

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Studium vlivu vybraných kationtů na stabilitu sloučenin železa
ve vyšších oxidačních stavech

Bakalářská práce

Autor:

Anna Rajmonová

Studijní obor:

Aplikovaná chemie

Vedoucí bakalářské práce:

doc. RNDr. Robert Pucek, Ph.D.

Olomouc 2015

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Anna Rajmonová
Název práce:	Studium vlivu vybraných kationtů na stabilitu sloučenin železa ve vyšších oxidačních stavech
Typ práce:	bakalářská
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.
Rok obhajoby:	2015
Abstrakt:	Cílem této práce bylo studium vlivu vybraných kationtů (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ a Cd^{2+}) na stabilitu sloučenin železa ve vyšším oxidačním stavu. Vzorky byly připravovány na pevné fázi smícháním solí příslušných kationtů a materiálu od firmy LAC s.r.o, který obsahoval železo v oxidačním stavu V, ve formě 71,5 % K_3FeO_4 . Reakce probíhala v homogenizátoru umístěném v glove boxu za pokojové teploty. U vzorků byla následně zkoumána stabilita připravených vzorků ve vodném prostředí. Oxidační stavy atomů železa byly stanoveny Mössbauerovou spektroskopií.
Klíčová slova:	Ferráty (železany), stabilita, kinetika rozkladu
Počet stran:	43
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification

Author's first name and surname:	Anna Rajmonová
Title:	Influence of selected cations on the stability of iron compounds in higher oxidation states
Type of thesis:	bachleor
Department:	Department of Physical Chemistry
Supervisor:	doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.
The year of presentation:	2015
Abstract:	The aim of this study was to investigate the effect of selected cations (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Ag^{+} and Cd^{2+}) on the stability of iron compounds in higher oxidation state. Samples were prepared on solid phase by mixing salts of selected cations and material from LAC s.r.o, which contained iron in the oxidation state V in the form of 71.5 % K_3FeO_4. Reaction was carried out in a homogenizer placed in the glove box at room temperature. Afterwards there were studied stability of the samples in the aqueous medium. Oxidation states of iron atoms were determined by Mössbauer spectroscopy.
Keywords:	Ferrate, stability, decomposition kinetics
Number of pages:	43
Language:	czech

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. RNDr. Roberta Prucka, Ph.D. s použitím uvedené literatury. Práce byla vypracována na Katedře fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne.....

.....

Anna Rajmonová

PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji především svému vedoucímu bakalářské práce, panu doc. RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za odborné vedení, věnovaný čas, cenné rady a připomínky.

Dále bych ráda poděkovala Mgr. Janu Kolaříkovi za pomoc při vyhodnocování výsledků, trpělivost a další cenné rady. A Mgr. Petru Novákovi za měření a vyhodnocení Mössbauerových spekter.

V neposlední řadě děkuji také paní laborantce Karle Slavičkové za ochotu. Velký dík si zaslouží i všichni, kteří mě při mém studiu a psaní bakalářské práce podporovali.

OBSAH

ÚVOD.....	7
1. Sloučeniny železa ve vyšších oxidačních stavech	8
1.1. Železičitany	9
1.1. Železičnany	11
1.2. Železany	11
2. Příprava sloučenin železa ve vyšším oxidačním stavu	13
2.1. Suchá oxidace železa za vysokých teplot.....	13
2.2. Elektrochemická metoda	13
2.3. Vlhká oxidace Fe(III) oxidačními činidly	14
3. APLIKACE.....	16
3.1. Desinfekce vody.....	16
3.2. Organické polutanty	17
3.3. Anorganické polutanty	19
3.4. Odpadní vody	20
3.5. Baterie	21
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
4.1. Použité chemikálie a vybavení	22
4.1.1. Chemikálie.....	22
4.1.2. Přístroje.....	23
4.2. Pracovní postup.....	23
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	25
5.1. Stabilita vzorků z homogenizátoru.....	25
5.2. Stabilita vzorků po smíchání roztoků.....	33
5.3. Mössbauerova spektroskopie	36
6. ZÁVĚR	39
7. SUMMARY	40
POUŽITÁ LITERATURA	41

ÚVOD

V současné době se lidstvo potýká s velkým množstvím vyprodukovaných odpadů, které se dostávají do životního prostředí a následně vody. Běžně používané metody nejsou příliš účinné v případě nižších koncentrací (1 – 100 mg/l) znečišťujících látek. Proto se aktuálně hledají nové účinnější materiály pro čištění vod [1].

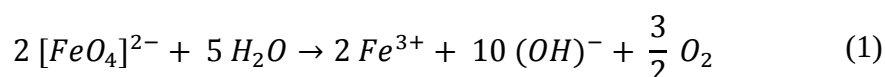
Ferráty (železičitany, železičnany a železany) jsou ve vodném prostředí velmi nestabilní sloučeniny. Využívají se převážně v čištění odpadních a průmyslových vod. Dobrých výsledků dosahují především při odstraňování anorganických, ale také organických polutantů a desinfekce. Reakce s železany je většinou velmi citlivá na hodnotu pH roztoku, je dobré ji proto vždy optimalizovat. Některé studie dokazují, že železany dokáží z vod odstranit i velmi perzistentní farmakologické látky a antibiotika, se kterými si v současné době čističky odpadních vod neumí úplně poradit [2]. Vzhledem k jejich pozoruhodným vlastnostem, působit jako silné oxidační a desinfekční činidlo a zároveň to, že produkty jejich rozkladu jsou životnímu prostředí neškodné látky, fungující navíc jako koagulant, je poslední dobou snaha tyto látky stabilizovat a tím zjednodušit jejich distribuci k uživatelům a prodloužit jejich účinek ve vodách. Tvorba pro životní prostředí neškodných látek je využívána také pro výrobu tzv. „super-iron“ baterií, které využívají katodu vyrobenou ze železanu draselného nebo barnatého [3]. Vzhledem k poměrně vysoké ceně těchto materiálů, je snaha zlevnit výrobu a zjednodušit jejich distribuci k uživatelům. Analytické metody vhodné pro charakterizaci sloučenin železa ve vyšším oxidačním stavu jsou např. cyklická voltametrie, potenciometrie, volumetrie (sloučeniny Cr(III)), FTIR, UV-Vis či Mössbauerova spektroskopie, kolorimetrie a mnohé další [4].

Cílem této bakalářské práce je studium vlivu s vybraných kationtů (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ag^{+} a Cd^{2+}) na stabilitu sloučenin železa ve vyšším oxidačním stavu. Ferráty byly připravovány na pevné fázi za pokojové teploty bez přístupu kyslíku (v glove boxu). Jako výchozí látky byly použity soli výše uvedených kationtů. Zdrojem ferrátového aniontu byl materiál od firmy LAC s.r.o, který obsahuje železo v oxidačním stavu V, ve formě 71,5 % K_3FeO_4 . Látky byly homogenizovány po dobu 1 hodiny, při 6000 otáčkách. U odebraných vzorků se poté sledovala stabilita pomocí kinetiky rozkladu UV-Vis spektrofotometrie.

TEORETICKÁ ČÁST

1. Sloučeniny železa ve vyšších oxidačních stavech

Sloučeniny železa v neobvykle vysokém oxidačním stavu, jsou sloučeniny s oxidačním číslem IV, V a VI. Podle českého názvosloví tedy železičitany, železičnany a železany. V zahraniční literatuře se s nimi můžeme setkat pod pojmem „ferráty“. Železo nabízí širokou škálu oxidačních stavů (0, I, II, III, IV, V a VI) a polymorfních forem, jejichž příkladem mohou být Fe_2O_3 či $\text{FeO}(\text{OH})$. Sloučeniny železa mají rozmanité aplikace v odvětvích nanotechnologií, medicíny, biokatalýzy, ale i energetickém průmyslu nebo chemii životního prostředí. Obvyklými oxidačními stavy pro železo jsou oxidační stavy II a III. Železo je nejrozšířenějším těžkým kovem na Zemi a v zemské kůře se vyskytuje výhradně ve formě sloučenin [5]. Železo nepochybně také patří mezi prvky esenciální pro lidský život, asi nejznámějším příkladem je atom železa navázaný na porfyrin, sloužící k přenosu kyslíku červenými krvinkami. Anion $[\text{FeO}_4]^{2-}$ má tetraedrickou strukturu a v protonizované formě má velmi silné oxidační účinky. Je schopen například oxidovat NH_3 na N_2 již za pokojové teploty. Je silnějším oxidantem než známý manganistanový anion $[\text{MnO}_4]^{2-}$ nebo další oxidační činidla jako H_2O_2 , Cl_2 či O_3 . Hodnota jeho redoxního potenciálu, ve srovnání s běžnými desinfekčními a oxidačními činidly používaných v čištění znečištěných vod, je prozatím nejvyšší, jak ukazuje *Tab. 1*. V roztoku jsou železany zbarveny červenofialově. V kyselých a neutrálních roztocích jsou tyto sloučeniny velmi nestabilní a okamžitě se začínají redukovat na Fe^{3+} za vývoje kyslíku dle rovnice 1:



Ferráty jsou nejstabilnější při hodnotách pH v rozmezí 9,2 – 10, poté při dalším zvyšování pH stabilita klesá [6]. Nejznámější a na vzduchu nejstabilnější sloučeniny železa ve vyšším oxidačním stavu jsou sloučeniny s draslíkem (K_3FeO_4 a K_2FeO_4), jejich krystaly jsou tmavě fialové až černé barvy, ve vodě dobře rozpustné. Železan draselný je nerozpustný v běžně používaných organických rozpouštědlech. Může být suspendován v etheru, chloroformu, benzenu a jiných rozpouštědél bez rychlého rozkladu, použit může být i ethanol, za předpokladu, že neobsahuje více než 20 % vody [7].

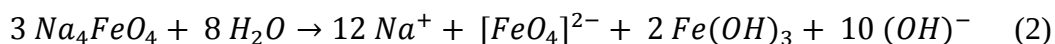
Tab. 1: Srovnání redoxních potenciálů [8]:

Desinfekční/oxidační činidlo	Reakce	E ⁰ [V]
Chlor	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,358
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	0,841
Chlornan	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Oxid chloričitý	$\text{ClO}_2(\text{aq}) + \text{e}^- \leftrightarrow \text{ClO}_2^-$	0,954
Chloristan	$\text{ClO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cl}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,389
Ozon	$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076
Peroxid vodíku	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,776
Rozpuštěný kyslík	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,229
Manganistan	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,679
	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,507
Ferrát (VI)	$\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	2,20
	$\text{FeO}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5 \text{OH}^-$	0,72

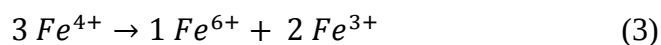
1.1. Železičitany

Existenci železičnanů, konkrétně železičnanu sodného, odhalil již v roce 1956 Sholder a kol. Dosud nejznámějšími a nejprozkoumanějšími jsou Na_2FeO_3 a Na_4FeO_4 . Tyto sloučeniny jsou velmi reaktivní a nestálé. Jsou velmi hygroskopické a reagují i se vzdušnou vlhkostí, a proto je s nimi velmi těžké pracovat i manipulovat. V suchém stavu je Na_4FeO_4 černý prášek, ve vodě dobře rozpustný. Roztok má charakteristicky fialovou barvu, poukazující na přítomnost aniontu $[\text{FeO}_4]^{2-}$.

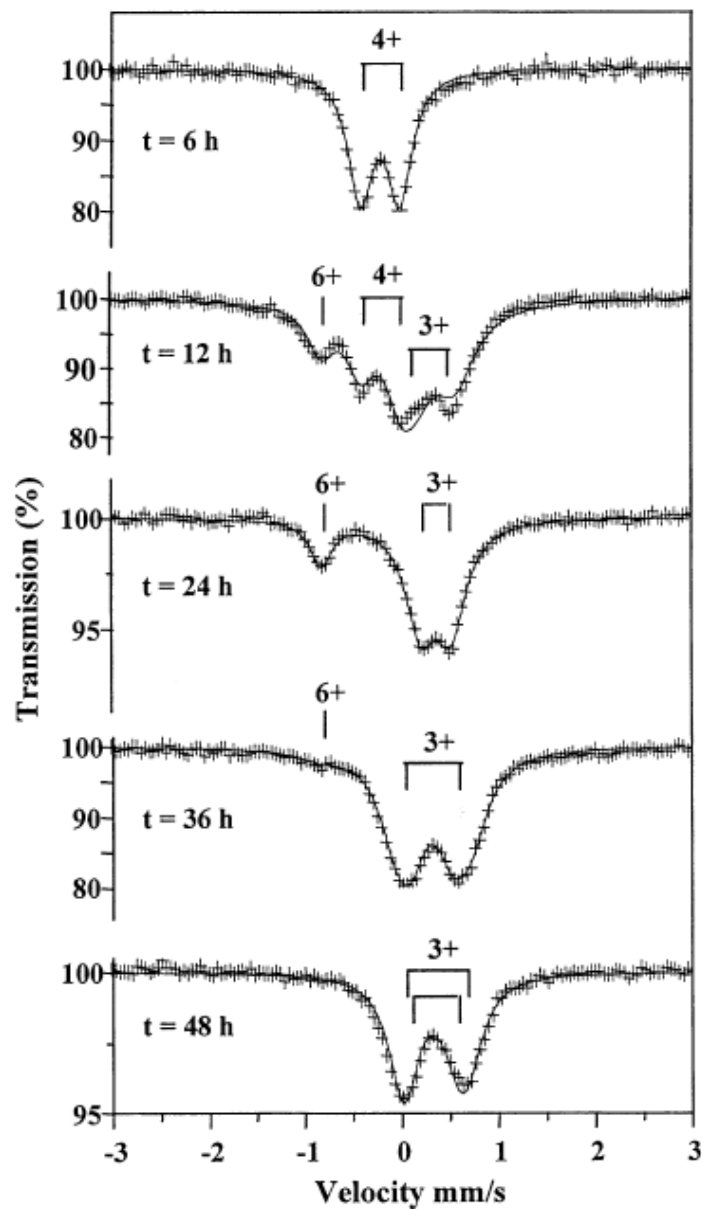
Železičitany se v roztoku rozkládají na Fe^{6+} a Fe^{3+} , dle disproportionační rovnice 2.



Rozklad byl sledován pomocí Mössbauerovi spektroskopie. Vzorek byl vložen do spektrometru a data byla odečítána po 6, 12, 24, 36 a 48 hodinách. Po 6 hodinách analýzy byl ještě pozorován pouze oxidační stav železa IV. Po 12 hodinách analýzy byly pozorovány již 3 oxidační stavy železa, a to III, IV a VI. Vzorek se tedy rozkládá dle rovnice 3.



Po 24 hodinách analýzy byly pozorovány již jen oxidační stavy III a VI, železo v oxidačním stavu VI se nadále redukuje na železo v oxidačním stavu III, po 48 hodinách analýzy byl již pozorovaný pouze oxidační stav III, konkrétně amorfní sloučeniny $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{FeO}(\text{OH})$ viz Obrázek 1 [9].

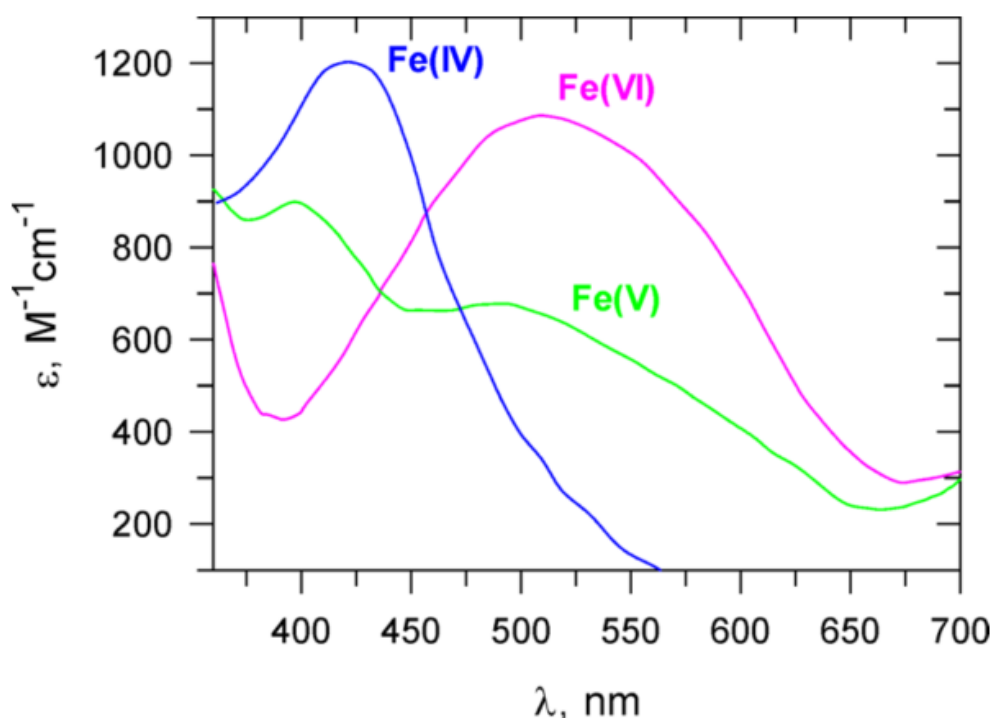


Obrázek 1: Mössbauerovo spektrum Na_4FeO_4 , měřené při teplotě 295 K. Spektra byla zaznamenávána po 6, 12, 24, 36, 48 hodinách [9].

1.2. Železičnany

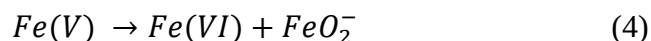
Železičnany (FeO_4^{3-}) mají stejně jako železany (FeO_4^{2-}) silné oxidační účinky a rozkládají se na netoxický produkt Fe(III) , což z nich dělá vhodné kandidáty pro čištění a desinfekci odpadních vod. Železičnany jsou méně reaktivní než železičitany, avšak jsou reaktivnější než železany, proto reagují s polutanty mnohem rychleji než železany [10].

Obrázek 2 ukazuje UV-Vis spektra železičitanů, železičnanů a železanů. Porovnat zde můžeme rozdílnou hodnotu molárního absorpčního koeficientu ϵ [11].



Obrázek 1: Srovnání UV-Vis spekter. Spektra železičitanů, železičnanů a železanů v roztoku NaOH ($c = 1 \text{ mol/dm}^3$). Převzato z [11].

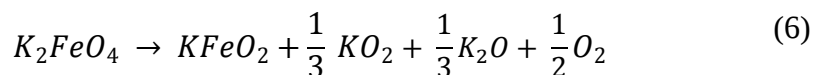
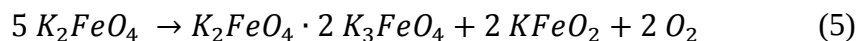
Disproporcionační reakce rozkladu železanu probíhá dle rovnice 4.



1.3. Železany

Krystaly železanu draselného jsou stabilní, pokud jsou chráněny před přístupem kyslíku a vzdušné vlhkosti. Ideálním médiem pro skladování je tedy vakuový exikátor. Pokud

jsou krystaly vystaveny teplotám vyšším než 250 °C, rozkládají se za vzniku kyslíku na světle zelený $KFeO_2$ nebo dochází k rozkladu na směs K_2FeO_4 a K_3FeO_4 tmavé barvy v molárním poměru 1 : 2, i v tomto případě se uvolňuje kyslík a vzniká $KFeO_2$. Zmíněné rozklady jsou shrnuty v *reakcích 5 a 6* [12, 13].



Samovolný rozklad železanů ve vodném prostředí je popsán v rovnici 1. Tento rozklad je ovlivněn několika faktory, a to počáteční koncentrací ferrátu, teplotě, koexistujícími ionty a pH v roztoku. Stabilita v roztoku klesá s klesající počáteční koncentrací železanu a naopak roste s klesající teplotou (při 4 °C zůstal po 1 hodině téměř nezměněn). Ukázalo se, že železany jsou nejstabilnější při pH v rozmezí 9,2 – 10. Ve vodném prostředí jsou přítomny v různých formách, závislých na pH, jak je možno vidět na *rovnících 7-9*.



Z hodnot pK_a vyplývá, že v alkalickém prostředí je dominantní formou FeO_4^{2-} a v mírně kyselém prostředí forma $HFeO_4^-$. Vysvětluje to nestabilitu protonizovaných forem v kyselém prostředí [14].

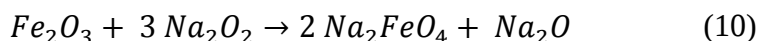
2. Příprava sloučenin železa ve vyšším oxidačním stavu

2.1. Suchá oxidace železa za vysokých teplot

Z počátku byly ferráty připravovány zahříváním železných pilin s dusičnanem draselným nebo zahříváním směsí z oxidů železa, hydroxidů a dusičnanů v plameni.

Později se začaly železany vyrábět za různých teplot ze směsí obsahující Fe_2O_3 , XOH , X_2O_2 a O_2 ($\text{X} = \text{Na}, \text{K}$). Výtěžky závisí na molárním poměru výchozích látek a teplotních podmínkách. Celý proces probíhá v suchém glove boxu (obsahující P_2O_5 jako sušidlo) a používá jako výchozí látku velmi čistý (99,9 %) Fe_2O_3 . Oxid železitý je nejprve zbaven veškeré vody v proudu kyslíku o teplotě 150 – 200 °C. Suchý oxid je poté smíchán s peroxidem alkalického kovu a umístěn do stříbrného tavného kelímku. Nejvyšších výtěžků ve formě Na_4FeO_5 je dosaženo při použití molárního poměru $\text{Na} : \text{Fe} = 4 : 1$ a vystavení směsi teplotě 370 °C po více než 12 hodin.

Podobně jsou železany vyráběny i z galvanických zbytků, pocházejících z oceláren v Turecku, které obsahují FeSO_4 . Zbytky jsou smíchány s oxidem železitým v muflové peci při 800 °C. Následně se směs zchladí a přidá se pevný Na_2O_2 . Po přidavku je směs opět pozvolna zahřívána po dobu několika minut a poté opět zchlazena. Průběh této reakce je následující (10) [15].



Železan draselný je připravován reakcí se superoxidem draselným a oxidy železa za zvýšené teploty pohybující se okolo 200 °C po dobu cca 10 hodin [3, 8].

2.2. Elektrochemická metoda

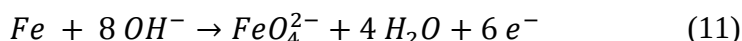
Elektrochemická metoda má výhodu v tom, že je jednoduchá, bezpečná a považuje se za nejúčinnější z metod přípravy. Také chemikálie používané v elektrochemické metodě nejsou tak finančně nákladné.

Železany mohou být připravovány buď pomocí rozpouštění železné anody (např. litinová, z nerezové oceli) v silně alkalickém roztoku, nebo rozpouštěním inertní elektrody (např. platinové) v roztoku obsahujícím Fe(III) ionty. První jmenovaný proces využívá

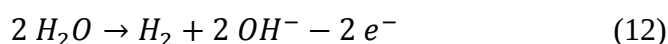
železnou anodu z elektrolytického článku obsahující velmi silné zásadité médium, které dodává do systému dostatečný proud k přeměně železa na oxidační stav VI. Reakce může podléhat různým mechanismům a některé mohou vést k pasivaci elektrody, která zabraňuje dalšímu vzniku železanů.

Základní princip přípravy železanů elektrochemickou metodou shrnují rovnice 11-14.

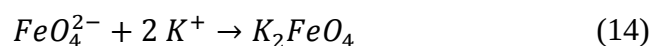
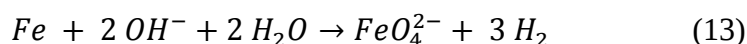
Reakce na anodě:



Reakce na katodě:



Celková reakce:



K přípravě železičnanů je nutná přítomnost Fe(III) i Fe(VI) iontů a účinnost syntézy závisí na odporu vrstvy oxo-hydroxidů tvořících se na povrchu katody.

Řada dřívějších studií ukázala, že proudová hustota, složení anody, typ, koncentrace elektrolytu a teplota roztoku ovlivňují výtěžnost metody. Díky těmto studiím byla metoda vylepšena vodivými diamantovými katodami a ultrazvukem. Vstupní surovinou je goethit (oxo-hydroxid železitý FeO(OH)), jelikož elektrolyza suspenze goethitu vede k vyšším koncentracím železanů [8, 14, 17, 18].

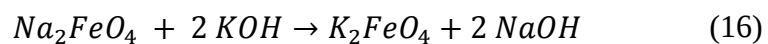
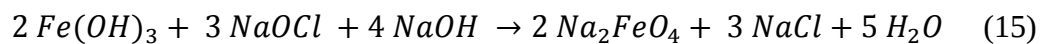
2.3. Vlhká oxidace Fe(III) oxidačními činidly

Oxidačními činidly při oxidaci železitých solí (nejčastěji hydroxidu či síranu) jsou většinou chlornany s poměrně vysokou koncentrací (až 12%).

Přidáním většího množství pevného hydroxidu draselného do rekční směsi můžeme získat pevný produkt železanu draselného. Pokud není přidán nadbytek pevného hydroxidu, tato metoda vede k tvorbě velmi nestabilních, rozkládajících se ferrátů v roztoku. Rozklad je velmi citlivý na teplotu a přítomnost nečistot. Pevné produkty vzniklé přidáním většího množství pevného hydroxidu nejsou příliš čisté a většinou jsou znečištěny KCl a KClO₃.

Po opětovném promytí organickými rozpouštědly (např. suchý methanol) však lze získat poměrně čistý produkt.

Příkladem vlhké oxidace jsou rovnice 15 a 16:



Výtěžnost těchto reakcí činí pouze 10 – 15 %. Poté následuje několik kroků zahrnujících především promývání organickými rozpouštědly a rekrystalizaci [10].

3. APLIKACE

Jakmile se železo redukuje z Fe^{6+} na Fe^{3+} , má nejen oxidační a desinfekční vlastnosti, ale zároveň plní funkci koagulantu. Vzhledem k těmto unikátním schopnostem je účinnou alternativou pro dosavadní čištění znečištěných vod [19].

3.1. Desinfekce vody

Nejběžnějšími, nejznámějšími a nejlevnějšími používanými chemickými látkami k desinfekci vody byly bezpochyby sloučeniny chloru (chlor, chlornany, chloristany). Po zjištění, že produkty takto čištěných vod mohou mít negativní vliv na zdraví člověka (např. chlor a jeho trihalomethany), začalo se od nich upouštět a hledala se nová alternativní desinfekční činidla. Nicméně i tyto alternativní desinfikanty (ozon, brom, jod, atd.) tvoří pro člověka a vodní živočichy potenciálně toxické produkty. Ukázalo se, že ferráty mohou být ideální alternativou pro desinfekci vod, vzhledem k jejich velkému redoxnímu potenciálu, jak ukazuje *Tab. 1* a zároveň k tvorbě pro životní prostředí neškodnému produktu $\text{Fe}(\text{OH})_3$, který navíc slouží jako koagulant, tedy srážedlo, které shlukuje částice pevných látek [20].

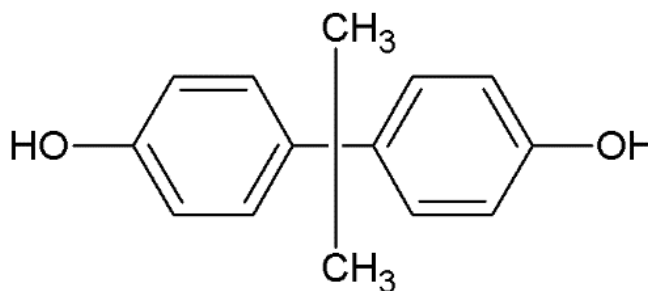
Desinfekce ferráty je méně ovlivněna hodnotou pH roztoku a vyžaduje relativně nižší dávky i dobu kontaktu se znečištěnou vodou, než je tomu u sloučenin chloru. Působí i tam, kde chlorování selhává (např. aerobní bakterie tvořící spory, klostridie) [8]. Není to však pravidlem, výjimkou může být například porovnání účinnosti ozonu a železanu draselného v případě inaktivace *Bacillus subtilis* (bacil senný). Jedná se o sporulující aerobní bakterie. Zkoumala se inaktivace spor *b. subtilis* a ve výsledku byl ozon účinnější látkou. Příčinou tohoto selhání může být relativně velká velikost molekuly a hydrofilita železanu draselného. Železany mohly být zachyceny na bariéře spor složené z peptidoglykanů a peptidů, což zabránilo jejich inaktivaci. Kromě toho, vznikající $\text{Fe}(\text{III})$, vzhledem k jeho koagulačním schopnostem, shlukoval spory k sobě a tím zabraňoval přístupu dalších molekul železanu nutných pro inaktivaci spor [21].

3.2. Organické polutanty

3.2.1. Bisfenol A (BPA)

Bisfenol A je důležitým materiálem používaným zejména jako monomer pro výrobu polykarbonátů, epoxidových pryskyřic, změkčovadel, barviv a dalších chemických sloučenin. Epoxidové pryskyřice mohou být používány jako automobilové součástky, adheziva a stěny vodovodních trubek z PVC. Polykarbonáty slouží zejména jako plastové lahve a sáčky na potraviny [22]. Strukturu bisfenolu A si můžete prohlédnout na obrázku 3.

Bylo dokázáno, že některé metabolity BPA vykazují zvýšenou toxicitu na vodní organismy. Mohou mít také nepříznivý vliv na zdraví člověka, zahrnující poškození ledvin, rakovinu prsu, kardiovaskulární onemocnění a další. Tato látka je vedena Americkou agenturou pro ochranu životního prostředí (EPA) jako endokrinní disruptor.



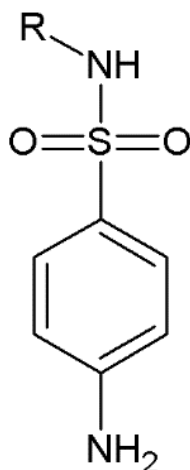
Obrázek 2: Struktura Bisfenolu A

Bylo zjištěno, že bisfenol A může být velmi rychle degradován pomocí železanů, kdy dojde k největšímu snížení koncentrace již během prvních 3 minut. Odbourávání ovlivňuje několik faktorů, zejména molární poměr, pH a teplota. Nejvyšší účinnosti odbourávání bisfenolu A (97, 5%) dosahuje molární poměr koncentrací $[\text{Fe(VI)}]/[\text{BPA}]$ s hodnotou 8,0. Počáteční koncentrace BPA ($4,4 \mu\text{mol/l}$), pH (7,0), teplota (298 K) a kontaktní čas (10 minut) byly během pokusu konstantní. K největšímu odbourávání BPA dochází u hodnot pH v rozmezí 3,0 – 5,0 vzhledem k vyskytující se formě HFeO_4^- , která má větší oxidační kapacitu než FeO_4^{2-} . Reakce podléhá pseudo druhému řádu kinetiky [23].

3.2.2. Sulfonamidy

Sulfonamidy jsou používány především jako léčiva. Nedají se biologicky odbourat a jejich přítomnost je detekována v povrchových i odpadních vodách. Mezi nejznámější

zástupce patří sulfisoxazol, sulfathiazol, sulfamethoxazol, sulfomethazin a sulfadimethoxin. Mají rozličné využití, především jako diuretika, tuberkulostatika, antileprotika a hypoglykemická léčiva. Všechny sulfonamidy jsou N-substituované deriváty 4-aminobenzensulfonamidu [24].



Obrázek 3: Struktura 4-aminobenzensulfonamidu

Doposud se na odbourávání používala oxidační činidla na bázi chloru, ozonu, či fotokatalýzy, která přeměňuje sulfonamidy na TiO_2 . Železany se ukázaly být lepší alternativou, protože nejen že odstraňují sulfonamidy, ale také tvoří méně toxické produkty, než je tomu v případě ostatních oxidačních činidel. Odbourávání ovlivňuje opět především hodnota pH. Reakce HFeO_4^- s SH je překvapivě rychlejší než v případě S^- forem. Reaktivita železanů se sulfonamidy se snižuje se zvyšováním pH [25].

3.2.3. Chlorované fenoly

Chlorovaným fenolům je věnována pozornost vzhledem k jejich širokému výskytu, perzistenci v životním prostředí a k jejich negativnímu vlivu na lidský organismus. Chlorfenoly mají charakteristický štiplavý zápach, nejsou hořlavé a rozkládají se na CO , CO_2 a HCl . Chlorované fenoly jsou součástí fungicidních a herbicidních přípravků a mohou vznikat také jako vedlejší produkty při výrobě papíru. V odpadních vodách se k odstraňování chlorovaných fenolů používají především chlor, peroxid vodíku a ozon [26].

Na odbourávání chlorovaných fenolů pomocí železanů má opět největší vliv hodnota pH. Obecně lze říci, že stabilita železanů stoupá se zvyšujícím se pH a naopak oxidační potenciál klesá se zvyšující se hodnotou pH. Hodnota pH ovlivňuje u chlorovaných

fenolů stupeň disociace, což má vliv na průběh reakce. Se zvyšujícím se pH roste stupeň disociace. Optimální hodnota pH pro odbourávání 4-chlorfenolu byla stanovena na 9,2. Pro 2,4-dichlorfenol je to 8 a pro 2,4,6-trichlorfenol je to hodnota blíží se 7, přičemž molární poměr železanu : chlorovanému fenolu byl 5 : 1. Úspěšnost odbourávání pro 50 minutách dosahuje nad 87 %. Dále bylo zjištěno, že zvýšená přítomnost Cl^- v roztoku odpovídá zvýšené reaktivitě nedisociovaných forem a snížené reaktivitě disociovaných forem v roztoku, což se objevuje i v případě reakcí s molekulou ozonu [27].

3.3. Anorganické polutanty

Železany, vzhledem k jejich vlastnosti tvořit koagulanty, patří k vysoce efektivním prostředkům k odstraňování různých kovů i nekovů z vod. Sloučeniny zodpovědné za schopnost koagulace jsou nanokrystalické železo(III) a oxidy/hydroxidy vznikající redukcí železanů. Největšímu úspěchu se železany těší při odstraňování arsenitanů, arseničnanů a kovů vázaných v kyanokomplexech, ale také sloučenin kadmia, mědi nebo zinku [11].

3.3.1. Arsenitany a arseničnany

Sloučeniny arsenu v oxidačním stavu +3 jsou silné kyseliny a tvoří komplexy s oxidy a dusíkem. Naopak sloučeniny arsenu v oxidačním stavu +5 jsou slabé kyseliny a tvoří komplexy se sulfidy. Ve vodách se nejčastěji vyskytuje ve formách AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} a H_2AsO_4^- . Forma jeho výskytu je závislá na pH a redoxního potenciálu vody. Sloučeniny v oxidačním stavu 3 se ve vodě mnohem lépe pohybují a také jsou toxičtější. Dlouhodobá konzumace vody s obsahem arsenu může způsobit rakovinu kůže, močového měchýře, plic a ledvin, dále ztrátu chuti k jídlu, svalovou slabost a mnohé další. K odstraňování se využívá nejčastěji sorpce na nejrůznějších materiálech, jako například aktivní uhlí, zeolity, smíšené oxidy, oxidy na bázi železa, hliníku, manganu a mnohé další [28].

Při použití železanu draselného k odstraňování sloučenin arsenu z vod, jsou klíčovými kritérii opět pH a molární poměr. Bylo zjištěno, že K_2FeO_4 dokáže odstranit téměř všechnen arsen z roztoku při použití molárního poměru $\text{Fe} : \text{As}$ 2 : 1, což je nejlepším výsledkem v porovnání s jinými materiály, kde se poměry nutné pro odstranění sloučenin arsenu pohybují mezi 10 : 1 až 1000 : 1. Kromě toho, reakce při přidání K_2FeO_4 přímo

do roztoku se sloučeninami arsenu, probíhá velmi rychle a veškerý arsen v roztoku je odstraněn již během prvních 2 minut. Hodnota pH, při které je reakce s železanem nejúčinnější, byla stanovena na 6,6 [29].

3.3.2. Kyanidy

Kyanidy patří mezi důležité sloučeniny v hornickém průmyslu a pokovování. Kyanidy jsou také používány při zpracovávání oceli, hutnictví a rafinování odpadních vod. Kyanidy mají velkou afinitu ke kovům a tvoří komplexy s téměř jakýmkoli kovem. Síla vazby kyanidu a kovu závisí na pH, ve kterém nastává disociace. Kyanidy jsou odstraňovány pomocí běžných oxidačních činidel, jako jsou chlornany, peroxid vodíku, ozon a oxid siřičitý, tyto metody však mají řadu nevýhod, mezi ně patří jejich například jejich vysoká cena a tvorba kyanovodíků [30].

Oxidace volných i vázaných kyanidů pomocí železanů probíhá v alkalickém prostředí a ukazuje se být velmi účinná a rychlá (v rámci sekund až minut). Produkty reakce jsou kyanatany, sírany, sloučeniny železa v oxidačním stavu III a molekulární kyslík, což jsou v porovnání s oxidačními činidly méně toxické látky [31].

3.4. Odpadní vody

Odpadní vody obsahují širokou škálu kontaminujících látek, které mohou být v těchto vodách jak suspendovány, tak rozpuštěny. Na základě jejich vlastností je můžeme rozdělit do 4 skupin:

- Anorganické polutanty (těžké kovy, fosfor, dusičnany, atd.)
- Organické polutanty (proteiny, uhlovodíky, tuky a oleje)
- Mikroorganismy (viry, bakterie, houby, prvoci, atd.)
- Celkové rozpuštěné látky

Schopnosti shlukovat (koagulovat), oxidovat a desinfikovat tyto kontaminanty jsou klíčovými vlastnostmi v procesu čištění odpadních vod. Koagulace destabilizuje koloidní nečistoty a spojuje malé částice do velkých agregátů, které poté mohou adsorbovat rozpuštěné organické kontaminanty. Mezi nejznámější koagulanty patří FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Shluknuté částice je možné poté odstranit pomocí sedimentace či filtrace. Pomocí desinfekce jsou z odpadních vod odstraňovány viry, bakterie a další

mikroorganismy. Oxidace se používá k degradaci anorganických a organických polutantů. Sloučeninou, spojující všechny 3 vlastnosti (koagulace, oxidace a desinfekce), je právě K_2FeO_4 .

Při čištění odpadních vod pomocí K_2FeO_4 bylo odstraněno až o 50 % více zákalu ze znečištěného roztoku, bylo dosaženo až o 30 % větší chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a v neposlední řadě také inaktivují více bakterií, ve srovnání s nejčastěji používanými koagulanty ($Fe_2(SO_4)_3$ a $Al_2(SO_4)_3$) za použití stejných, nebo i nižších dávek. Kromě toho, použitím železanu draselného se zmenšuje objem kalu, což poté usnadňuje čištění odpadních vod [32], [33], [34].

3.5. Baterie

Běžně využívané kvalitní baterie obsahují zinkovou anodu, katodu z oxidu manganičitého a roztok hydroxidu draselného jako elektrolyt. Při procesu vybíjení zinková anoda absorbuje 2 elektrony z elektrolytu a předává je dále do elektrického obvodu. Katoda z MnO_2 přijímá tyto elektrony za tvorby Mn_2O_3 . Kapacity takových baterií jsou limitovány právě katodou.

Tzv. „**super-iron**“ (S-I) baterie nahrazují katodu z oxidu manganičitého železanem draselným. Ten je schopný absorbovat více elektronů než MnO_2 . S-I baterie mají velkou vnitřní energii a o 47% větší kapacitu než standardní katoda z MnO_2 o stejné velikosti. Dalšími výhodami S-I baterií jsou lepší vedení elektřiny a snadnější dobíjení. Také produkty vybíjení (oxidy železa) zatěžují životní prostředí méně než poněkud toxické sloučeniny manganu [3].

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Použité chemikálie a vybavení

4.1.1. Chemikálie

- Kyselina chlorovodíková – HCl (p.a., 35% (v/v) vodný roztok, Lach-Ner)
- Kyselina dusičná – HNO₃ (p.a., 65% (v/v) vodný roztok, Sigma – Aldrich)
- Železičnan draselný – K₃FeO₄ (71,5% , LAC 60_2, LAC s.r.o)
- Dusičnan vápenatý tetrahydrát – Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O (p.a. Penta)
- Hydroxid vápenatý – Ca(OH)₂ (p.a. Lach-Ner)
- Dusičnan barnatý - Ba(NO₃)₂ (p.a. Sigma – Aldrich)
- Dusičnan stříbrný – AgNO₃ (p.a. Fagron)
- Chlorid kademnatý – CdCl₂ (p.a. Penta)

V prvotních experimentech byla používána směs Ca(OH)₂ a předem vysušeného Ca(NO₃)₂ v pomětu 1 : 1, avšak dusičnan na sebe postupem času začal opět vázat ztracenou krystalickou vodu a negativně tak ovlivňoval vznikající produkty, které se začaly redukovat na sloučeniny železa v oxidačním stavu 3 a tvořit pasty. Od přídavku dusičnanu se vzhledem k výše uvedeným problémům upustilo a nadále byl využíván pouze hydroxid vápenatý.

Použitý materiál LAC 60_2 je připravený termickým procesem (> 900 °C) z prekurzorů na bázi Fe₂O₃ a KNO₃. Vlastní materiál obsahuje následující složky (stanoveno kombinací ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie a AAS):

71,5 % železa v oxidačním stavu V, ve formě K₃FeO₄, zbývající procenta jsou zastoupeny KFeO₂ a oxidy draslíku s minoritním obsahem Si, Al a Zr.

Rozpouštěním daného vzorku bylo disproportionací získáno Fe(VI) v roztoku a Fe(III), které bylo po vysrážení v podobě amorfních oxidů železitých odstraněno filtrací.

4.1.2. Přístroje

UV-Vis spektra byly zaznamenávány pomocí přístroje Specord S600 (Analytik Jena, Německo). Pro měření pH byl používán přenosný pH-metr Eutech instruments pH 700. Obsah železa v původním materiálu LAC 60_2 byl stanoven pomocí atomové absorpční spektrometrie na přístroji ContrAA[®] 300 (Analytik Jena, Německo). Míchání roztoků na pevné fázi probíhalo v homogenizátoru IKA ULTRA TURRAX[®] Tube Disperser (Německo) naplněným skleněnými kuličkami IKA Glass balls 6. Homogenizátor byl umístěn v glove boxu plněným dusíkem, bez přístupu vzduchu a za laboratorní teploty. Váhy uvnitř glove boxu jsou od výrobce KERN (Německo).

4.2. Pracovní postup

Při veškeré manipulaci s ferráty i připravenými látkami byla snaha co nejvíce omezit styk těchto látek se vzduchem a vzdušnou vlhkostí. Homogenizátor, kde se vzorky míchaly, byl umístěn v dobře těsnícím glove boxu naplněným dusíkem. Odebrané vzorky se poté uchovávaly v mikrozkuřavkách typu Eppendorf utěsněných parafilmem v exikátoru.

Při stanovování obsahu železa v původním materiálu LAC 60_2 bylo do 50 ml odměrných baněk odváženo 35, 22 a 10 mg materiálu. Navážka byla rozpuštěna ve 2 ml koncentrované HCl a doplněna vodou po rysku. První roztoky byly poté 50 krát zředěny a poslední roztok byl zředěn 10 krát. Poté byla vytvořena kalibrační přímka standardů a obsah železa v původním materiálu stanoven na 20%. Jelikož původní materiál obsahuje 71, 5 % železa v oxidačním stavu V, celkový obsah Fe (V) pro původní materiál je 14,3 %.

U všech dalších výpočtů se postupovalo tak, aby molární poměr železa k příslušné soli byl 1 : 1. Do homogenizátoru se vždy navažovalo následující množství soli (*Tab. 2*), které bylo následně 2 minuty homogenizováno, a k ní se přidalo 200 mg předem homogenizovaného materiálu (který obsahoval 28,6 mg železa v oxidačním stavu V). Takto připravená směs se míchala v homogenizátoru po dobu 1 hodiny při 6000 otáčkách.

Tab. 2: Navážky solí do homogenizátoru.

Sůl	Množství v mg
AgNO ₃	177
BaNO ₃	136
CdCl ₂	114
Ca(OH) ₂	39

K měření UV-Vis spekter a kinetiky rozkladu byly voleny navážky o stejné koncentraci železa v oxidačním stavu V, a to **54,4 mg/l**. Roztoky měly výsledný objem 20 ml. Pro srovnání byly změřeny i spektra a kinetiky rozkladu po smíchání roztoků, u kterých bylo připraveno 50 ml roztoku soli a 50 ml roztoku K₃FeO₄. Z takto připravených roztoků bylo z každého okamžitě odebráno 10 ml a promícháno. Navážky jsou uvedeny v *Tab. 3*.

Tab. 3: Navážky látek pro měření UV-Vis spekter.

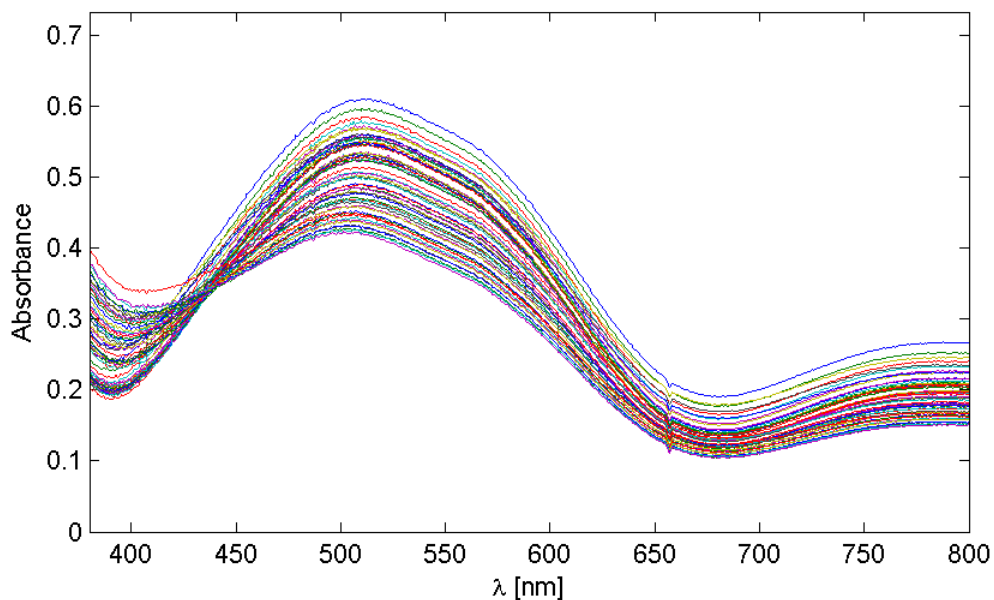
Látky míchané v homogenizátoru	Množství v mg (na 20 ml)
K ₃ FeO ₄	7,6
AgNO ₃ + K ₃ FeO ₄	14,3
Ba(NO ₃) ₂ + K ₃ FeO ₄	12,7
Ca(OH) ₂ + K ₃ FeO ₄	10
CdCl ₂ + K ₃ FeO ₄	11,9
Smíchání roztoků	Množství v mg (na 50 ml)
K ₃ FeO ₄	38
Ca(OH) ₂ + K ₃ FeO ₄	7,3
CdCl ₂ + K ₃ FeO ₄	21,7

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

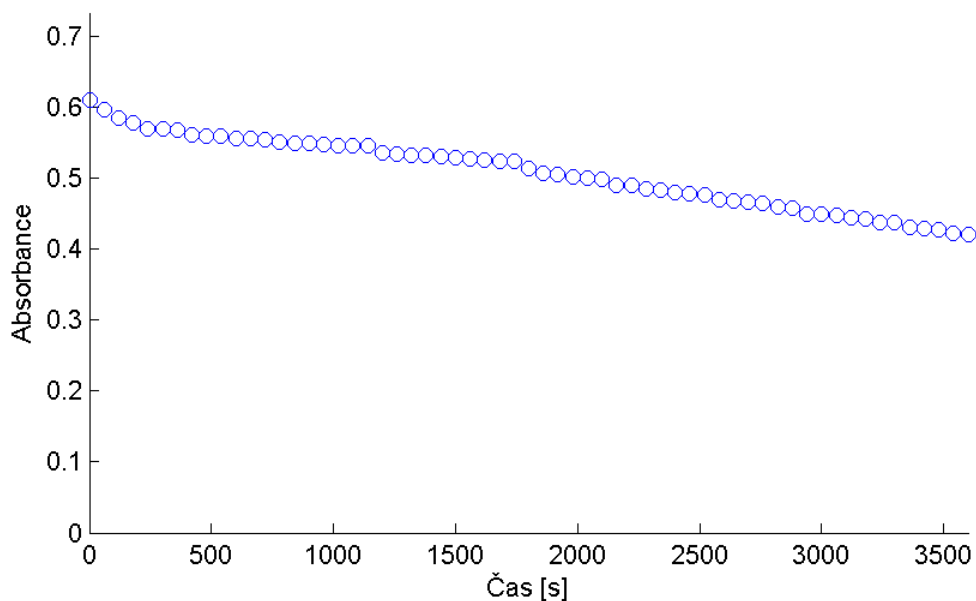
Spektra byla zaznamenávána UV-Vis spektrofotometrem každou minutu v intervalu 1 hodiny. Měření probíhalo v plastových kyvetách. Maximum píků odpovídá vlnové délce 510 nm, což je charakteristické pro aniont $[\text{FeO}_4]^{2-}$. Byl sledován také pokles absorbance v závislosti na čase při již zmíněném maximu 510 nm a hodnota pH roztoku v průběhu celého experimentu.

5.1. Stabilita vzorků z homogenizátoru

5.1.1. LAC 60_2



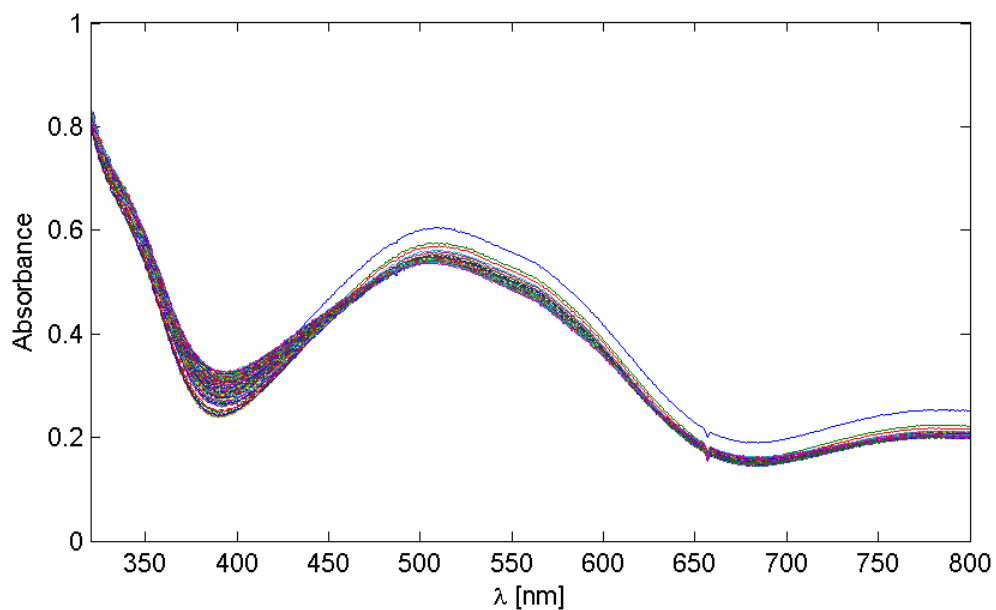
Obrázek 4: Kinetika rozkladu čistého původního materiálu LAC 60_2 v pevném stavu. Vzorek byl odebrán z homogenizátoru po 60 minutách a je neobsahuje žádné přidané kationty.



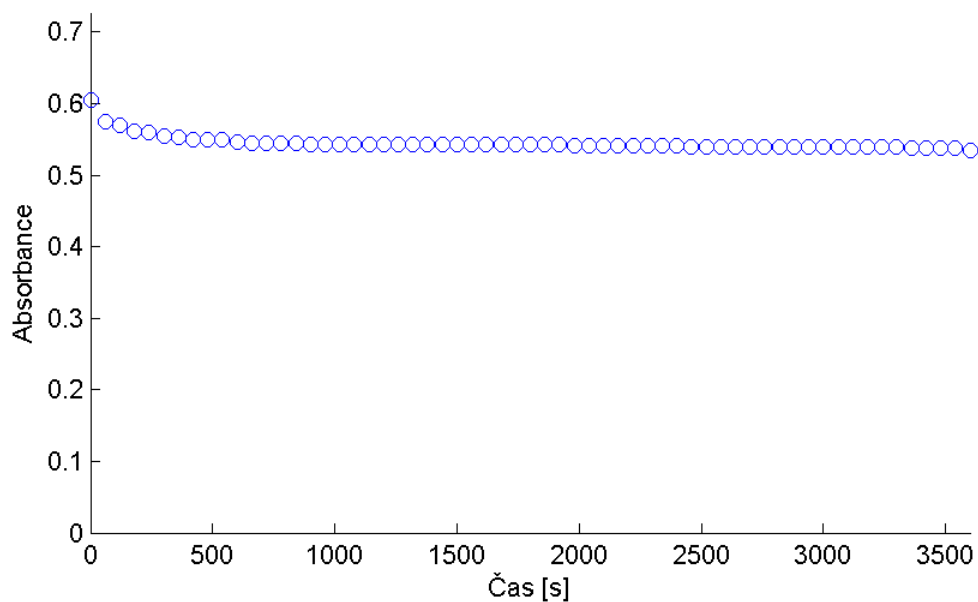
Obrázek 5: Pokles absorbance čistého původního materiálu LAC 60_2 v závislosti na čase.

Původní materiál LAC 60_2 byl homogenizován, protože se jedná o nehomogenní hrubozrnný materiál. Absorbance vzorku poklesla během hodiny z hodnoty 0,6 na 0,4, tedy asi o 2 desetiny. Na obrázku 6 přímka závislosti absorbance na čase téměř lineárně klesá. Hodnota pH vzrostla během experimentu z původní hodnoty 11,02 na hodnotu 11,30, což je způsobeno vylučováním velkého množství iontů $(OH)^-$ během reakce, jak uvádí rovnice 1.

5.1.2. Ca(OH)_2 + LAC 60_2



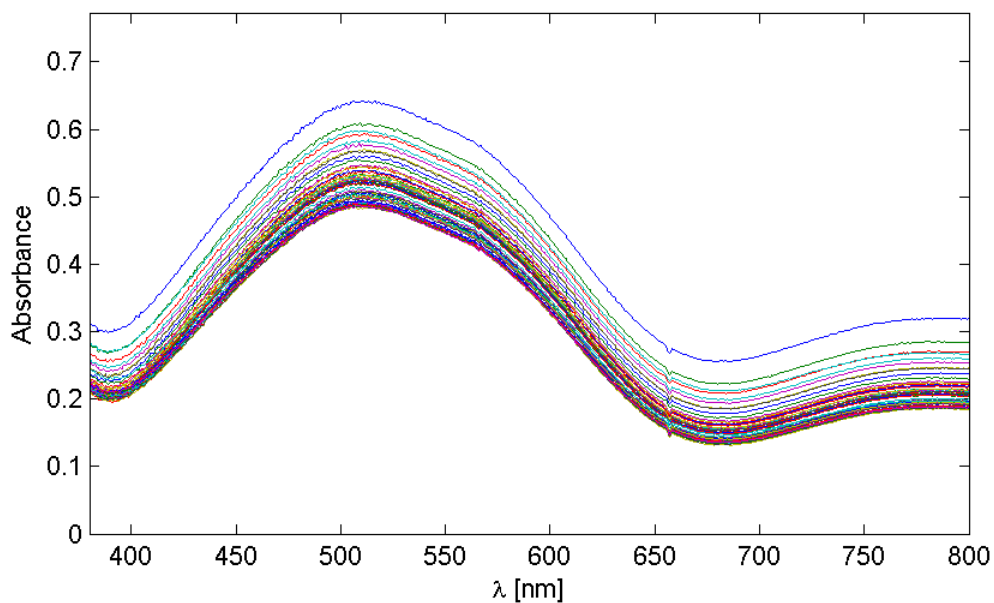
Obrázek 6: Kinetika rozkladu vzorku vzniklého mícháním pevných vzorků Ca(OH)_2 s původním materiálem LAC 60_2. Vzorek byl odebrán z homogenizátoru po 60 minutách.



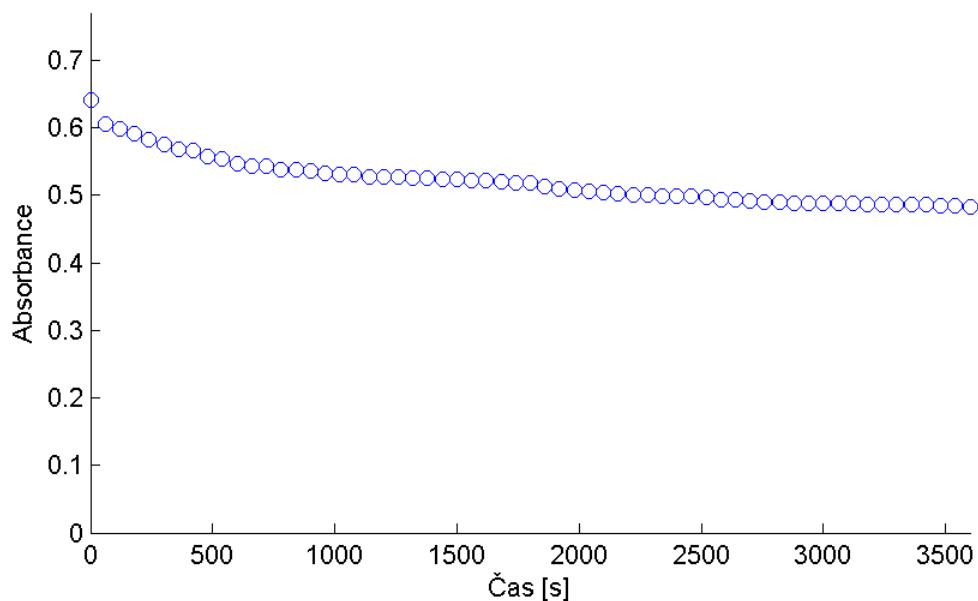
Obrázek 7: Pokles absorbance materiálu vzniklého smícháním pevného Ca(OH)_2 a původního materiálu LAC 60_2 v pevném stavu v závislosti na čase.

Absorbance poklesla během hodiny z hodnoty 0,6 na hodnotu přibližně 0,55, tedy pouze o 5 setin. Přičemž největší pokles absorbance nastal během 1. minuty. Kinetika rozkladu je asi 4 krát pomalejší než je tomu v případě původního materiálu LAC 60_2. Na obrázku 8 je od 7. minuty křivka závislosti absorbance na čase téměř konstantní. Hodnota pH vzrostla během experimentu z hodnoty 11,30 na hodnotu 11,53.

5.1.3. CdCl_2 + LAC 60_2



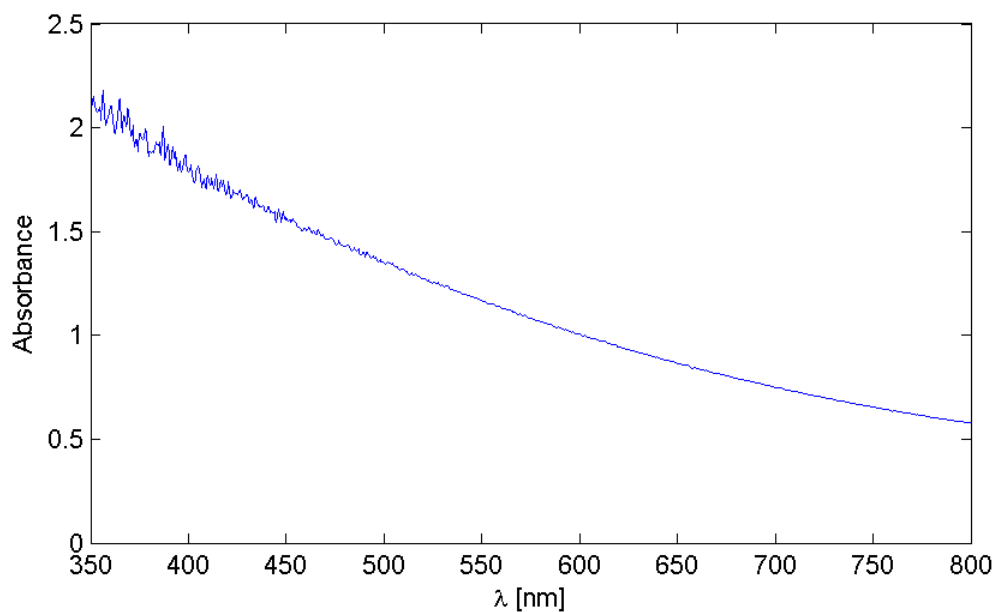
Obrázek 8: Kinetika rozkladu vzorku vzniklého mícháním pevného CdCl_2 s původním materiálem LAC 60_2 v pevném stavu. Vzorek byl odebrán po 60 minutách z homogenizátoru.



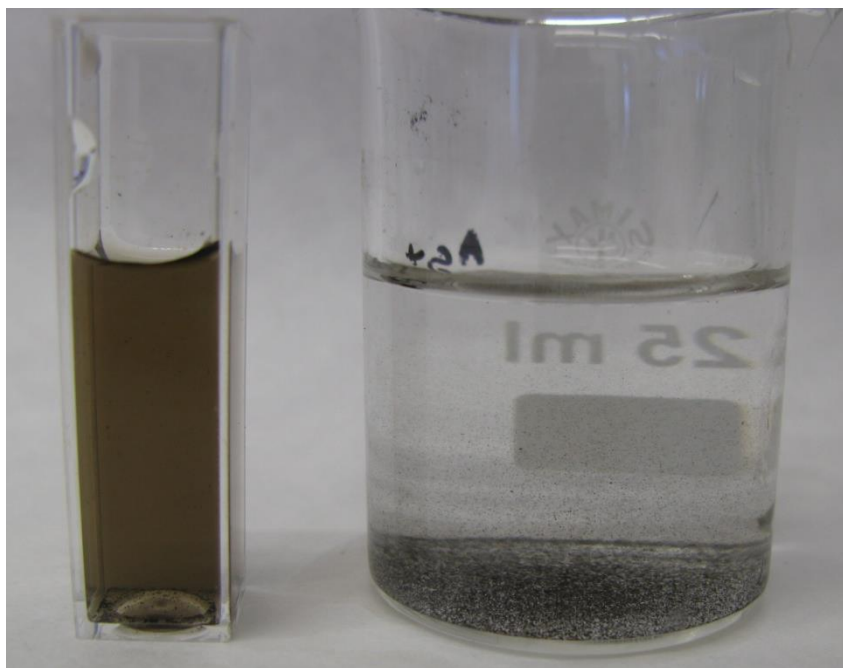
Obrázek 9: Pokles absorbance materiálu vzniklého smícháním pevného CdCl_2 a původního materiálu LAC 60_2 v pevném stavu v závislosti na čase.

Absorbance po hodině měření poklesla z původní hodnoty blízké 0,65 na hodnotu přibližně 0,5. Největší pokles absorbance byl zaznamenán opět v 1. minutě měření. Kinetika rozkladu je 1,3 krát pomalejší než je tomu v případě původního materiálu LAC 60_2 a zároveň 3 krát rychlejší než v případě materiálu vzniklého mícháním $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a původního materiálu LAC 60_2. Hodnota pH vzrostla z původních 10,47 na 10,59.

5.1.4. AgNO_3 + LAC 60_2



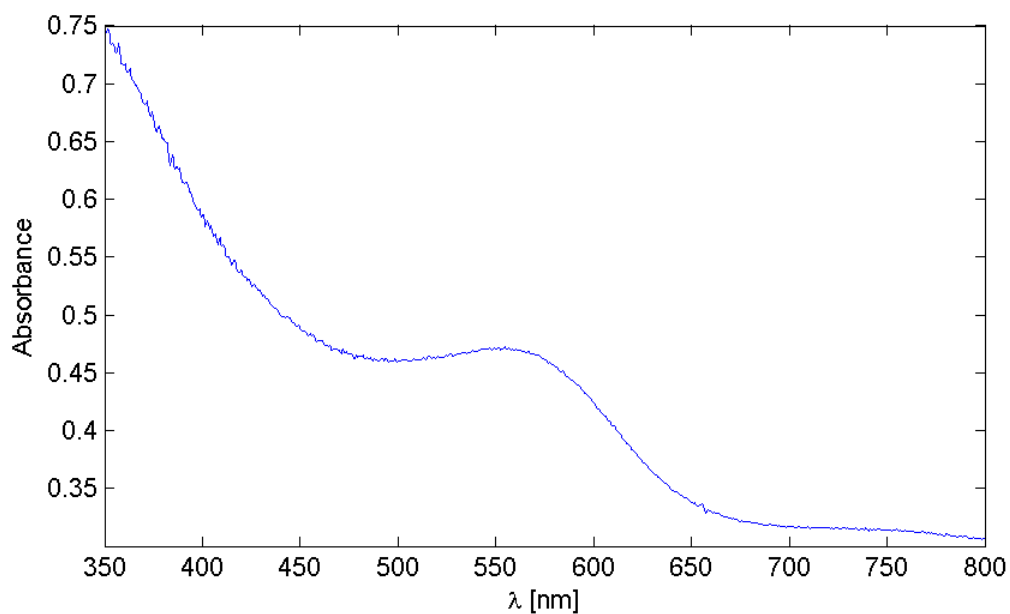
Obrázek 10: Naměřené UV-Vis spektrum vzorku připraveného smícháním pevného AgNO_3 a původního materiálu LAC 60_2 v pevném stavu. Vzorek byl odebrán po 60 minutách z homogenizátoru.



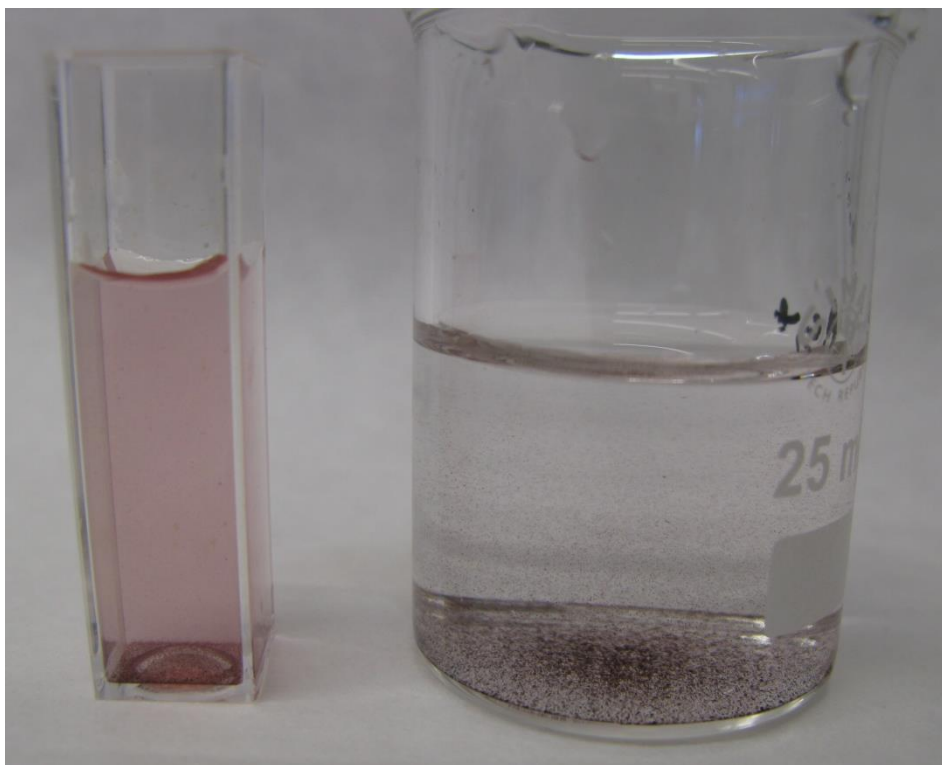
Obrázek 11: V kyvetě je vzorek z homogenizátoru rozpuštěný ve vodě. V kádince je vznikající nerozpustná sraženina promytá vodou.

Na rozdíl od všech ostatních vzorků z homogenizátoru vzniká černý roztok, který absorbuje světlo. Vzorek je jen omezeně rozpustný ve vodě a vzniká zde černá sraženina. Sraženinu promytou destilovanou vodou je možné zhlédnout na obrázku 12. Hodnota pH připraveného vzorku činí 10,38.

5.1.5. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + LAC 60_2



Obrázek 12: Naměřené UV-Vis spektrum vzorku vzniklého smícháním pevného $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a původního materiálu LAC 60_2 v pevném stavu. Vzorek byl odebrán po 60 minutách z homogenizátoru.

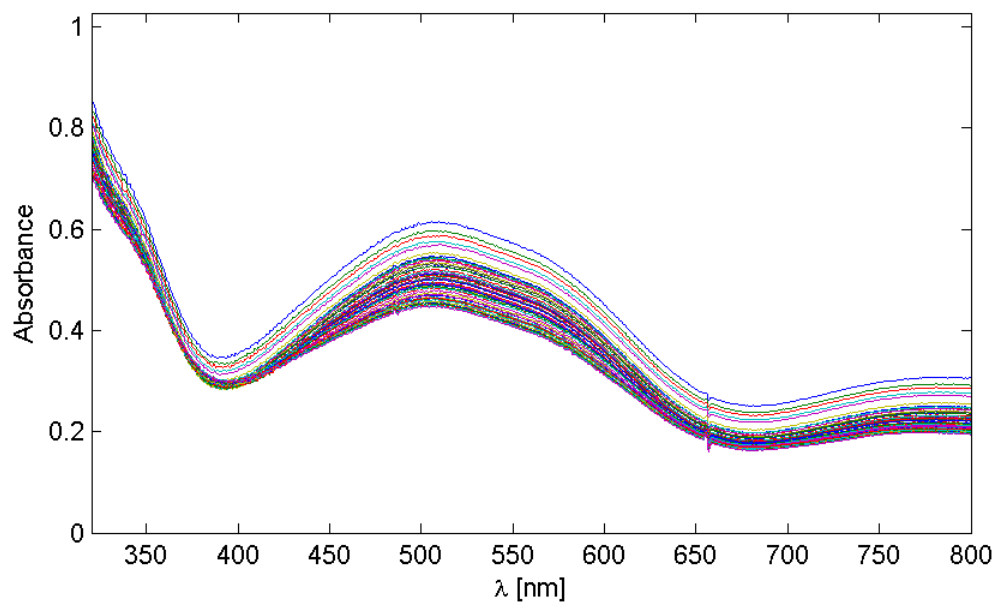


Obrázek 13: V kyvetě je vzorek z homogenizátoru rozpuštěný ve vodě. V kádince je vznikající nerozpustná sraženina promytá vodou.

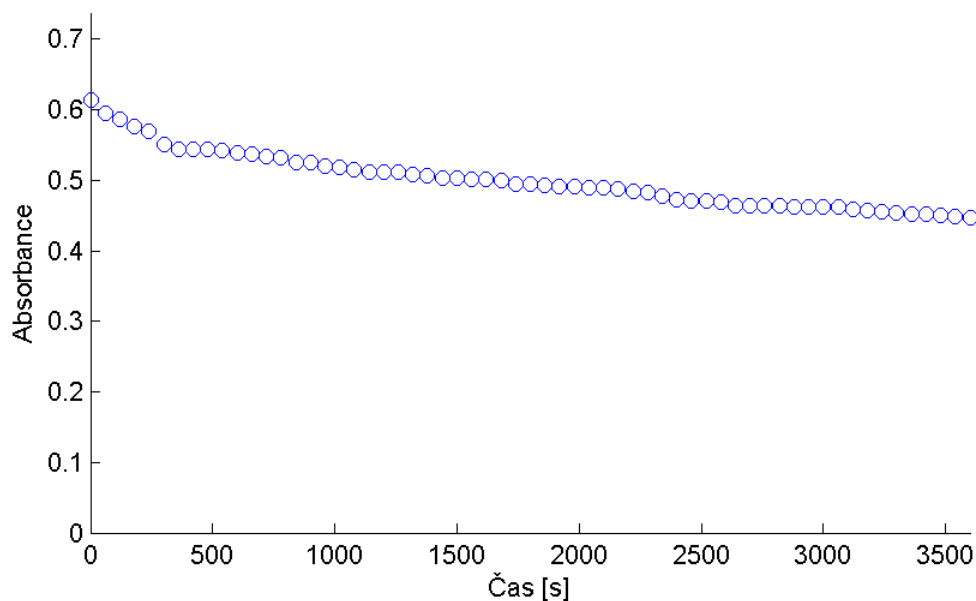
Při pohledu na spektrum a barvu roztoku, je ve vzorku z homogenizátoru přítomný zbytkový ferrát. Vzorek je opět omezeně rozpustný ve vodě a vzniká zde cihlově červená sraženina. Sraženina promytá destilovanou vodou je na obrázku 14. Hodnota pH připraveného vzorku je 11,04.

5.2. Stabilita vzorků po smíchání roztoků

5.2.1. Vzorek připravený smícháním roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a roztoku materiálu LAC 60_2



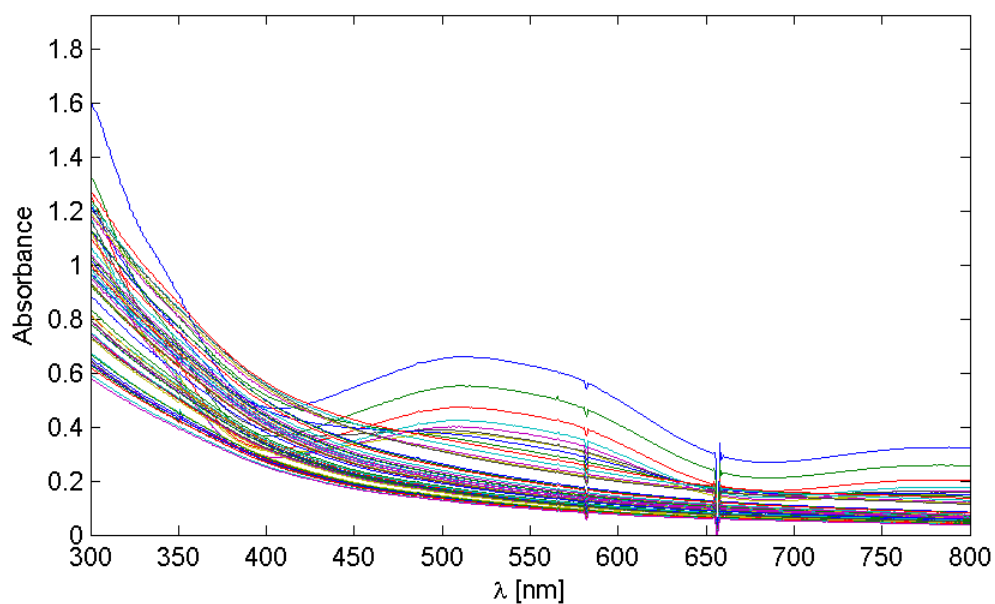
Obrázek 14: Kinetika rozkladu vzorku vzniklého smícháním připraveného roztoku Ca^{2+} iontů a roztoku původního materiálu LAC 60_2.



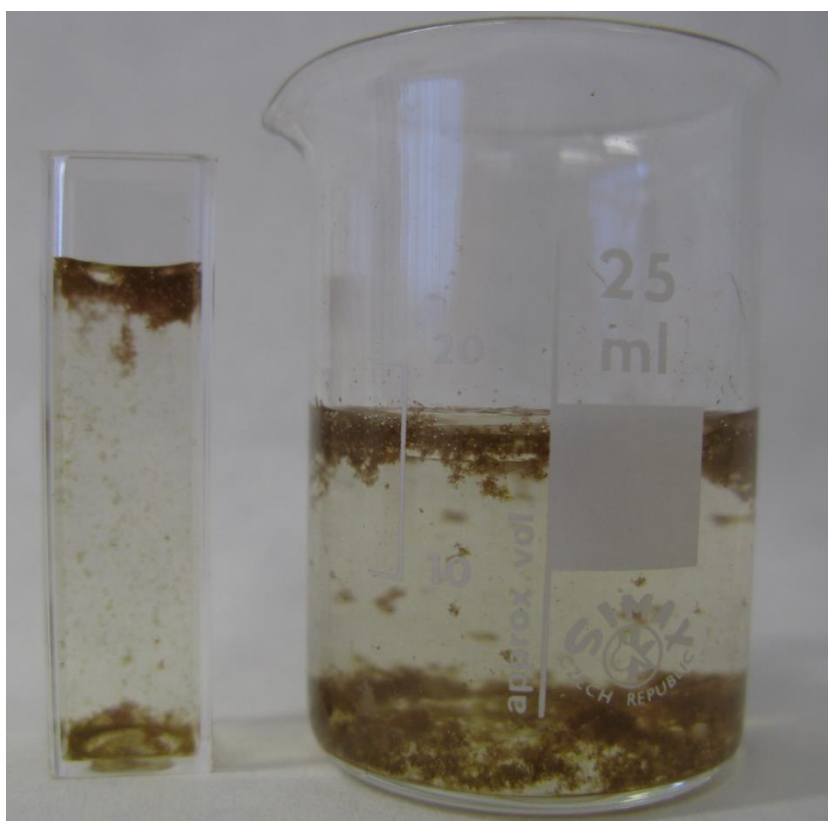
Obrázek 15: Pokles absorbance vzorku vzniklého smícháním roztoků Ca^{2+} iontů a původního materiálu LAC 60_2 v závislosti na čase.

Absorbance poklesla z hodnoty 0,6 na hodnotu blíží se 0,45. Kinetika rozkladu je tedy asi 1,3 krát pomalejší než je tomu v případě původního materiálu LAC 60_2 a zároveň přibližně stejně rychlá jako vzorek připravený smícháním Cd^{2+} iontů a původního materiálu v homogenizátoru. V porovnání se vzorkem vzniklým smícháním Ca^{2+} iontů a původního materiálu LAC 60_2 v homogenizátoru je kinetika rozkladu naopak 3 krát rychlejší. K největšímu poklesu absorbance opět došlo v prvních minutách experimentu, konkrétně během prvních 7 minut. Hodnota pH vzrostla během měření z hodnoty 11,37 na 11,52.

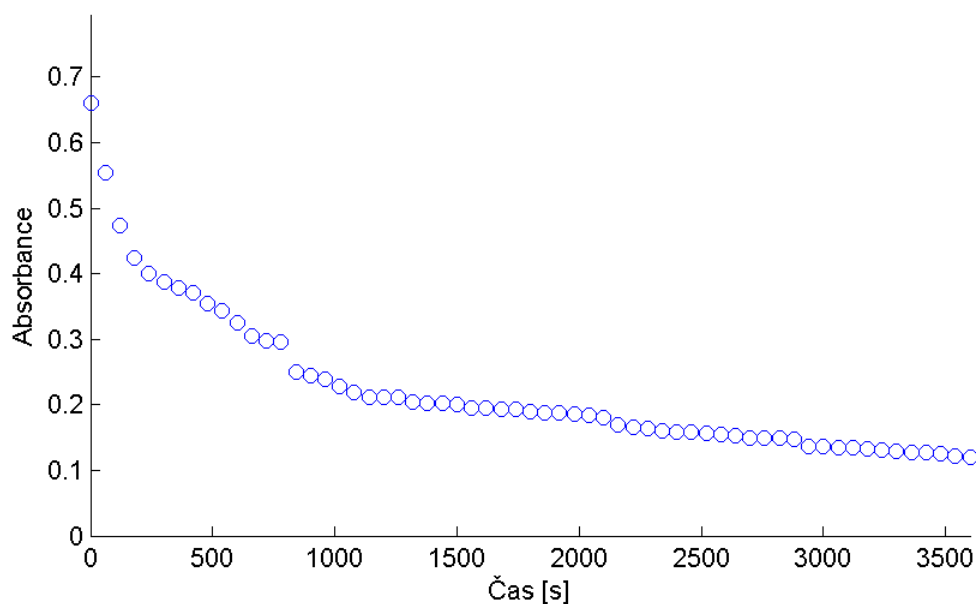
5.2.2. Vzorek připravený smícháním roztoku CdCl_2 a roztoku materiálu LAC 60_2



Obrázek 16: Kinetika rozkladu vzorku vzniklého smícháním roztoků Cd^{2+} iontů a roztoku původního materiálu LAC 60_2.



Obrázek 17: Hrubá sraženina vzniklá po hodině měření vzorku vzniklého smícháním roztoku Cd^{2+} iontů a roztoku původního materiálu LAC 60_2.



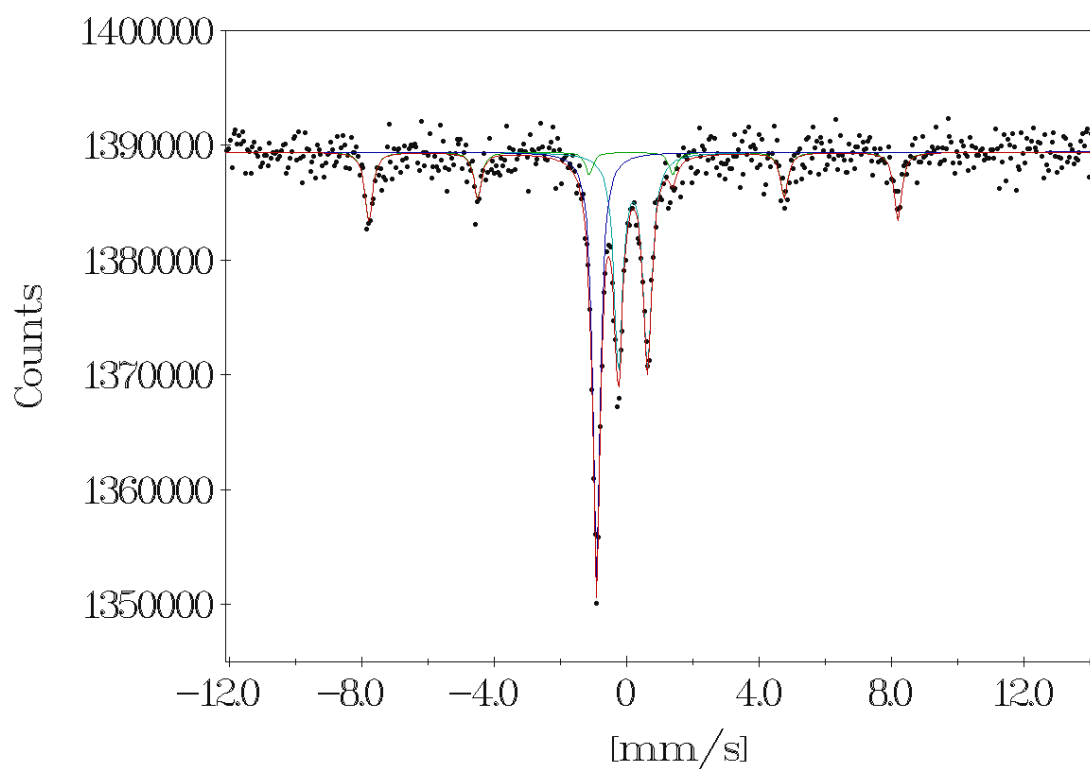
Obrázek 18: Pokles absorbance vzorku vzniklého smícháním roztoku Cd^{2+} iontů a roztoku původního materiálu LAC 60_2 v závislosti na čase.

Hodnota absorbance během měření poklesla z hodnoty přibližně 0,65 až na hodnotu 0,1. Křivka závislosti absorbance na čase téměř exponenciálně klesá. K největšímu poklesu absorbance došlo během prvních čtyř minut. Již během těchto prvních minut docházelo ke vzniku velkého množství hrubé rosolovité sraženiny vyobrazené na obrázku 18, což mohlo negativně ovlivnit měření. Kinetika rozkladu je 4 krát rychlejší než je tomu v případě vzorku připraveného smícháním Cd^{2+} iontů a původního materiálu LAC 60_2 v homogenizátoru. V případě druhého vzorku připraveného pomocí smíchání roztoků, tedy Ca^{2+} iontů a původního materiálu LAC 60_2, je kinetika rozkladu naopak přibližně 3,7 krát rychlejší. Hodnota pH vzrostla z původních 10,30 na 10,89.

5.3. Mössbauerova spektroskopie

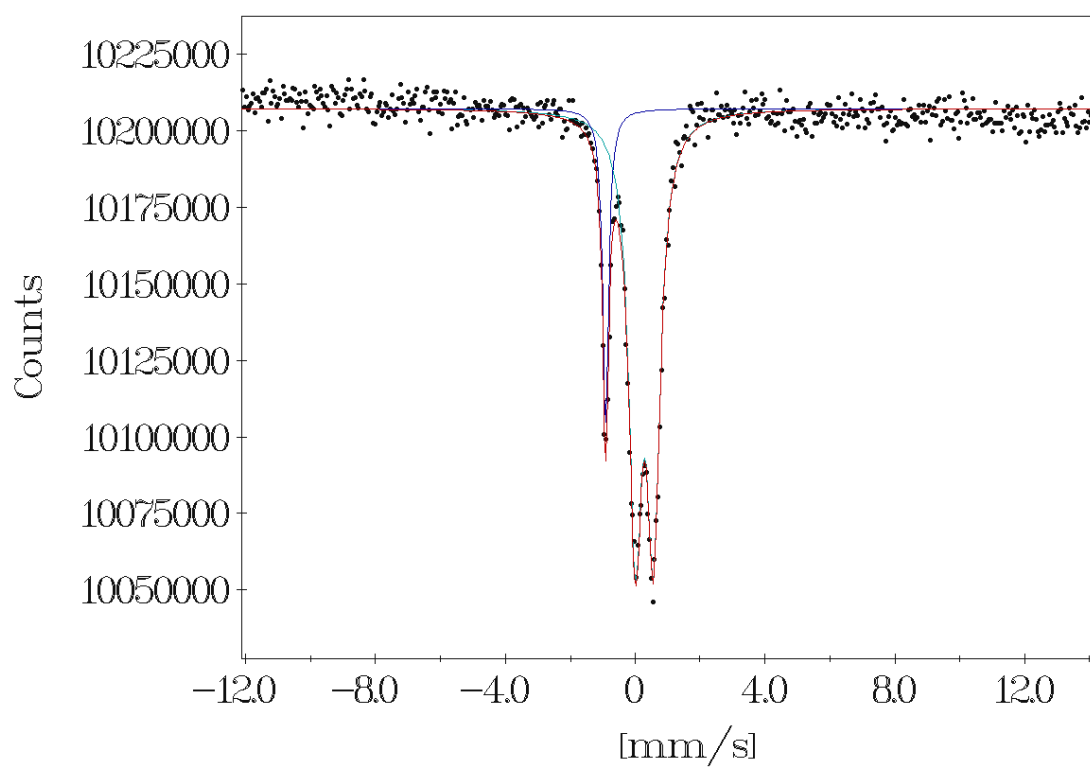
Oxidační stavy atomů železa ve vzorcích z homogenizátu, které byly ve vodě rozpustné (tedy Ca^{2+} a Cd^{2+}), byly stanoveny pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Výsledky jsou následující:

Původní materiál + Ca(OH)₂



Singletový pík náleží železu v oxidačním stavu VI a dublety poté patří železu v oxidačním stavu III. Oxidační stav VI je zastoupen z 35,1 %. Oxidační stav III je zastoupen ze 41,3 % a zbytek (23,2 %) patří zastoupení KFeO_2 . Všechno železo z původního materiálu (K_3FeO_4) přešlo z původního oxidačního stavu V, na oxidační stavy III a VI a to v poměru přibližně 1 : 2.

Původní materiál + CdCl₂



I zde singlet náleží oxidačnímu stavu VI a dublet oxidačnímu stavu III. Oxidační stav VI je zde zastoupen pouze z 15,2 % a oxidační stav III je zastoupen ze zbývajících 84,8 %. Všechno železo z původního materiálu (K_3FeO_4) opět přešlo z původního oxidačního stavu V, na oxidační stavy III a VI a to v poměru přibližně 1 : 6.

6. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo studium vlivu vybraných kationtů (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ a Cd^{2+}) na stabilitu sloučenin železa ve vyšším oxidačním stavu. Vzorky byly připravovány na základě jednoduché reakce na pevné fázi pomocí homogenizátoru umístěného v glove boxu, abychom zabránili přístupu vzduchu. Některé vybrané kationty stabilitu sloučenin železa ve vyšším oxidačním stavu skutečně ovlivňují. V případě kationtů Ba^{2+} a Ag^+ docházelo k tvorbě omezeně rozpustných sloučenin. V případě kationtů Cd^{2+} a Ca^{2+} byly připravené sloučeniny ve vodě dobře rozpustné, charakteristicky fialové barvy.

Ze získaných výsledků lze vyvodit, že kademnaté i vápenaté kationty příznivě ovlivňují stabilitu sloučenin železa ve vyšších oxidačních stavech, vzhledem ke zpomalené kinetice rozkladu připravených sloučenin. Vápenaté kationty se ukazují být účinnějšími než kademnaté, jejich kinetika rozkladu je až 4 krát pomalejší než v případě čistého původního materiálu LAC 60_2. Pro srovnání byly provedeny také experimenty, ve kterých byla měřena kinetika rozkladu po smíchání roztoků. Vápenaté kationty prokázaly i zde příznivé ovlivnění kinetiky rozkladu ve srovnání s původním materiálem, na rozdíl od kademnatých kationtů, které byly již po 15 minutách téměř úplně rozloženy na sloučeniny železa v oxidačním stavu III. Vápenaté kationty pozitivně ovlivňují stabilitu sloučenin železa ve vyšších oxidačních stavech i svou přítomností.

Byl proveden i experiment, ve kterém byl vzorek připravený třením vápenatých kationtů s původním materiálem LAC 60_2 v achátové misce, umístěný do sušárny vyhřáté na 250 °C po dobu 2 hodin. Touto metodou vznikl pouze světle zelený KFeO_2 , tudíž přídavek vápenatých kationtů průběh reakce nijak neovlivnil.

Mössbauerova spektroskopie dokazuje, že všechno železo z původního materiálu LAC 60_2 přešlo z původního oxidačního stavu V, na oxidační stavy III a VI. Ve vzorku s vápníkem zůstalo o něco vyšší procento železa v oxidačním stavu VI, což může být příčinou větší úspěšnosti při ovlivňování stability.

7. SUMMARY

The aim of this work was to study the influence of selected cations (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} and Ag^+) on the stability of iron compounds in higher oxidation state. Samples were prepared on the basis of simple reaction on solid phase using a homogenizer placed in the glove box to prevent access of air. Some cations actually affect the stability of iron compounds in higher oxidation state. Cations Ba^{2+} and Ag^+ are causing formation of compounds, which are poorly soluble in water. In the case of cations Ca^{2+} and Cd^{2+} there were prepared compounds soluble in water with typically purple color.

From the results could be concluded, that cadmium and calcium cations positively affect the stability of iron compounds in higher oxidation states, due to slower decomposition kinetics of synthesized compounds. Calcium cations are shown to be more effective than cadmium cations and their decomposition kinetics is up to 4 times slower than in the case of pure original material LAC 60_2. For comparison were also performed experiments in which were measured the decomposition kinetics after mixing the solutions. Calcium cations shown even there positive effect on the decomposition kinetics compared to the original material, unlike cadmium cations which were after 15 minutes almost completely decomposed to the iron compounds in the oxidation state III. Due to that calcium cations positively influence the stability of iron compounds in higher oxidation states even with their presence.

There was also performed the experiment in which the sample was prepared by rubbing calcium cations with original material LAC 60_2 in an agate bowl, placed for 2 hours in a dryer set for 250 °C. By this method was prepared only light green KFeO_2 , which means that calcium cations have no effect on this reaction.

Mössbauer spectroscopy proved, that all the iron in original material LAC 60_2, change from the oxidation state V to the oxidation state VI and III. In the sample with calcium remained higher percentage of iron in the oxidation state VI, which may cause greater success in influencing stability.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] AHLUWALIA, Sarabjeet Singh a Dinesh GOYAL. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology* [online]. 2007, roč. 98, č. 12, s. 2243–2257. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2005.12.006
- [2] TIWARI, Diwakar a SM LEE. Ferrate (VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical [online]. nedatováno. Dostupné z: <http://cdn.intechweb.org/pdfs/14558.pdf>
- [3] SHARMA, Virender K. Potassium ferrate VI: an environmentally friendly oxidant. 2002.
- [4] LUO, Zhiyong, Meagan STROUSE, Jia-Qian JIANG a Virender K SHARMA. Methodologies for the analytical determination of ferrate(VI): a review. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering* [online]. 2011, roč. 46, č. 5, s. 453–460 [vid. 19. listopad 2014]. ISSN 1532-4117. Dostupné z: doi:10.1080/10934529.2011.551723
- [5] KAMENÍČEK JIŘÍ, ŠINDELÁŘ ZDENĚK, PASTOREK RICHARD, Kašpárek František. *Anorganická chemie*. 4. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009. ISBN 978-802-4423-876.
- [6] GREENWOOD N., Earnshaw A. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9.
- [7] DELAUDE, L. a P. LASZLO. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI)(1). *The Journal of Organic Chemistry* [online]. 1996, roč. 61, č. 18, s. 6360–6370. ISSN 1520-6904. Dostupné z: doi:10.1021/jo960633p
- [8] JIANG, Jia-Qian. Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2014, roč. 89, č. August, s. 165–177. ISSN 02682575. Dostupné z: doi:10.1002/jctb.4214
- [9] JEANNOT, C., B. MALAMAN, R. GÉRARDIN a B. OULLADIAF. Synthesis, Crystal and Magnetic Structures of the Sodium Ferrate (IV) Na₄FeO₄ Studied by Neutron Diffraction and Mössbauer Techniques. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2002, roč. 165, s. 266–277. ISSN 00224596. Dostupné z: doi:10.1006/jssc.2002.9520
- [10] SHARMA, Virender K. Oxidation of inorganic compounds by Ferrate (VI) and Ferrate(V): One-electron and two-electron transfer steps. *Environmental Science and Technology* [online]. 2010, roč. 44, č. 13, s. 5148–5152. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es1005187
- [11] SHARMA, Virender K., Radek ZBORIL a Rajender S. VARMA. Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies. *Accounts of Chemical Research* [online]. 2015, s. 150210093927009. ISSN 0001-4842. Dostupné z: doi:10.1021/ar5004219
- [12] MACHALA, Libor, Radek ZBORIL, Virender K. SHARMA, Jan FILIP, Oldrich SCHNEEWEISS a Zoltán HOMONNAY. Mössbauer characterization and in situ

- monitoring of thermal decomposition of potassium ferrate(VI), K_2FeO_4 in static air conditions. *Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2007, roč. 111, č. 16, s. 4280–4286. ISSN 15206106. Dostupné z: doi:10.1021/jp068272x
- [13] SHARMA, Virender K. *Ferrates Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment*. 2008. ISBN 9780841269613.
- [14] BARIŞCI, Sibel, Feride ULU a Heikki SÄRKKÄ. Electrosynthesis of Ferrate (VI) ion Using High Purity Iron Electrodes: Optimization of Influencing Parameters on the Process and Investigating Its Stability. *Int. J. Electrochem. ...* [online]. 2014, roč. 9, s. 3099–3117 [vid. 3. prosinec 2014]. Dostupné z: <http://electrochemsci.org/papers/vol9/90603099.pdf>
- [15] CICI, Mehmet a Yakup CUCI. Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste. *Waste Management* [online]. 1998, roč. 17, č. 7, s. 407–410. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/S0956-053X(97)10001-0
- [16] SHARMA, Virender K. a Donald B. O&APOS;CONNOR. Ferrate(V) oxidation of thiourea: A premix pulse radiolysis study. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2000, roč. 311, s. 40–44. ISSN 00201693. Dostupné z: doi:10.1016/S0020-1693(00)00322-4
- [17] ALSHEYAB, Mohammad, Jia Qian JIANG a Cécile STANFORD. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment - A review. *Journal of Environmental Management* [online]. 2009, roč. 90, s. 1350–1356. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2008.10.001
- [18] YU, Xingwen a Stuart LICHT. Advances in electrochemical Fe(VI) synthesis and analysis. *Journal of Applied Electrochemistry* [online]. 2008, roč. 38, č. 65, s. 731–742. ISSN 0021891X. Dostupné z: doi:10.1007/s10800-008-9536-0
- [19] CIABATTI, I., F. TOGNOTTI a L. LOMBARDI. Treatment and reuse of dyeing effluents by potassium ferrate. *Desalination* [online]. 2010, roč. 250, č. 1, s. 222–228. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2009.06.019
- [20] JIANG, J. Q. Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, roč. 146, s. 617–623. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.075
- [21] MAKKY, Essam a, Gui-Su PARK, Ik-Won CHOI, Sung-Il CHO a Hyunook KIM. Comparison of Fe(VI) (FeO_4^{2-}) and ozone in inactivating *Bacillus subtilis* spores. *Chemosphere* [online]. 2011, roč. 83, č. 9, s. 1228–1233. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2011.03.030
- [22] SUZUKI, Toshinari, Yoshio NAKAGAWA, Ichiro TAKANO, Kumiko YAGUCHI a Kazuo YASUDA. Environmental Fate of Bisphenol A and Its Biological Metabolites in River Water and Their Xeno-estrogenic Activity. *Environmental Science and Technology* [online]. 2004, roč. 38, s. 2389–2396. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es030576z
- [23] HAN, Qi, Hongjie WANG, Wenyi DONG, Tongzhou LIU, Yulei YIN a Hongkai FAN. Degradation of bisphenol A by ferrate(VI) oxidation: Kinetics, products and toxicity assessment. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, roč. 262, s. 34–40. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2014.09.071

- [24] INGERSLEV, F a B HALLING-SORENSEN. Biodegradability properties of sulfonamides in activated sludge. *Environmental Toxicology and Chemistry* [online]. 2000, roč. 19, č. 10, s. 2467–2473. ISSN 07307268. Dostupné z: doi:10.1002/etc.5620191011
- [25] SHARMA, Virender K., Santosh K. MISHRA a Nasri NESNAS. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate(VI) [Fe VIO₄²⁻]. *Environmental Science and Technology* [online]. 2006, roč. 40, č. 23, s. 7222–7227. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es060351z
- [26] VLKOVÁ, Leona a Vladimír CÍRKVA. Chlorované fenoly a způsoby jejich degradace. *Chem.Listy*. 2005, č. 99, s. 125–130.
- [27] GRAHAM, Nigel, Cheng Chun JIANG, Xiang Zhong LI, Jia Qian JIANG a Jun MA. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. *Chemosphere* [online]. 2004, roč. 56, č. 10, s. 949–956. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2004.04.060
- [28] MOHAN, Dinesh a Charles U. PITTMAN. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, roč. 142, č. 1-2, s. 1–53. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006
- [29] PRUCEK, Robert, Jan KOLAR a Jan FILIP. Ferrate(VI)-Induced Arsenite and Arsenate Removal by In Situ Structural Incorporation into Magnetic Iron(III) Oxide Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 2013, č. 47, s. 3283–3292.
- [30] YNGARD, Ria A. Ferrate (VI) Oxidation of Weak-Acid Dissociable Cyanides. *Environ. Sci. Technol.* 2008, roč. 42, č. 8, s. 3005–3010.
- [31] SHARMA, Virender K., Ria a. YNGARD, Diane E. CABELLI a J. CLAYTON BAUM. Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of cyanide, thiocyanate, and copper(I) cyanide. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 2008, roč. 77, s. 761–767. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2007.11.004
- [32] JIANG, Jia-qian a Barry LLOYD. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research*. 2002, roč. 36, s. 1397–1408.
- [33] JIANG, Jia Qian, S. WANG a a. PANAGOULOPOULOS. The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere* [online]. 2006, roč. 63, č. 2, s. 212–219. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2005.08.020
- [34] JIANG, Jia Qian, Alex PANAGOULOPOULOS, Mike BAUER a Pete PEARCE. The application of potassium ferrate for sewage treatment. *Journal of Environmental Management* [online]. 2006, roč. 79, č. 2, s. 215–220. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2005.06.009