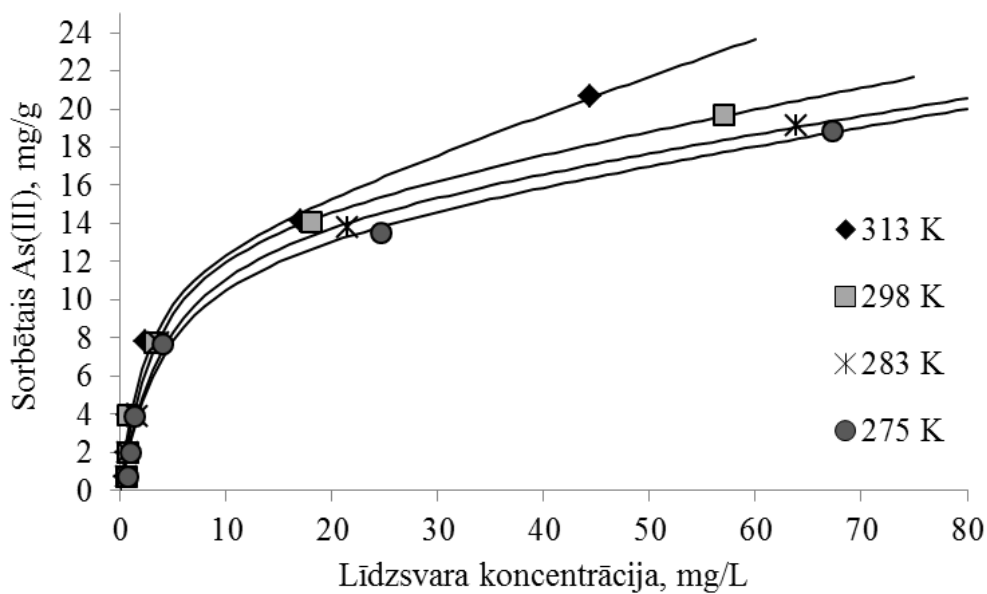
Citu jonu, kā arī humīnskābju klātbūtne ietekmē metaloīdu sorbciju uz Fe-modificētas kūdras sorbenta. Vismazāko ietekmi rada nitrātjoni, sulfātjoni, karbonātjoni un tartrāti, savukārt sorbcijas spējas var tikt pazeminātas fosfātjonu un humīnskābju klātbūtnē. Jāpiemin, ka humīnskābju klātbūtne būtiski negatīvi ietekmē

As(V) ($p = 0,0003$) un Te(IV) ($p = 5,4 \cdot 10^{-5}$) 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).

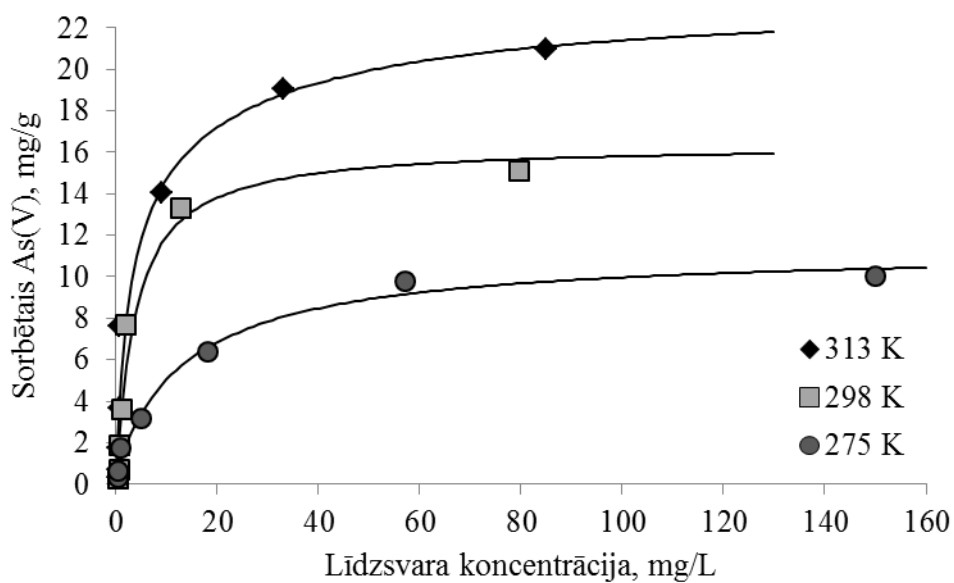
3.3.4. Metaloīdu sorbcija uz Fe-modificētas kūdras atkarībā no temperatūras ietekmes

Temperatūra ir viens no faktoriem, kas ietekmē sorbcijas kapacitāti. Vairumā hidroloģisko sistēmu ir diennakts un sezonālās temperatūras svārstības, kā arī ir būtiskas temperatūras atšķirības, salīdzinot dažādas ūdenstilpnes. Šī iemesla dēļ svarīgi noskaidrot temperatūras ietekmi uz sorbciju, lai izvēlētos sorbentus varētu efektīvi izmantot metaloīdu savienojumu saistīšanai. Jāpiemin, ka eksperimentu rezultāti, pētot sorbciju dažādās temperatūrās, sniedz nozīmīgu informāciju par sorbcijas procesa mehānismu.

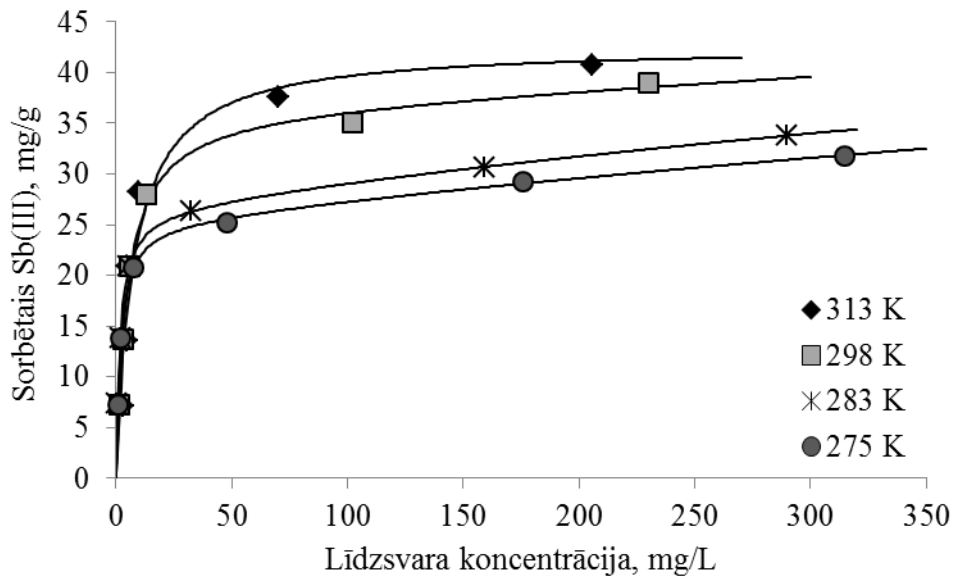
Temperatūras ietekme uz metaloīdu sorbcijas procesu pētīta četrās dažādās temperatūrās: 275 K, 283 K, 298 K un 313 K. Temperatūras ietekmes eksperimentiem izvēlēts Fe-modificētas kūdras sorbents, jo tam ir augstākās sorbcijas spējas, sorbējot katru no pētītajām metaloīdu formām. Tās sorbcijas kapacitāte pieaug, palielinoties temperatūrai, sorbējot gan arsēnu (3.34., 3.35. attēls), gan antimonu (3.36. un 3.37. attēls), gan telūru (3.38. un 3.39. attēls). Palielinoties temperatūrai, sorbcija var gan samazināties, gan palielināties. Ja temperatūrai paaugstinoties, adsorbcijas kapacitāte palielinās, šādu procesu uzskata par endotermisku. 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).



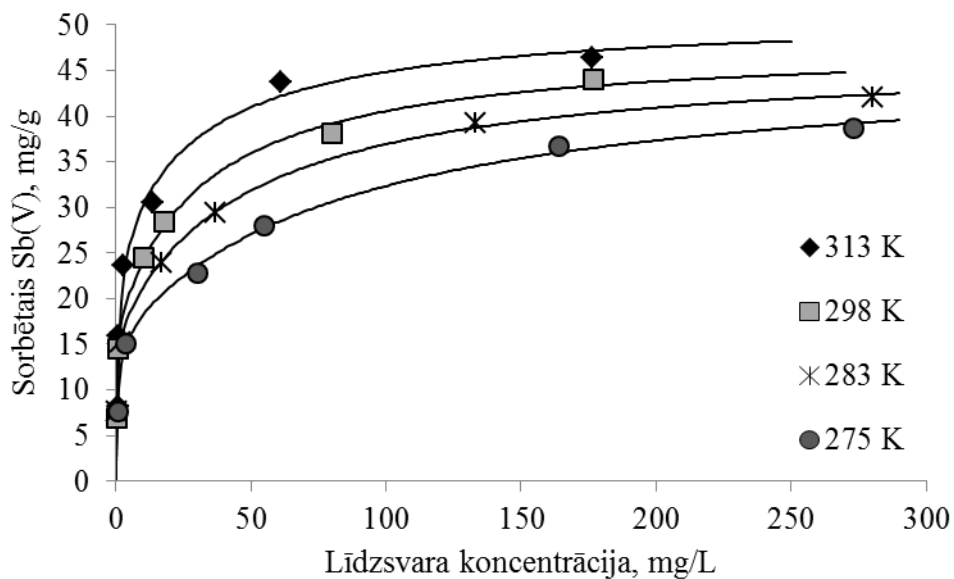
3.34. att. As(III) sorbcija atkarībā no šķīduma temperatūras, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), As(III) sākuma koncentrācija 10–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h



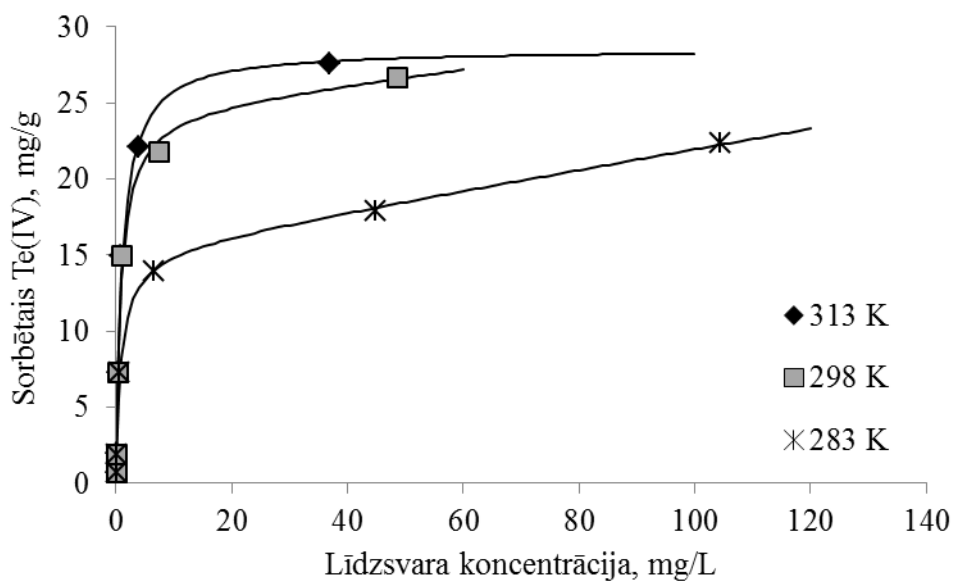
3.35. att. As(V) sorbcija atkarībā no šķīduma temperatūras, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), As(V) sākuma koncentrācija 5–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h



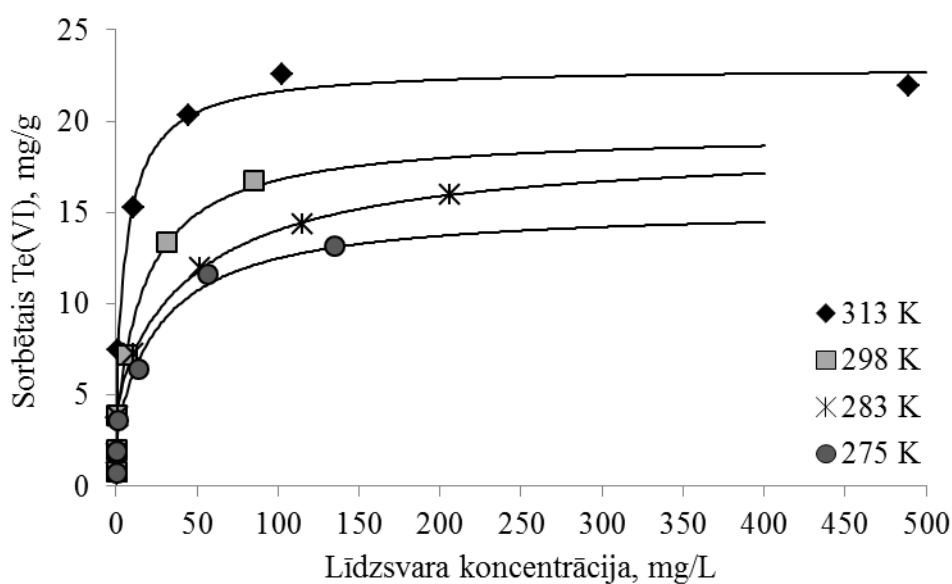
3.36. att. Sb(III) sorbcija atkarībā no šķīduma temperatūras, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), Sb(III) sākuma koncentrācija 100–700 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h



3.37. 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



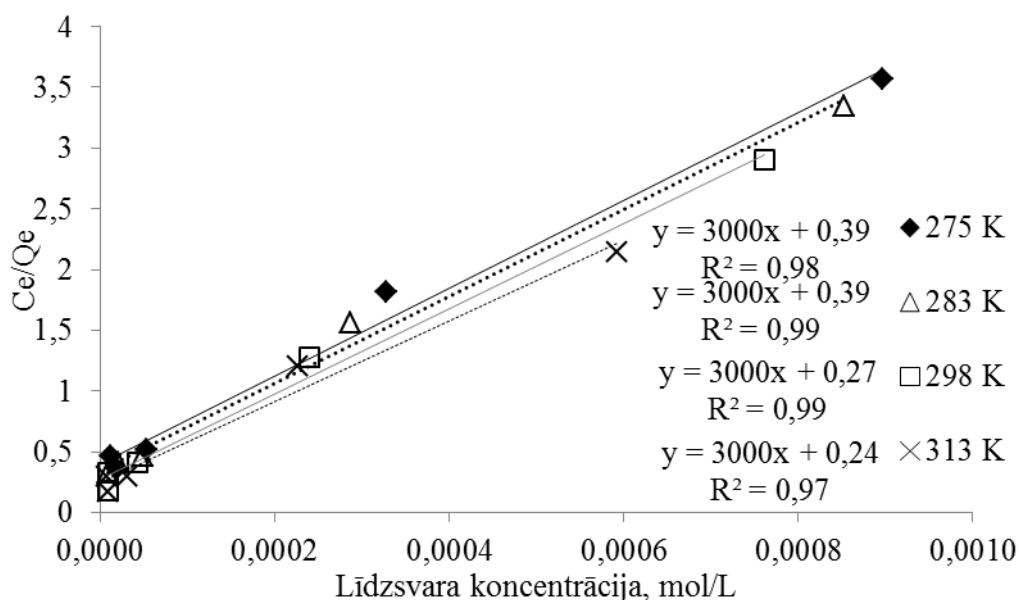
3.38. att. Te(IV) sorbcija atkarībā no šķīduma temperatūras, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), Te(IV) sākuma koncentrācija 10–400 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h



3.39. att. Te(VI) sorbcija atkarībā no šķīduma temperatūras, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), Te(IV) sākuma koncentrācija 10–400 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. Lineāro sorbcijas izotermu piemērs attēlots 3.40. attēlā. Izmantojot taisnes vienādojumu, nosaka q_m un K , kur slīpums atbilst lielumam $\frac{1}{q_m}$, savukārt taisnes vienādojuma brīvais loceklis atbilst lielumam $\frac{1}{K \cdot q_m}$. Iegūtos lielumus izmanto termodinamisko parametru – brīvās Gibbsa enerģijas (ΔG°), standartentropijas (ΔS°) un standartentalpijas (ΔH°) aprēķināšanai.



3.40. att. Lineārās Lengmīra izotermas formas As(III) sorbcijai uz Fe-modificētas kūdras atkarībā no šķīduma temperatūras, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), sorbcijas procesa ilgums 24 h

Par sorbcijas procesa norisi iespējams spriest nosakot termodinamiskos parametrus – Gibbsa enerģiju, entalpiju un entropiju. Priekšstatī par termodinamiku balstās uz to, ka izolētā sistēmā enerģiju nevar iegūt, ne arī zaudēt un entropija ir virzošais spēks. Enerģijas un entropijas faktori jāņem vērā, lai noteiktu kurš process notiks spontāni (Ho and Ofomaja 2005). Sorbcijas procesa termodinamiskais raksturojums izmantojams sorbentu sorbcijas kapacitātes noteikšanai, kā arī palīdz veidot izpratni par sorbcijas mehānismu. Sorbcijas rakstura izpēte izmantojama sorbcijas procesa optimizēšanai (Ramesh *et al.* 2005).

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

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

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

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

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 izoterma 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 3.10. un 3.11. tabulā.

3.10. 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

3.11. tabula

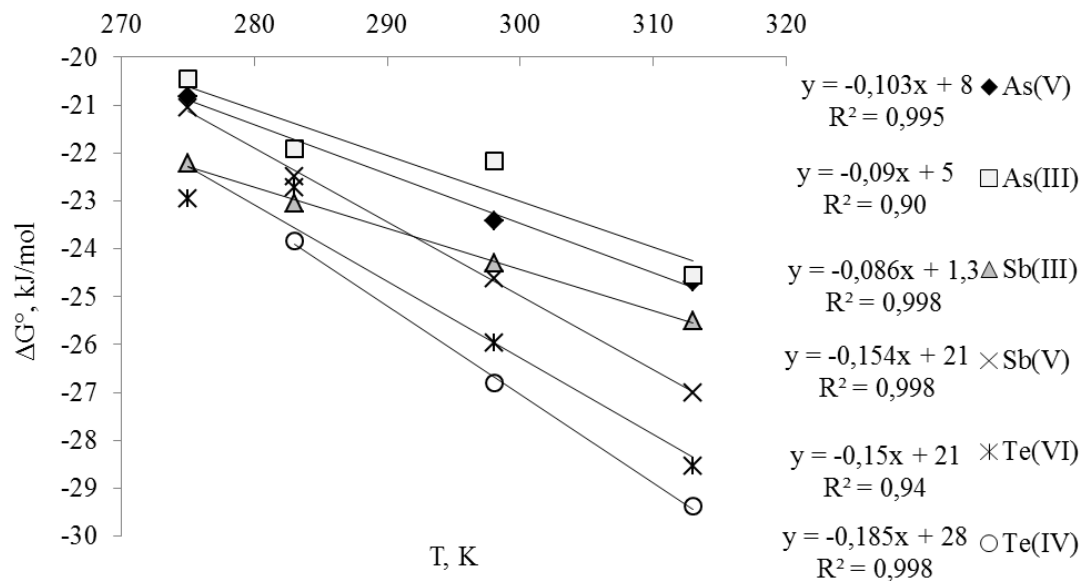
Aprēķinātās standartentalpijas (ΔH°) un standartentropijas (ΔS°) vērtības

	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 Gibsa 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. Gibsa brīvās enerģijas skaitliskais lielums ir nozīmīgs faktors sorbcijas procesa tipa novērtēšanai. Jonu apmaiņas mehānismam tipiskais brīvās Gibsa enerģijas intervāls ir 10–20 kJ/mol, brīvās Gibsa enerģijas vērtības līdz 20 kJ/mol, saistāmas ar elektrostatisko mijiedarbību starp sorbenta sorbcijas vietām un sorbātu (fizikālā sorbcija), bet brīvās Gibsa enerģijas vērtību intervālā 21–40 kJ/mol sorbcijas process var tik skaidrots ar komplekso savienojumu veidošanos ar lādiņu dalīšanu vai pārnesi no sorbenta virsmas uz sorbāta joniem (Anirudhan and Suchithra 2010).

Visu metaloīdu sorbcijas eksperimentu rezultātā novērota tendence, ka palielinoties temperatūrai Gibsa enerģijas vērtības samazinās (3.41. att.). Tas liecina par efektīvāku sorbciju augstākās temperatūrās. Grafiski, attēlojot Gibsa enerģijas maiņu atkarībā no temperatūras, iegūst lineāru sakarību. Entalpijas un entropijas maiņu iespējams noteikt arī, izmantojot taisnes vienādojumu, kur taisnes virziena koeficients atbilst entalpijas maiņai, savukārt taisnes vienādojuma brīvais loceklis atbilst entropijas maiņai (Ho and Ofomaja 2005).



3.41. att. Brīvās Gibbsa enerģijas atkarībā no temperatūras

Aprēķinātās standartentalpijas un standartentropijas vērtības apkopotas 3.9. 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).

Feng *et al.* (2013) un Partey *et al.* (2008) pētījumi par arsēna sorbciju uz dažādām augsnēm liecina, ka sorbcija palielinās paaugstinoties temperatūrai, tādējādi process ir spontāns un endotermisks. Jāatzīmē, ka salīdzinot vairāku autoru pētījumus par arsēna savienojumu sorbciju, rezultāti ir pretrunīgi (Maji *et al.* 2007, Nemade *et al.* 2009, Partey *et al.* 2008, Sari *et al.* 2010). Tam skaidrojums var būt atšķirīgās sorbentu materiālu ķīmiskās un fizikālās īpašības.

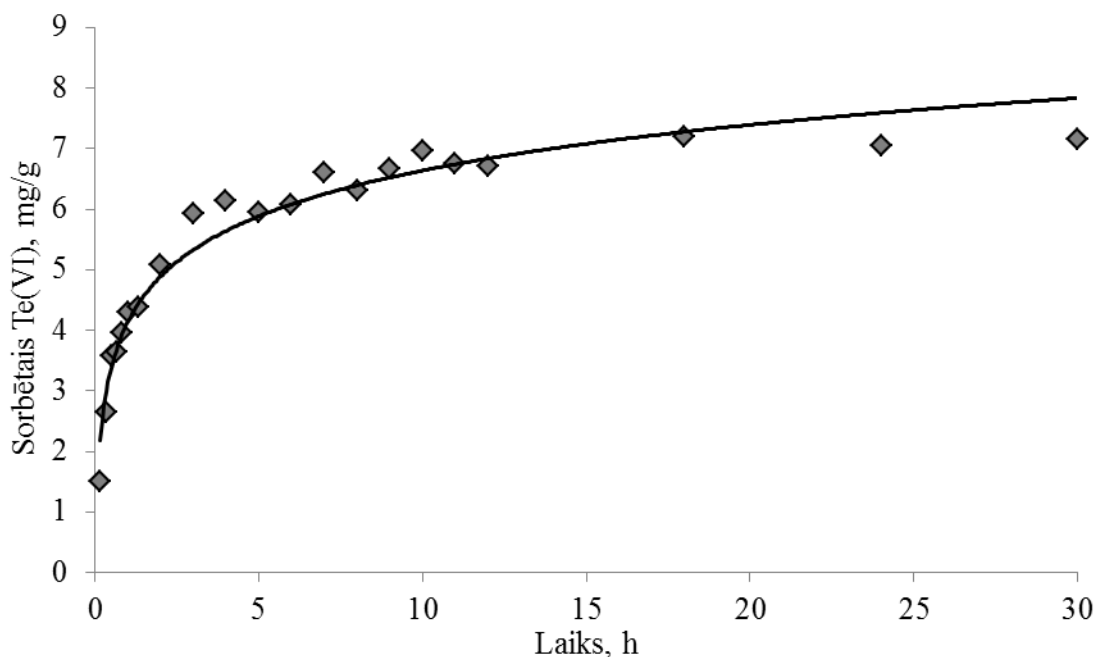
Xi *et al.* (2010, 2011) veiktie pētījumi par Sb(III) un Sb(V) sorbciju uz bentonīta, kā arī Sb(V) sorbciju uz kaolinīta norāda, ka Sb(III) labāk sorbējas zemākās temperatūrās, savukārt Sb(V) – augstākās temperatūrās. Termodinamiskie parametri liecina, ka Sb(III) sorbcijas process ir spontāns un eksotermisks, savukārt Sb(V)

spontāns un endotermisks (Xi *et al.* 2010, Xi *et al.* 2011). Iepriekš minēto par Sb(III) sorbciju apstiprina arī pētījumi, kuros kā sorbents tiek izmantoti ķērpji, kā arī diatomīts – sorbcija samazinās pieaugot temperatūrai un process ir eksotermisks (Sari *et al.* 2010, Uluozlu *et al.* 2010). Iemesli tam varētu būt – sorbenta virsmas deaktivācija vai dažu aktīvu sorbcijas vietu sagraušana pārtrūkstot kādām sorbenta virsmas saitēm, pārāk vājie biosorbcijas spēki starp sorbenta virsmu un sorbātu (Uluozlu *et al.* 2010).

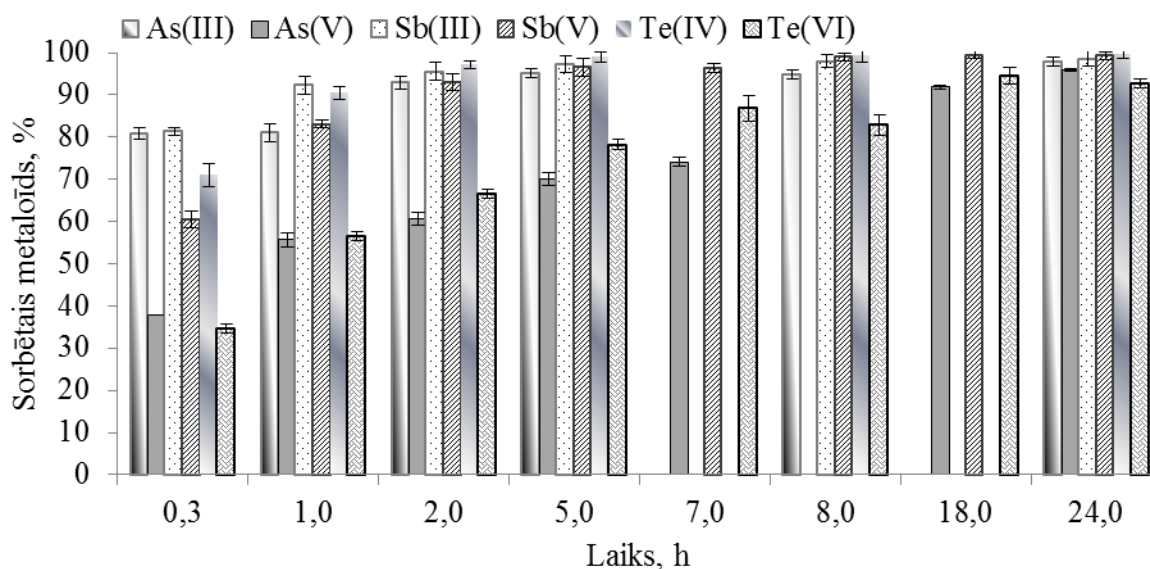
3.3.5. Metaloīdu sorbcijas kinētikas pētījumi

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.

Sorbcijas kinētikas pētījumos izmantotais sorbents ir Fe-modificēta kūdra (Gāgu), arsēna un telūra sorbcijas kinētikas pētījumos izmantotā sākuma masas koncentrācija ir 100 mg/L, savukārt antimonam – 200 mg/L. Kinētikas eksperimenta sorbcijas izoterma piemērs attēlots 3.42. attēlā Te(VI) gadījumam, savukārt visu metaloīdu sorbētais daudzums atkarībā no laika uz Fe-modificētas kūdras attēlots 3.43. attēlā. Sorbētais Te(VI) daudzums palielinās, palielinoties kontaktlaikam, līdz tiek sasniegts līdzsvara stāvoklis. Saskaņā ar sorbcijas kinētikas eksperimentu rezultātiem lielākā daļa Te(VI) tiek saistīts 4 h laikā un Fe-modificētas kūdras sorbētais Te(VI) pārsniedz 90% pēc 10 h.



3.42. att. Te(VI) sorbcija uz Fe-modificētas kūdras (Gāgu) atkarībā no laika, Te(VI) sākuma koncentrācija 100 mg/L, istabas temperatūrā



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

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.

Laika periodā, kad sorbcijas ātrums ir liels, notiek strauja sorbāta saistīšana, kas var norādīt uz virsmas saišu sorbciju un saistīšanu, izgulsnējoties. Visticamāk ātrumu limitējošā stadija ir transporta process šķidrā fāzē, piemēram, difūzija šķidrums tilpumā, difūzija pie cietās daļiņas virsmas, difūzija ar šķidrumu pildītās porās un citur. Laika periodā, kad sorbcijas ātrums ir mazs, notiek lēna un pakāpeniska saistīšana, visticamāk ātrumu limitējošā stadija ir procesi, kas notiek pie cietās fāzes. Kopumā lēnākais periods, kas raksturo ātrumu limitējošo stadiju, var būt difūzijas radīts vai reakcijas uz sorbenta virsmas (Ayoob *et al.* 2008, Ayoob and Gupta 2007).

Vispārīgi sorbcijas procesā, sorbātam sorbējoties uz poraina sorbenta, secīgi notiek trīs procesi – difūzija tilpumā, difūzija pie sorbenta virsmas un difūzija porās.

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 ferihidrītu, 4 h nepieciešamas, lai sasniegtu līdzsvaru, sorbējot As(V) uz gētīta un amorfa 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). Literatūrā aprakstīto pētījumu rezultāti liecina, ka Sb(III) sorbciju uz diatomīta raksturo pseido-otrās pakāpes kinētikas modelis (Sari *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 Lagergrena (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).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, kur \quad (3.11.)$$

q_e – sorbētais metāla jonu daudzums līdzsvara stāvoklī, mg/g;

q_t – sorbētais metāla jonu daudzums laikā t , mg/g;

t – laiks, min;

k_1 – pseido-pirmās pakāpes sorbcijas ātruma konstante, 1/min.

k_1 vērtību iespējams iegūt, grafiski atliekot $\ln(q_e - q_t)$ pret t .

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}, kur \quad (3.12.)$$

k_1 – pseido-otrās pakāpes sorbcijas ātruma konstante, g/mg min;

q_e – sorbētais metāla jonu daudzums līdzsvara stāvoklī, mg/g;

q_t – sorbētais metāla jonu daudzums laikā t , mg/g;

t – laiks, min.

k_2 vērtību iespējams iegūt, grafiski atliekot t/q_t pret t .

Pseido-otrās pakāpes vienādojuma matemātiskā forma pirmoreiz ieteikta, lai aprakstītu kinētikas procesus dabiskajiem ceolītiem, saistot smagos metālus. Savukārt mūsdienās tā ir visbiežāk lietotā matemātiskā izteiksme, ko lieto cietvielas/šķidrums sorbcijas sistēmas kinētisko datu aprakstīšanai un korelācijai (Plazinski *et al.* 2013). Pseido-otrās pakāpes modelim bez minētās lineārās sakarības (3.12. vienādojums) pastāv arī vēl citas lineārās sakarības, kas tiek retāk lietotas.

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 hemosorbcija, 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 3.13.

$$q_t = \frac{t}{(1/kq_e^2) + (t/q_e)} \quad (3.13.)$$

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 (3.12. vienādojums), pārveidojot 3.14. vienādojumā, iespējams aprēķināt sākotnējo sorbcijas ātrumu – h .

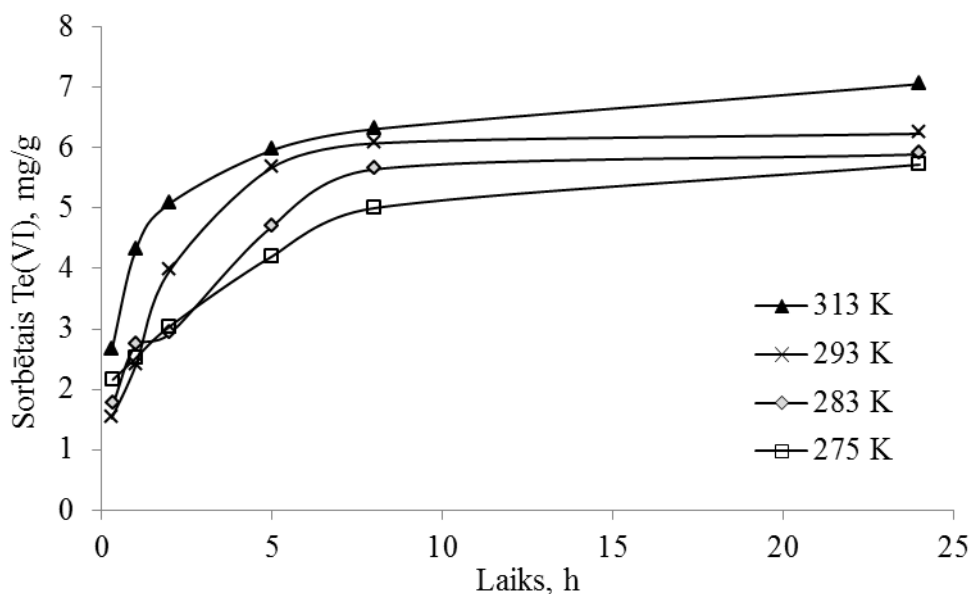
$$\frac{q_t}{t} = \frac{h}{1 + kq_e t} \quad (3.14.)$$

$h = kq_e^2$, 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 3.12. tabulā.

3.12. 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



3.44. att. Te(VI) sorbcija uz Fe-modificētas kūdras (Gāgu) atkarībā no laika un temperatūras, Te sākuma koncentrācija 100 mg/L

Kinētikas eksperimenti atkarībā no temperatūras parāda, ka līdzsvara stāvoklī sorbētais metaloīda daudzums palielinās, palielinoties temperatūrai. Piemērs attēlots 3.44. attēlā – Te(VI) sorbcija uz Fe-modificētas kūdras. 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 3.15. vienādojumā (Arēniusa vienādojums). Izmantojot Arēniusa 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). 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 $\ln(k_0)$. Pētīto metaloīdu $\ln(k_2)$ atkarība no $1/T$ attēlota 3.45. attēlā.

$$k_2 = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.15.)$$

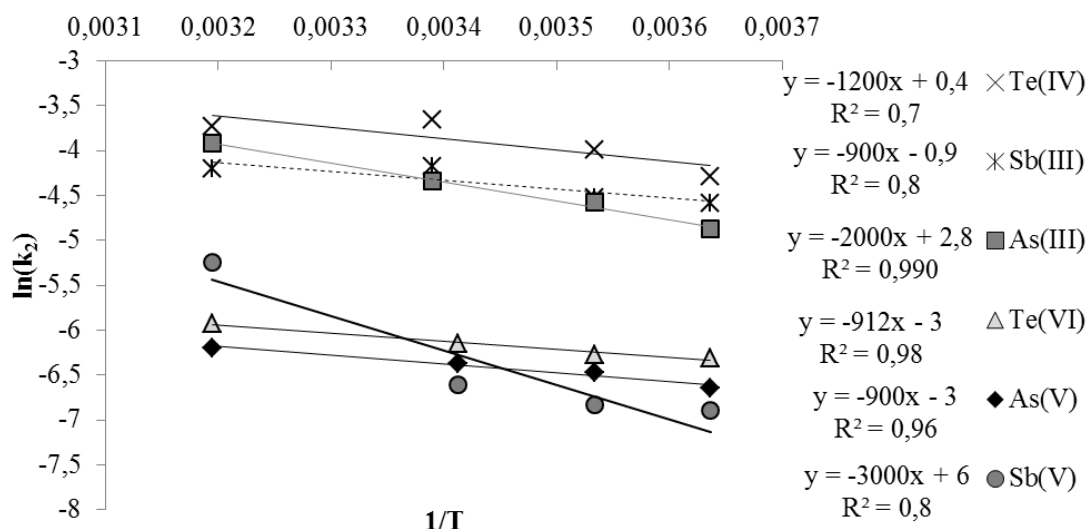
k_2 – pseido-otrās pakāpes ātruma konstante, g/mg min;

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).



3.45. att. Sorbcijas kinētikas datu analīze – $\ln(k_2)$ atkarība no $1/T$, Fe-modificētai kūdrai (Gāgu), sorbējot metaloīdus

Aprēķinātās aktivācijas enerģijas, Fe-modificētai kūdrai sorbējot metaloīdus, apkopotas 3.13. tabulā. Augstāka aktivācijas enerģija norāda uz lielāku ātruma konstantes atkarību no temperatūras. Ja ir augsta aktivācijas enerģija, ātruma konstante strauji mainās, mainoties temperatūrai. 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).

3.13. tabula

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

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 būtiski palielina ($p > 0,05$) 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 ($< 10 \text{ mg/L}$).
- ✓ Šķīduma pH būtiski ($p > 0,05$) ietekmē As(V) un Sb sorbciju uz biomateriālu sorbentiem, kas modificēti ar dzelzs savienojumiem. 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 biomateriālu sorbentiem, kas modificēti ar dzelzs savienojumiem, efektīvi notiek plašākā pH intervālā 3–9.
- ✓ Iegūtie rezultāti liecina par iekšējās sfēras komplekso savienojumu veidošanos uz agregātstāvokļu šķīdri-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.

PATEICĪBAS

Autore vēlas izteikt vislielāko un sirsnīgāko pateicību promocijas darba vadītājiem prof., *Dr. habil. chem.* Mārim Kļaviņam un prof., *Dr. chem.* Arturam Vīksnam par sniegtajiem padomiem, ieguldīto darbu, konsultācijām, rekomendācijām, kā arī par neatsveramu atbalstu gan publikāciju, gan disertācijas tapšanas gaitā.

Izsaku lielu pateicību prof. *Dr. chem.* Andrim Actiņam, Konstantīnam Viliguram, *M.Sc. chem.* Marutai Jankēvicai, *Dr. chem.* Vitai Rudovičai, LLU doktorantei Lienei Strautai, *Dr. phys.* Aloizijam Patmalniekam, kā arī Vides kvalitātes monitoringa laboratorijas kolēģiem par atbalstu un diskusijām promocijas darba tapšanas gaitā.

Īpaši sirsnīgu pateicību par atbalstu autore izsaka savai ģimenei – Mārim Bērtnam, Lāsmai, Mārai un Jānim Ansoniem.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Akter K. F., Chen Z., Smith L., Davey D., Naidu R. (2005) Speciation of arsenic in ground water samples: A comparative study of CE-UV, HG-AAS and LC-ICP-MS. *Talanta*, 68, 406–415.
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. Amoozegar M. A., Khoshnoodi M., Didari M., Hamed J., Ventosa A., Baldwin S. A. (2012) Tellurite removal by a tellurium-tolerant halophilic bacterial strain, *Thermoactinomyces sp. QS-2006*. *Annals of Microbiology*, 62, 1031–1037.
4. An B., Steinwinder T.R., Zhao D. (2005) Selective removal of arsenate from drinking water using a polymeric ligand exchanger. *Water Research*, 39, 4993–5004.
5. Anirudhan T. S., Jalajamony S. (2010) Cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the extraction of arsenic(V) from aqueous media. *Journal of Environmental Management*, 91, 2201–2207.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Ayoob S., Gupta A. K. (2007) Sorptive response profile of an adsorbent in the defluoridation of drinking water. *Chemical Engineering Journal*, 133, 273–281.
10. 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.

11. Bednar A. J., Garbarino J. R., Burkhardt M. R., Ranville J. F., Wildeman T. R. (2004) Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis. *Water Research*, 38, 355–364.
12. 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.
13. Bikovens O. (2015) personīga informācija.
14. 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.
15. Biver M. (2011) Some kinetic aspects of the mobilization of antimony from natural sources. Ph. D. Thesis, Rupert Karls University, Heidelberg.
16. Bouroushian M. (2010) Tellurium. Electrochemistry of chalcogens. Electrochemistry of metal chalcogenides. *Monographs in Electrochemistry*. DOI: 10.1007/978-3-642-03967-6_2
17. Brown T. L., Lemay H.E. Jr., Bursten B. E., Murphy C. J. (2006) Chemistry the central science, Pearson Education, New York, USA, p. 959.
18. Burrows A., Holman J., Parsons A., Pilling G., Price G. (2009) Chemistry³: Introducing inorganic, organic, and physical chemistry. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, p. 1192.
19. 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
20. 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.
21. Chasteen T. G., Fuentes D. E., Tanteleán J. C., Vásquez C. C. (2009) Tellurite: history, oxidative stress, and molecular mechanisms of resistance. *FEMS Microbiological Reviews*, 33, 820–832.
22. 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.

23. 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. p. 256.
24. Chuang C. L., Fan M., Xu M., Brown R. C., Sung S., Saha B., Huang C. P. (2005) Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls. *Chemosphere*, 61, 478–483.
25. 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.
26. Čakste J. (1984) Fizikālā ķīmija. Sorbcija. – Rīga: P. Stučkas Latvijas Valsts universitāte, 84.
27. D'Ulivo (1997). Determination of selenium and tellurium in environmental samples. *Analyst*, 122 (117R–144R).
28. de Oliveira L. K., Melo C. A., Goveia D., Lobo F. A., Hernández M. A. A., Fraceto L. F., Rosa A. H. (2014) Adsorption/desorption of arsenic by tropical peat: influence of organic matter, iron and aluminium. *Environmental Technology*, DOI: 10.1080/09593330.2014.939999
29. DeMarco M. J., SenGupta A. K., Greenleaf J. E. (2003) Arsenic removal using polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Research*, 37, 164–176.
30. Demesmay C., Olle M. (1997) Application of microwave digestion to the preparation of sediment samples for arsenic speciation. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357, 1116–1121.
31. Dhar R. K., Zheng Y., Rubenstone J., van Green A. (2004) A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater. *Analytica Chimica Acta*, 526, 203–209.
32. Diemar G. A., Filella M., Leverett P., Williams P.A. (2009) Dispersion of antimony from oxidizing ore deposits. *Pure and Applied Chemistry*, 81 (9), 1547–1553.
33. 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.
34. Duker A. A., Carranza E. J. M., Hale M. (2005) Arsenic geochemistry and health. *Environment International*, 31, 631–641.

35. Dupont L., Jolly G., Aplincourt M. (2007) Arsenic adsorption on lignocellulosic substrate loaded with ferric ion. *Environmental Chemistry Letters*, 5, 125–129.
36. Ebrahimi R., Maleki A., Shahmoradi B., Daraei H., Mahvi A. H., Barati A. H., Eslami A. (2013) Elimination of arsenic contamination from water using chemically modified wheat straw. *Desalination and Water Treatment*, 51, 2306–2316.
37. 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.
38. Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Nechutny Z. (2007). Antimony availability in highly polluted soils and sediments – A comparison of single extractions. *Chemosphere*, 68, 455–463.
39. EXTOTOXNET, Extension Toxicology Network, Pesticide information profile. (1993) Cacodylic acid, 9/93, [tiešsaiste]. <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extotoxnet/24d-captan/cacodylic-acid-ext.html> [atsauce 12.02.2015.].
40. 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.
41. Fendorf S., Nico P. S., Kocar B. D., Masue Y. Tufano K. J. (2010) Arsenic chemistry in soils and sediments. Lawrence Berkeley National Laboratory. [tiešsaiste]. <http://escholarship.org/uc/item/9jt907xz> [atsauce 23.01.2015.].
42. Feng Q., Zhang Z., Chen Y., Liju L., Zhang Z., Chen C. (2013) Adsorption and desorption characteristics of arsenic in soils: kinetics, equilibrium, and effect of Fe(OH)₃ colloid, H₂SiO₃ colloid and phosphate. *Procedia Environmental Science*, 18, 26–36.
43. 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.
44. 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.

45. Fiol N., Villaescus I. (2009) Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environmental Chemistry Letters*, 7, 79–84.
46. Fomina M., Gadd G. M. (2014) Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3–14.
47. Fu Z., Wu F., Amarasiriwardena D., Mo C., Liu B., Zhu J., Deng Q., Liao H. (2010) Antimony, arsenic and mercury in the aquatic environment and fish in a large antimony mining area in Hunan, China. *Science of the Total Environment*, 408, 3403–3410.
48. George M. W. (2011) Selenium and tellurium. 2011 Minerals Yearbook. USGS Science for a Changing World, 1–10.
49. Georgiadis M., Cai Y., Solo-Gabriele H. M. (2006) Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments. *Environmental Pollution*, 141, 22–29.
50. Giasudin, 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.
51. Gómez M., Cámara C., Palacios M. A., López-González A. (1997) Anionic cartridge preconcentrators for inorganic arsenic, monomethylarsonate and dimethylarsinate determination by on-line HPLC-HG-AAS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357, 844–849
52. 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.
53. Hasany S. M., Chaudhary M. H. (1996) Sorption potential of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, 47 (4), 467–471.
54. 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.
55. 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.
56. Henke, K.R. (ed.) (2009) Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats, and Waste Treatment. Wiley, Wiltshire, p. 569.

57. 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.
58. Ho Y. S., McKay G. (1998) A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76B, 332–340.
59. Ho Y. S., McKay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
60. 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.
61. Horsfall M. Jr., Spiff A.I. (2005) Effects of temperature on the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Covoyam) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, 8 (2), 162–169.
62. Housecroft C. E., Constable E. C. (2002) Chemistry. An introduction to organic, inorganic and physical chemistry. 2nd edition. Pearson Education, 652-666.
63. Huang Z., Chen T., Lei M., Liu Y., Hu T. (2008) Difference of toxicity and accumulation of methylated and inorganic arsenic in arsenic-hyperaccumulating and-hypertolerant plants. *Environmental Science and Technology*, 42, 5106–5111.
64. Hudson-Edwards K. A., Houghton S. L., Osborn A. (2004) Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, 23 (10-11), 745–752.
65. Ivashkevich L. S., Kuz'min A. Y., Kochubei D. I., Krivetsov V. V., Shmakov A. N., Lyakhov A. S., Efimov V. V., Tyutuynnikov S. I., Ivashkevich O. A. (2008) Investigation of polycrystalline copper(II) chloride-1,5-dimethyltetrazole complex compound with X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2(4), 641–645.
66. Jain C. K., Ali J. (2000) Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*, 34 (17), 4304–4312.
67. Jansons E., Meija J. (2002) Kļūdas kvantitatīvajās noteikšanās. *Rasa ABC*; Rīga, 160.

68. Kang M., Kawasaki M., Tamada S., Kamei T., Magara Y. (2000) Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, 131, 293–298.
69. Kim M. J. (2001) Separation of inorganic arsenic species in groundwater using ion exchange method. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 67, 46–51.
70. Kinniburgh D. G. (1986) General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science and Technology*, 20, 895–904.
71. Kļaviņš M., Apsīte E. (1997) Sedimentary humic substances from lakes in Latvia. *Environment International*, 23 (6), 783–790.
72. 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.
73. Kuzmins A. (2008) Cietvielu struktūra. Latvijas Universitāte, Fizikas un matemātikas fakultāte, Fizikas nodaļa, Lekciju konspekts doktorantiem „Cietvielu struktūra”, Rīga, 1–21.
74. Kyle J. H., Breuer P. L., Bunney K. G., Pleysier 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.
75. Langner P., Mikutta C., Kretzschmar R. (2011) Arsenic sequestration by organic sulphur in peat. *Nature Geoscience*, DOI: 10.1038/NNGEO1329
76. Lazaridis N. K., Asouhidou D.D. (2003) Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcinated Mg-Al-CO₃ hydrocalcite. *Water Research*, 37, 2875–2882.
77. Lenntech. Water treatment solutions. (2015a) Antimony. [tiešsaiste]. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/sb.htm> [atsauce 10.02.2015.].
78. Lenntech. Water treatment solutions. (2015a) Arsenic. [tiešsaiste]. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/as.htm> [atsauce 10.02.2015.].
79. Lenntech. Water treatment solutions. (2015a) Tellurium. [tiešsaiste]. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/te.htm> [atsauce 10.02.2015.].

80. 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
81. 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.
82. Liepa I. (1974) Īsa biometrijas terminu vārdnīca. Biometrija, Zvaigzne.
83. 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.
84. Maji S. K., Pal A., Pal T., Adak A. (2007) Adsorption thermodynamics of arsenic on laterite soil. *Journal of Surface Science and Technology*, 22 (3-4), 161–176.
85. Mamindy-Pajany Y., Hurel C., Marmier N., Roméo M. (2011) Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, 281, 93–99.
86. Martinez-Llado X., de Pablo J., Gimenez J., Ayora C., Marti V., Rovira M. (2008) Sorption of antimony(V) onto synthetic goethite in carbonate medium. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26, 289–300.
87. Mason S. E., Trainor T. P., Goffinet C. J. (2012) DFT study of Sb(III) and Sb(V) adsorption and heterogeneous oxidation on hydrated oxide surfaces. *Computational and Theoretical Chemistry*, 987, 103–114.
88. 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
89. Mertens J. (2011) Al nanoclusters in coagulants and granulates: application in arsenic removal from water. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, DOI 10.1007/s11157-011-9239-6.
90. Mineral Information Institute. The Encyclopedia of Earth. (2008a) Antimony. [tiešsaiste]. <http://www.eoearth.org/article/Antimony> [atsauce 12.02.2015.].
91. Mineral Information Institute. The Encyclopedia of Earth. (2008b) Tellurium. [tiešsaiste]. <http://www.eoearth.org/article/Tellurium> [atsauce 12.02.2015.].

92. Mineral Information Institute. The Encyclopedia of Earth. (2011) Arsenic. [tiešsaiste]. <http://www.eoearth.org/article/Arsenic> [atsauce 12.02.2015.].
93. Mohan D., Pittman A.U. Jr. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1–53.
94. 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.
95. 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.
96. Newville M. (2004) Fundamentals of XAFS. Consortium for Advanced Radiation Sources University of Chicago, Chicago, 1–43.
97. Niedzielski P., Siepak M. (2003) Analytical methods for determining arsenic, antimony and selenium in environmental samples. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12 (6), 653–667.
98. O’ Day P.A. (2006) Chemistry and mineralogy of arsenic. *Elements*, 2, 77-83.
99. Ogra Y., Okubo E., Takahira M. (2010) Distinct uptake of tellurate from selenate in a selenium accumulator, Indian mustard (*Brassica juncea*). *Metallomics*, 2, 328–333.
100. Pandurangappa M., Kumar K. S. (2012) Trace level arsenic quantification through methyl red bromination. *American Journal of Analytical Chemistry*, 3, 455–461.
101. Parga J.R., Vazquez V., Moreno H. (2009) Thermodynamic studies of the arsenic adsorption on iron species generated by electrocoagulation. *Journal of Metallurgy*, 2009, 1–9.
102. 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.
103. 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.

104. 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.
105. Pfeifer H.R., Gueye-Girardet A., Reymond D., Schlegel C., Temgoua E., Hesterberg D.L., Chou J.W. (2004) Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, Southern Switzerland: field evidence for repeated sorption – desorption and oxidation – reduction processes. *Geoderma*, 122, 205–234.
106. Pilarski J., Waller P., Pickering W. (1995) Sorption of antimony species by humic acid. *Water, Air and Soil Pollution*, 84, 51–59.
107. 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
108. Plazinski W., Dziuba J., Rudzinski W. (2013) Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption*, 19, 1055–1064.
109. Pokhrel, D., Viraraghavan, T. (2006) Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Research*, 40, 549–552.
110. Rakshit S., Sarkar D., Punamiya P., Datta R. (2011) Antimony sorption at gibbsite–water interface. *Chemosphere*, 84, 480–483.
111. Ramesh A., Lee D.J., Wong J.W.C. (2005) Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 588–592.
112. Rauhvargers A. (1996) *Vispārīgā ķīmija*. Rīga, „Zinātne”, 383.
113. Rawat A. (2000) Removal of arsenic oxy-anions using lanthanum oxide. MSc. thesis, Reno: University of Nevada, 67.
114. 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.

115. Saha P., Chowdhury S. (2011) Insight into adsorption thermodynamics. *Thermodynamics*. (Ed.) M. Tadashi, 349–364.
116. Sanjay H. G., Srivastava K. C., Walia D. S. (2000) Adsorbent, US Patent No 6,143,692.
117. Sari A., Citak D., Tuzen M. (2010) Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from a aqueous solution using low-cost natural diatomite. *Chemical Engineering Journal*, 162, 521–527.
118. 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.
119. Schweitzer G. K., Pesterfield L. L. (2010) The aqueous chemistry of the elements. Oxford University Press, p. 434.
120. 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.
121. 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.
122. 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.
123. 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.
124. Staniszewski B., Freimann P. (2008) A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta*, Part B 63, 1333–1337.
125. 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.
126. Sun H. (Ed.) (2011) Biological chemistry of arsenic, antimony and bismuth. Ltd John Wiley and Sons, Singapore, p. 383

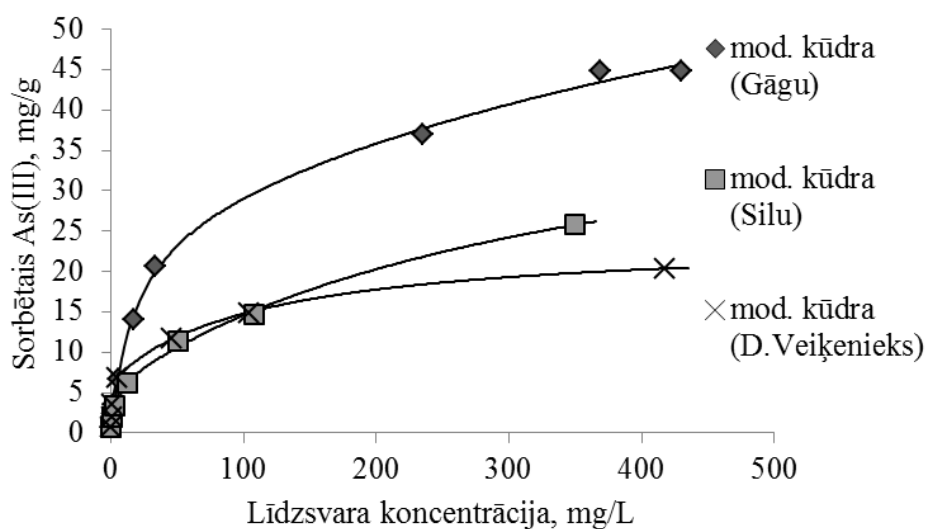
127. Suteu D., Malutah T. (2013) Industrial cellulignin wastes as adsorbent for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *BioResources*, 8(1), 427–446.
128. Šīre J. (2010) Composition and properties of humic acids in raised bog peat. Thesis for doctor's degree in environmental science, Rīga: Latvijas Universitāte, 138.
129. Taylor A. (1996) Biochemistry of tellurium. *Biological Trace Element Research*, 55, 231–239.
130. Thanabalasingam P., Pickering W.P. (1990) Specific sorption of antimony(III) by the hydrous oxides of Mn, Fe and Al. *Water, Air and Soil Pollution*, 49, 175–180.
131. Uluzlu O. D., Sari A., Tuzen M. (2010) Biosorption of antimony from aqueous solution by lichen (*Physcia tribacia*). *Chemical Engineering Journal*, 163, 382–388.
132. Vatutsina O. M., Soldatov V. S., Sokolova V. I., Johann J., Bissen M., Weissenbacher A. (2007) A new hybrid (polymer/inorganic) fibrous sorbent for arsenic removal from drinking water. *Reactive and Functional Polymers*, 67, 184–201.
133. Vaughan D. J. (2006) Arsenic. *Elements*, 2, 71–75.
134. 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.
135. WebElements. (2015a) Antimony – the essentials. [tiešsaiste]. <http://www.webelements.com/antimony/> [atsauce 10.02.2015.].
136. WebElements. (2015b) Arsenic – the essentials. [tiešsaiste]. <http://www.webelements.com/arsenic/index.html> [atsauce 10.02.2015.].
137. WebElements. (2015c) Tellurium – the essentials. [tiešsaiste]. <http://www.webelements.com/tellurium/> [atsauce 10.02.2015.].
138. Wei Y., Zheng Y., Chen J.P. (2011) Enhanced adsorption of arsenate onto a natural polymer-based sorbent by surface atom transfer radical polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, 234–239.

139. 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.
140. Wolfe-Simon F., Switzer Blum J., Kulp T.R., Gordon G.W., Hoefft S.E., Pett-Ridge J., Stolz J.F., Webb S.M., Weber P.K., Dawies P.C.W., Anbar A.D., Oremland R.S. (2011) A bacterium that can grow by using arsenic instead of phosphorus. *Science Express*, 332 (6034), 1163–1166.
141. Wu X., Song J., Li X. (2014) Occurrence and distribution of dissolved tellurium in Changjiang River estuary. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 32 (2), 444–454.
142. Wu Z., He M., Guo X., Zhou R. (2010) Removal of antimony(III) and antimony(V) from drinking water by ferric chloride coagulation: Competing ion effect and the mechanism analysis. *Separation and Purification Technology*, 76, 184–190.
143. 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 Science*, 60, 715–722.
144. 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.
145. 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.
146. Xu W., Wang H., Liu R., Zhao X., Qu J. (2011) The mechanism of antimony(III) removal and its reactions on the surfaces of Fe-Mn binary oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 320–326.
147. Yadav N. N., Maheswaran S., Shutthanandan V., Thevuthasan S., Hart T. R., Ngo H. H., Vigneswaran S. (2006) Comparison of analytical techniques for analysis of arsenic adsorbed on carbon. *Water Quality Research Journal of Canada*, 41 (2), 185–189.
148. Yalcin S., Le X.C. (2001) Speciation of arsenic using solid phase extraction cartridges. *Journal of Environmental Monitoring*, 3, 81–85.
149. Yu C., Cai Q., Guo Z., Yang Z., Khoo S. B. (2003) Speciation analysis of tellurium by solid-phase extraction in the presence of ammonium

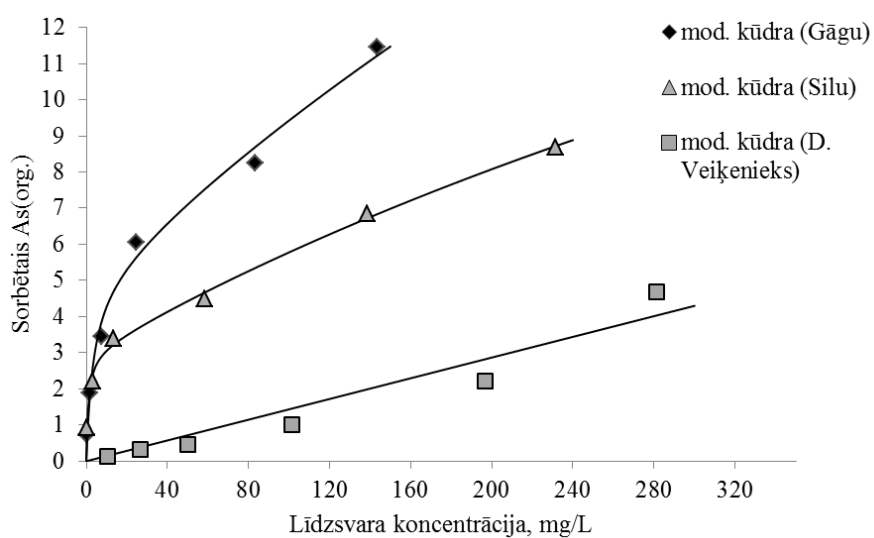
- pyrrolidine dithiocarbamate and inductively coupled mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376, 236–242.
150. Zannoni D., Borsetti F., Harrison J. J., Turner R. J. (2008) The bacterial response to the chalcogene metalloids Se and Te. *Advances in Microbial Physiology*, 53, 1–72.
151. Zhang F., Itoh H. (2005) Iron oxide – loaded slag for arsenic removal from aqueous system. *Chemosphere*, 60, 319–325.
152. Zhang G., Liu H., Liu R., Qu J. (2009) Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 820–825.
153. 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.
154. Zhang, Y., Yang, M., Huang, X. (2003) Arsenic (V) removal with Ce(IV) doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere*, 51, 945–952.

PIELIKUMI

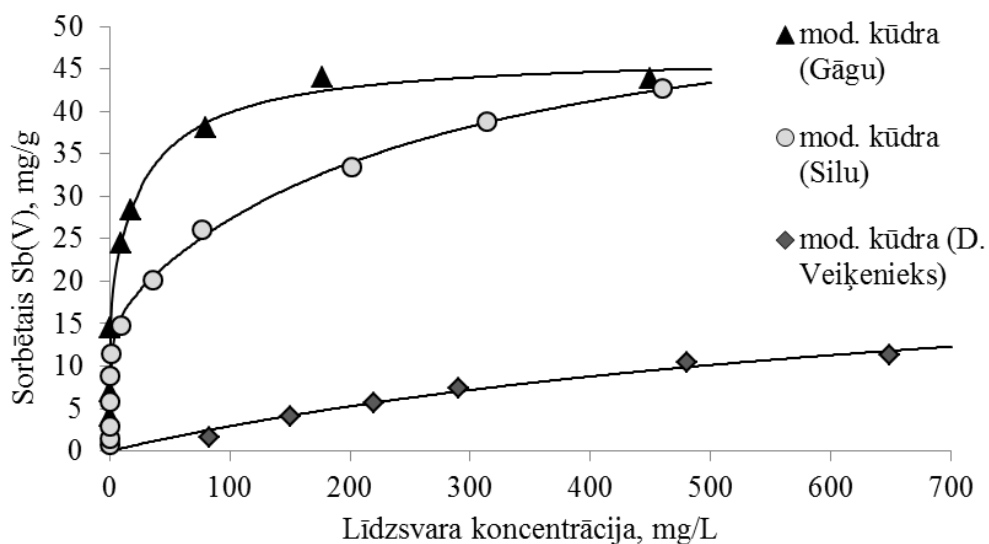
1. PIELIKUMS



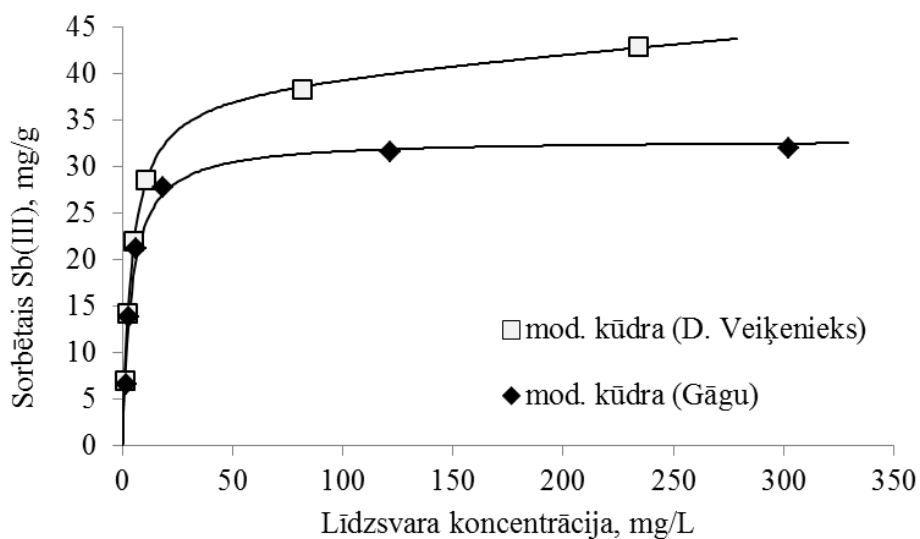
1. att. As(III) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētas kūdras sorbentiem, As(III) sākuma koncentrācija 10–1000 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā



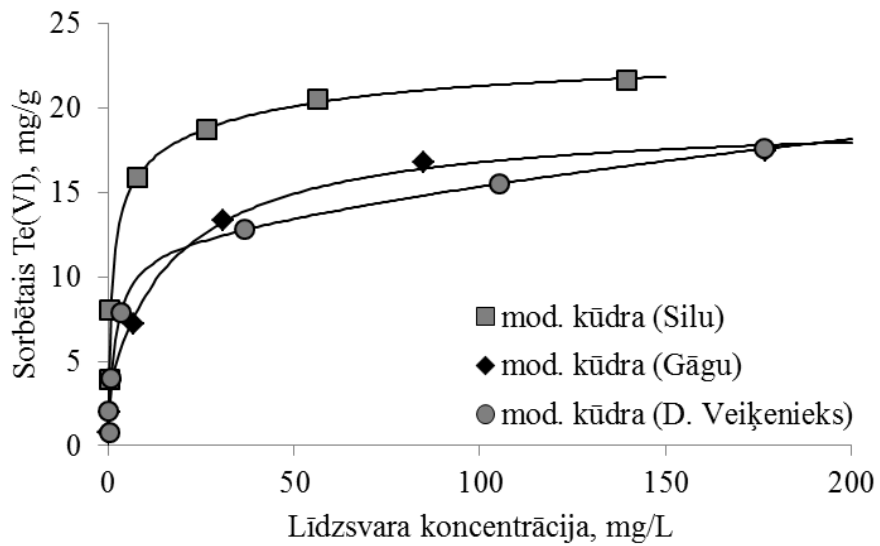
2. att. As(org.) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētas kūdras sorbentiem, As(org.) sākuma koncentrācija 10–300 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā



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

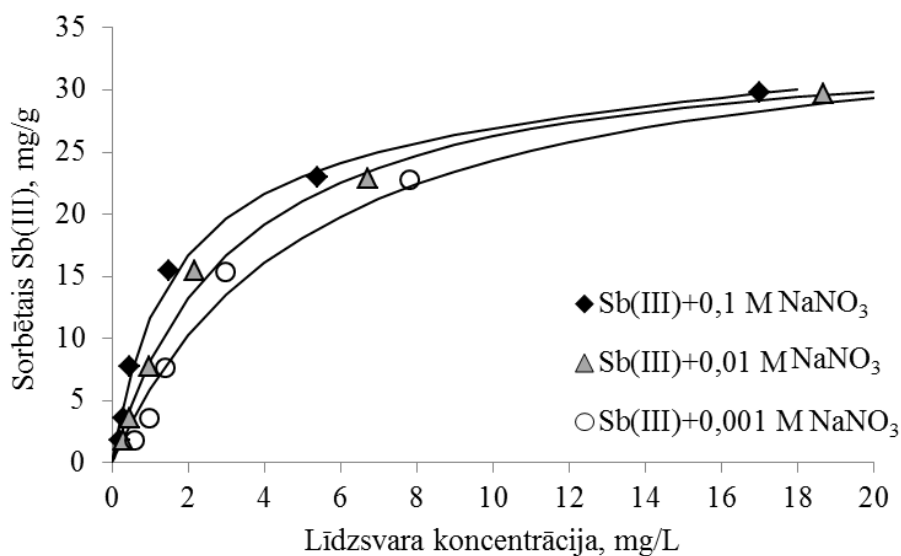


4. att. Sb(III) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētas kūdras sorbentiem, Sb(III) sākuma koncentrācija 10–800 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

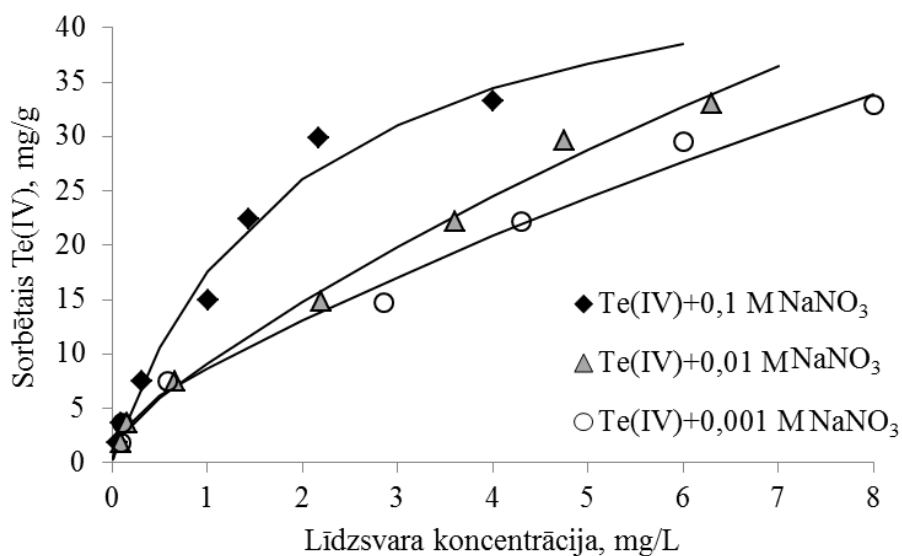


5. att. Te(VI) sorbcijas salīdzinājums Fe-modificētas kūdras sorbentiem, Te(VI) sākuma koncentrācija 10–400 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā

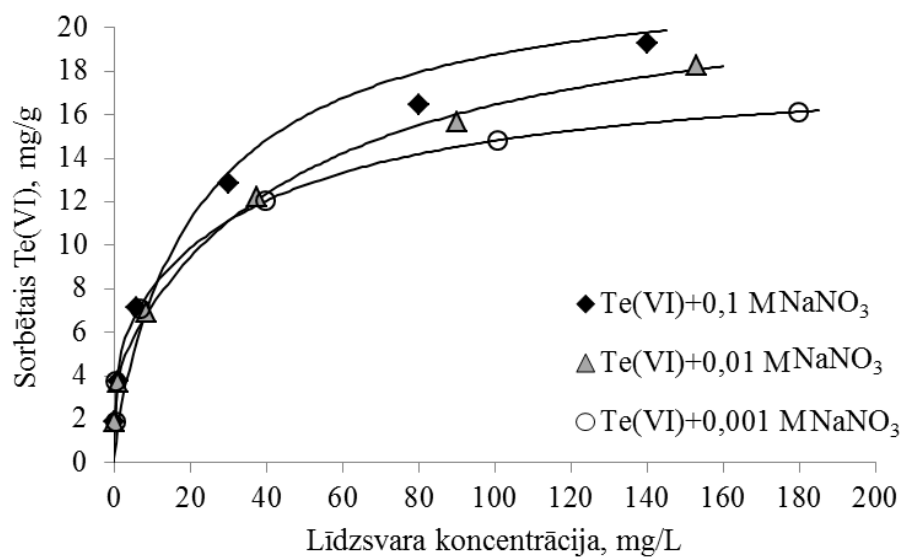
2. PIELIKUMS



1. att. Sb(III) sorbcija atkarībā no šķīduma jonu spēka, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), Sb(III) sākuma koncentrācija 10-400 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā



2. att. Te(IV) sorbcija atkarībā no šķīduma jonu spēka, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), Te(IV) sākuma koncentrācija 10-400 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā



3. att. Te(VI) sorbcija atkarībā no šķīduma jonu spēka, sorbents – Fe-modificēta kūdra (Gāgu), Te(VI) sākuma koncentrācija 10-400 mg/L, sorbcijas procesa ilgums 24 h, istabas temperatūrā