

Łukasz BRATEK\*, Marianna CZAPLIKA\*, Katarzyna JAWOREK\*

## **BADANIA MOŻLIWOŚCI OBNIŻENIA STĘŻENIA KWASU FENYLOARSENOWEGO Z KWAŚNYCH ROZTWORÓW WODNYCH PRZY UŻYCIU TECHNIK FOTOUTLENIANIA I FOTODEGRADACJI**

W pracy przedstawiono wyniki badań możliwości obniżenia stężenia kwasu fenylarsenowego z kwaśnych roztworów wodnych przy zastosowaniu technik fotodegradacji, utleniania oraz fotoutleniania. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano zróżnicowanie efektywności procesów rozkładu kwasu w zależności od rodzaju utleniacza tj. promieniowania UV, nadtlenu wodoru oraz układu skojarzonego UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Wyznaczono stałe szybkości reakcji rozkładu kwasu, przy założeniu reakcji pseudopierwszorzędowych w środowisku kwaśnym, które wynosiły odpowiednio  $1,09 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  dla procesu fotodegradacji,  $1,10 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  w przypadku utleniania nadtlenu wodoru oraz  $2,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  dla procesu skojarzonego UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. W procesie fotodegradacji kwasu fenylarsenowego stwierdzono powstawanie fazy stałej. Masę wytrąconego osadu określono na poziomie  $0,0374 \text{ g/dm}^3$ .

### **1. WPROWADZENIE**

Arsen w środowisku naturalnym występuje w postaci związków na różnym stopniu utlenienia: As(V), As(III), As(0) i As(-III). Ze względu na swoje właściwości toksykologiczne nieorganiczne związki arsenu zostały w 1987 r. wpisane na listę związków kancerogennych. Zgodnie z zaleceniem WHO, w większości krajów rozwiniętych dopuszczalne stężenie arsenu w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosi  $10 \mu\text{g/dm}^3$ . Zwiększone stężenie arsenu w środowisku ma zarówno przyczyny naturalne, jak i antropogeniczne, związane z obecną i realizowaną w przeszłości działalnością gospodarczą i przemysłową. Arsen jest składnikiem ponad 300 minerałów i przeważnie występuje razem z rudami metali nieżelaznych takich jak miedzi, ołowiu, cynku, złota

---

\* Instytut Metali Nieżelaznych, 44-100 Gliwice, ul. Sowińskiego 5, Tel. 32 2380 200, e-mail lukaszbr@imn.gliwice.pl

i uranu (np. energit  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) [5]. W wodach naturalnych arsen występuje głównie w formie anionowej, nie tworzy związków kompleksowych z kwasami humusowymi. Liczne badania wód pozwoliły na identyfikację 25 różnych związków tego pierwiastka. W środowisku wodnym o pH zbliżonym do obojętnego arseniany(III) występują w postaci cząstek obojętnych  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (pK 9,2), a arseniany(V) jako jony  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  i  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (pK 2,2; 6,8; 11,6). W zależności od potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (Eh) i pH arsen w wodach powierzchniowych może występować w różnych formach. Wysoki potencjał sprzyja występowaniu stabilnych form, takich jak:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{3-}$ . Przy średnim Eh w warunkach lekko redukujących dominują  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$ , natomiast przy niższych wartościach Eh stabilną formą jest arsen metaliczny. Przy bardzo niskim Eh pierwiastek ten może tworzyć  $\text{AsH}_3$ . W wodach o charakterze kwaśnym i w obecności siarczków stwierdzono obecność  $\text{HAsS}_2$ . Przy pH powyżej 3,7 przeważa forma  $\text{AsS}_2^-$ . W warunkach tlenowych arsen występuje głównie jako As(V), zaś w warunkach beztlenowych jako As(III). Organiczne związki arsenu takie jak: kwasy mono – i dimetyloarsenowe, arsenocholina oraz trimetyloarsyna i jej tlenki, a także substancje podobne do arsenobetainy [2], spotykane są przede wszystkim w glebach, jednakże mogą znajdować się w także w środowisku wodnym, częściej w ściekach i wodach powierzchniowych. Związki arsenoorganiczne zwykle występuje na piątym stopniu utlenienia i zostały wprowadzone do środowiska w wyniku stosowania ich jako broni chemicznej w I i II Wojnie Światowej oraz używania w przemyśle rolniczym. Kwasy p-arsanilowy i roxarsone są stosowane jako dodatki do pasz dla trzody chlewnej i drobiu, natomiast nitarson i karbarson używano ich w fermach indyków do zwalczania choroby wągrzycy. Kwas fenylarsenowy jest produktem przemian środowiskowych Pfiffkusa, broni chemicznej wykorzystywanej podczas I i II wojny światowej [9].

W obecnych czasach są poszukiwane efektywne metody usuwania związków arsenoorganicznych i arsenu z wód naturalnych i przemysłowych za pomocą procesów pogłębionego utleniania (AOP) z wykorzystaniem ozonu, nadtlenu wodoru, reakcji Fentona oraz promieniowania UV. Ponadto poszukuje się skutecznych metod, które mają na celu zatrzymanie związków arsenoorganicznych i arsenu w odpadach stałych przed deponowaniem ich w środowisku, usprawniania procesów technologicznych, w wyniku których związki arsenu i arsenoorganiczne przedostają się do środowiska (metalurgia metali kolorowych, spalanie paliw węglowych). Jedną z technik umożliwiającą usunięcie związków arsenoorganicznych z roztworów wodnych i uzyskanie stałych osadów są metody adsorpcyjne. W tym celu stosuje się takie materiały jak: węgiel aktywny, aktywny tlenek glinu oraz tlenki, wodorotlenki i uwodnione tlenki żelaza. Usuwanie arsenu z roztworów wodnych następuje w wyniku tworzenia kompleksów powierzchniowych poprzez wymianę ligandów (jonów arsenianów(V) i arsenianów(III) obecnych w roztworach wodnych na grupy hydroksylowe, znajdujące się na powierzchni adsorbentu [3]. W pracy [1] autorzy przeprowadzili badania

adsorpcji na getycie (FeOOH) i tlenkach aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wybranych związków arsenoorganicznych tj. kwasu p-arsalinowego oraz Roxarsonie.

Z danych literaturowych wynika, że usuwanie z roztworów związków arsenu(III) jest trudniejsze niż usuwanie arsenu(V), dlatego też zasadnym i stosowanym powszechnie procesem poprzedzającym usuwanie związków arsenu z roztworów technikami adsorpcyjnymi, absorpcyjnymi jest przeprowadzenie arsenu(III) w arsen(V) techniką utleniania lub techniką fotoutleniania. Techniką stosowaną w celu obniżenia stężenia związków arsenoorganicznych i arsenu z roztworów wodnych jest metoda utleniania w obecności promieniowania UV/VIS [6, 11, 12]. Fotoutlenianie As(III) zachodzi pod wpływem wysoce reaktywnych rodników jak  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}_2\cdot$ ,  $\text{HO}_2\cdot$  powstających w wyniku fotolizy związków absorbujących promieniowanie w zakresie UV/VIS. Wolne rodniki szybko utleniają As(III) do As(V), wykorzystując w tym celu tlen rozpuszczony w wodzie. Ważną rolę w tym procesie odgrywa tworzący się nadtlenek wodoru, posiadający zdolność bezpośredniego utleniania arsenu oraz generowania rodników  $\text{OH}\cdot$ . W pracy [13] przedstawiono możliwości usuwania kwasów monometyloarsenowego (MMA) oraz dimetyloarsenowego (DMA) z roztworów wodnych stosując techniki fotoutleniania promieniami UV w obecności związków silnie utleniających  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Wyniki badań wykazały, że reakcje fotoutleniania kwasów DMA i MMA najefektywniej przebiegają w układzie skojarzonym UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  - autorzy uzyskali 99,4% skuteczność utlenienia kwasu MMA do As(V) w czasie 21 minut oraz odpowiednio dla kwasu DMA 96,7% skuteczność w czasie 35 minut. Przeprowadzone testy wykazały, że procesy fotoutleniania kwasów DMA i MMA w roztworach wodnych w układach UV/ $\text{TiO}_2$  oraz UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  są mniej efektywne w porównaniu do układu UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Uzyskane wyniki wynoszą odpowiednio dla kwasu DMA 41,8% i 9,1% skuteczności przemiany do As(V) natomiast dla kwasu MMA 94,6% po 60 minutach i 16,4% skuteczności przemiany do As(V) gdy zastosowano fotoutlenianie UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Autorzy wykazali, że procesy utleniania związków arsenu (MMA, DMA i As(III)) zachodzą z wyższą efektywnością wtedy, gdy  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  są stosowane w układach skojarzonych z radiacją promieniami UV. Lescano et al.[10] wykazali, że skojarzenie nadtlenu wodoru i promieniowania UV jest bardzo efektywnym procesem utlenienia arsenu (III) do arsenu (V) w wodzie. Autorzy określili stałą szybkości reakcji utlenienia As(III) przez nadtlenek wodoru oraz stałą szybkości ataku rodników hydroksylowych i porównali uzyskane wyniki z wynikami referencyjnymi literaturowymi (tabela 1 i 2).

Tabela 1. Porównanie wartości oszacowanej stałej  $k_1$  szybkości reakcji utleniania As(III) przez  $\text{H}_2\text{O}_2$  do wartości literaturowych

Parametr	Wartość oszacowana	Wartości odniesienia
$k_1$ ( $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	$1,46 \cdot 10^3 \pm 9,70 \cdot 10^2$ (pH = 6,5) [10]	$5,5 \cdot 10^3$ (pH = 7,5) [10] $1,53 \cdot 10^4$ (pH = 10) [10]

gdzie  $k_1$  określono:

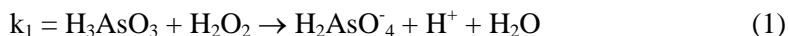
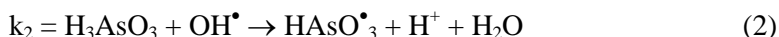


Tabela 2. Porównanie wartości oszacowanej stałej  $k_2$  szybkości reakcji utleniania As(III) przez atak rodników hydroksylowych do wartości literaturowych

Parametr	Wartość oszacowana	Wartości odniesienia
$k_2$ ( $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ )	$2,42 \cdot 10^{12}$ (pH = 5,6 – 6,7) [10]	$1,8 \cdot 10^{12}$ (pH = 1) [10] $1,0 \cdot 10^{12}$ (pH = 1-3) [10] $9,0 \cdot 10^{12}$ (pH = 10,6) [10]

gdzie  $k_2$  określono:



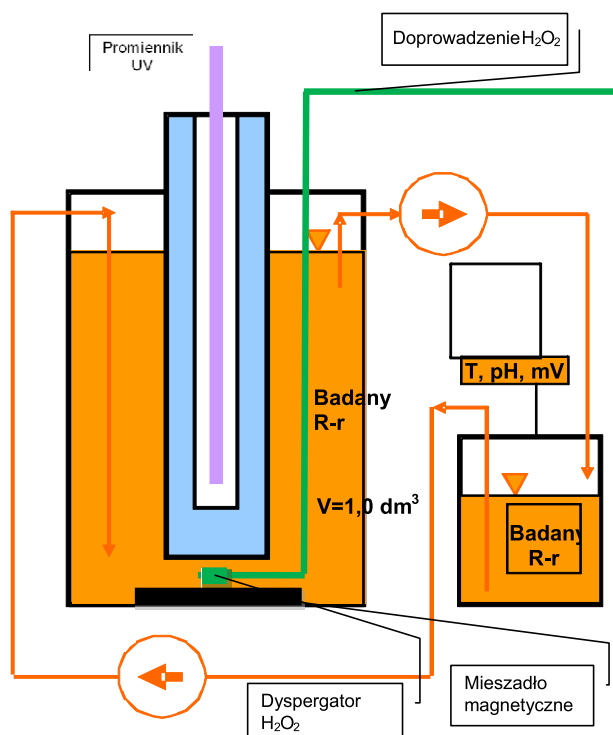
Badania [10] wykazały, że skojarzenie w procesach utleniania związków arsenu w roztworach wodnych radiacji promieniowania UV z nadtlenkiem wodoru zwiększa wydajność procesu. Pod wpływem promieni UV tworzą się rodniki hydroksylowe, które przyspieszają reakcję utleniania związków organicznych oraz nieorganicznych arsenu. W związku z wyżej przytoczonymi danymi literaturowymi podjęto badania mające na celu określenie możliwości obniżenia stężenia związków arsenoorganicznych z roztworów wodnych.

Celem niniejszych badań było określenie podstawowych parametrów kinetycznych procesu fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania kwasu fenyloarsenowego w środowisku kwaśnym. Jako utleniacze zastosowano nadtlenek wodoru i promieniowanie UV. Przedstawiono zróżnicowane efektywności procesów w zależności od warunków i rodzaju utleniacza. Stwierdzono powstawanie fazy stałej dla procesu fotodegradacji.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badania prowadzono przy użyciu roztworu kwasu fenyloarsenowego  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$  o stężeniu  $2,74 \text{ g/dm}^3$ , co odpowiada stężeniu arsenu w roztworze około  $1 \text{ g/dm}^3$ . Roztwór bazowy przygotowano przy użyciu kwasu fenyloarsenowego o czystości cz.d.a. oraz wody zdemineralizowanej, korygując w razie konieczności pH roztworu do poziomu ok. 2 kwasem solnym (1:1). Badania fotodegradacji i fotoutleniania z wykorzystaniem promieniowania UV, prowadzono w laboratoryjnym reaktorze UV „System 4”, firmy Kendrolab składającym się z niskociśnieniowej lampy rtęciowej charakteryzującej się emisją promieniowania o długości fali  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , reaktora o objętości  $V = 750 \text{ cm}^3$  z pompą cyrkulacyjną, oraz mieszadła magnetycznego. Czynnikiem utleniającym - nadtlenek wodoru wprowadzano do reaktora w rejon mie-

szadła magnetycznego. Dawkę  $\text{H}_2\text{O}_2$  określono na poziomie  $50 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$  ( $18,5 \text{ g}$ ) w stosunku do  $1 \text{ dm}^3$  roztworu wejściowego o stężeniu arsenu  $1 \text{ g/dm}^3$  i podawano do reaktora w 10 równych dawkach, w 10 minutowych odstępach czasu. W trakcie prowadzenia procesów fotodegradacji, utleniania nadtlenkiem wodoru oraz w układzie skojarzonym UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  mierzono w sposób ciągły pH, temperaturę używając pH-metru CP - 401 firmy Elmetron, potencjał redoks mierzono przy pomocy pH-metru CP - 315M firmy Elmetron. Natomiast przewodność elektrolityczną mierzono stosując konduktometru CDM 83 firmy Radiometer Copenhagen. Każdy eksperyment prowadzono przez 4 godziny. Próbkę roztworu do analizy ilościowej pobierano w odstępach 10 minutowych w pierwszych dwóch godzinach przebiegu testów. Następnie pobierano próbkę roztworu w trzeciej i czwartej godzinie trwania badań w celu określenia kinetyki rozkładu kwasu fenylarsenowego. Po każdym z cykli pozostawiano roztwory poreakcyjne w ciemnym naczyniu na okres 72 godzin. W przypadku, gdy stwierdzono powstawanie fazy stałej sączone je, a powstały osad suszono w temperaturze  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Długość czasu pozostawienia roztworów poprocesowych wynikała z kinetyki wytrącania osadów. Ideowy schemat stanowiska badawczego wykorzystywanego w badaniach kinetyki reakcji rozkładu kwasu fenylarsenowego przedstawiono na rys.1.



Rys. 1. Ideowy schemat stanowiska badawczego

## 2.1. PROCEDURY ANALITYCZNE

Próbki z badań kinetyki rozkładu kwasu fenyloarsenowego poddawano bezpośredniej analizie stosując metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją DAD (HPLC/DAD) (Perkin Elmer Series 200)

Kolumna: Aquapore OD-300 (7  $\mu\text{m}$ , 250 x 4,6 mm) (Perkin Elmer)

Faza ruchoma: 100 % 50mM buforu fosforanowego (pH 2,6)

Szybkość przepływu: 1  $\text{cm}^3/\text{min}$

Długość fal detekcji: 260 nm; 200 nm

Skład chemiczny wytrąconego osadu oznaczano w Zakładzie Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Proszków IMN przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JXA 8230 firmy JEOL. Próbki osadu naniesiono na przewodzące plasterki węglowe i napyłono dodatkowo węglem, aby zapobiec gromadzeniu się ładunku elektrycznego na badanej powierzchni. Wykonano obrazy elektronowe badanej powierzchni próbek w świetle elektronów wtórnych, na których zaznaczono miejsca wykonywanych analiz. Analizy składu chemicznego przeprowadzono dwoma metodami: z dyspersją energii (EDS), mniej czułą na rozwinięcie powierzchni oraz z dyspersją długości fali (WDS) charakteryzującą się znacznie większą dokładnością dla pierwiastków lekkich.

Efektywność procesu rozkładu kwasu fenyloarsenowego, określano w oparciu o efektywność procesu „ $Ef_s$ ” zdefiniowaną wzorem:

$$Ef_s = \frac{C_{we} - C_{wy}}{C_{we}} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

$C_{we}$  - stężenie czynnika w analizowanej próbce na wejściu do procesu,

$C_{wy}$  - stężenie czynnika w analizowanej próbce na końcu procesu.

Stałą szybkości reakcji rozkładu  $k$ , kwasu fenyloarsenowego dla procesów fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania określano w oparciu o równanie kinetyczne reakcji pseudopierwszorzędowej (wzór (4)):

$$k = \frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)}{t} \quad (4)$$

gdzie:

$C$  - stężenie analitu w danej próbce  $\text{mmol}/\text{dm}^3$

$C_0$  - stężenie analitu w próbce na początku procesu  $\text{mmol}/\text{dm}^3$

$t$  - czas po którym pobierano analizowaną próbkę

Cechami charakterystycznymi reakcji I rzędu są:

wykładnicze zmiany stężeń reagentów

stała szybkości reakcji nie zależy od stężenia

Zgodnie ze wzorem (5) wyznaczono czasy połowicznej przemiany  $\tau$

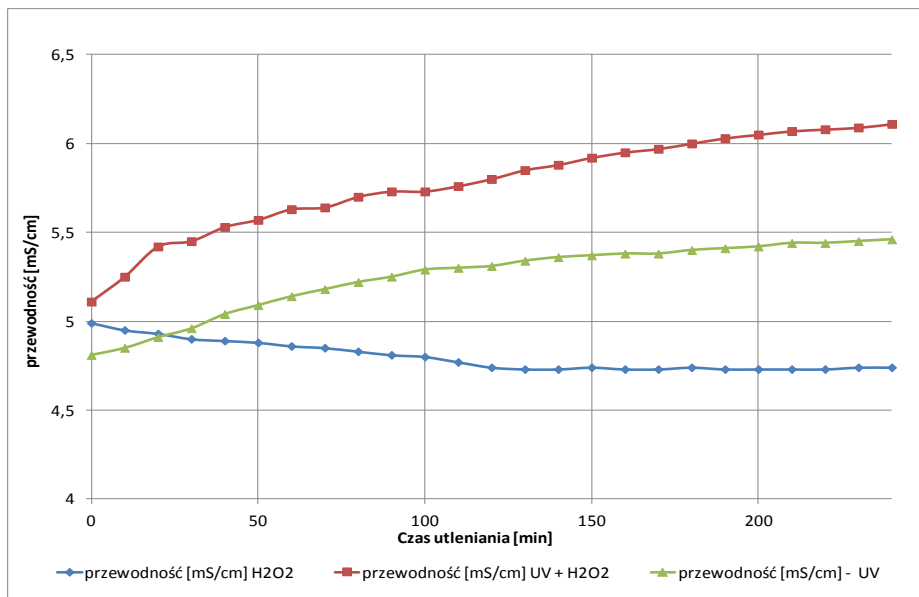
$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \text{ [s]} \quad (5)$$

### 3. WYNIKI BADAŃ

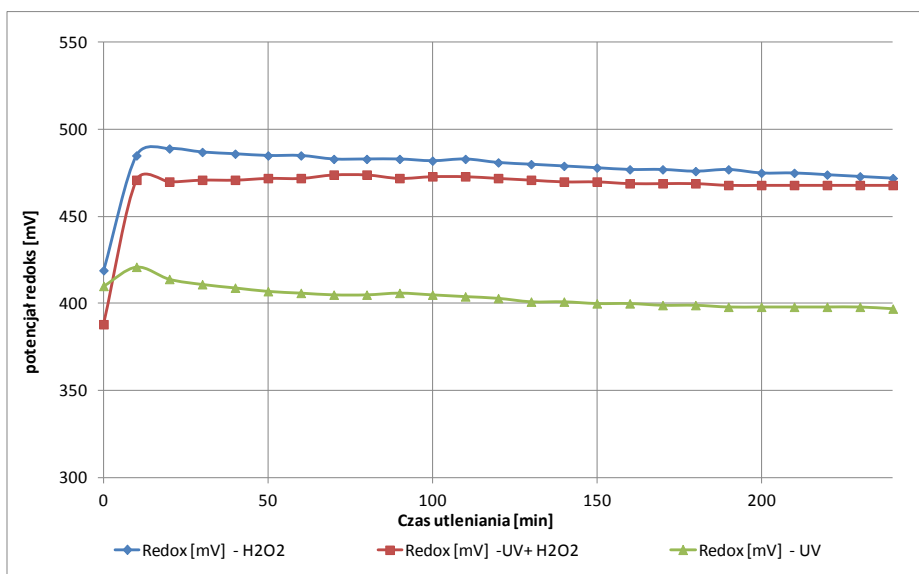
W ramach niniejszej pracy wykonano badania mające na celu określenie możliwości obniżenia stężenia kwasu fenyloarsenowego w kwaśnych roztworach wodnych stosując jako utleniacze promienie UV, nadtlenek wodoru oraz układ skojarzony UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Badania przeprowadzono na roztworach syntetycznych, w których źródłem arsenu organicznego był kwas fenyloarsenowy.

W trakcie prowadzenia badań monitorowano parametry procesu tj. odczyn pH roztworu, potencjał redoks, przewodność, temperaturę czynnika w reaktorze. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono krzywe zmienności tych parametrów w czasie trwania testów (rys. 2 i rys. 3). Zmiany przewodności elektrolitycznej w zależności od rodzaju użytego utleniacza w czasie procesu fotodegradacji, fotoutleniania i utleniania kwasu fenyloarsenowego zostały zaprezentowane na rysunku 2. Uzyskane wyniki (rys.2) wskazują na wzrost przewodności roztworu w funkcji czasu w przypadku procesów fotodegradacji, fotoutleniania nadtlakiem wodoru. Zjawisko to można wyjaśnić powstawaniem w wyniku działania promieniowania łatwo dysocjujących produktów pośrednich reakcji zarówno pierwotnych jak i wtórnych. Wzrost ten ściśle zależy do rodzaju procesu, w przypadku fotoutleniania nadtlakiem wodoru jest on większy w porównaniu do fotodegradacji. W procesie utleniania z użyciem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nie stwierdzono takiej zależności, w tym przypadku obserwujemy nieznaczny spadek wartości przewodnictwa w czasie trwania procesu.

Kolejnym parametrem fizykochemicznym monitorowanym w czasie trwania procesów był potencjał redoks roztworu. W każdym z omawianych przypadków w roztworze reakcyjnym panują warunki utleniające ( $E_h > 200 \text{ mV}$ ), jednakże obserwowane zmiany potencjału redoks roztworu reakcyjnego w funkcji czasu są zróżnicowane w zależności od procesu. W przypadku fotodegradacji obserwujemy praktycznie stałą wartość tego parametru (około 400 mV) w czasie trwania procesu. Charakterystycznym dla procesów utleniania nadtlakiem wodoru i fotoutleniania UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jest szybki wzrost potencjału redoks w pierwszym minutach trwania testów z poziomu około 400 mV do poziomu około 480 mV (rys.3). Natomiast w późniejszym czasie trwania badań obserwujemy stabilizację wartości potencjału redoks na poziomie około 470 mV.



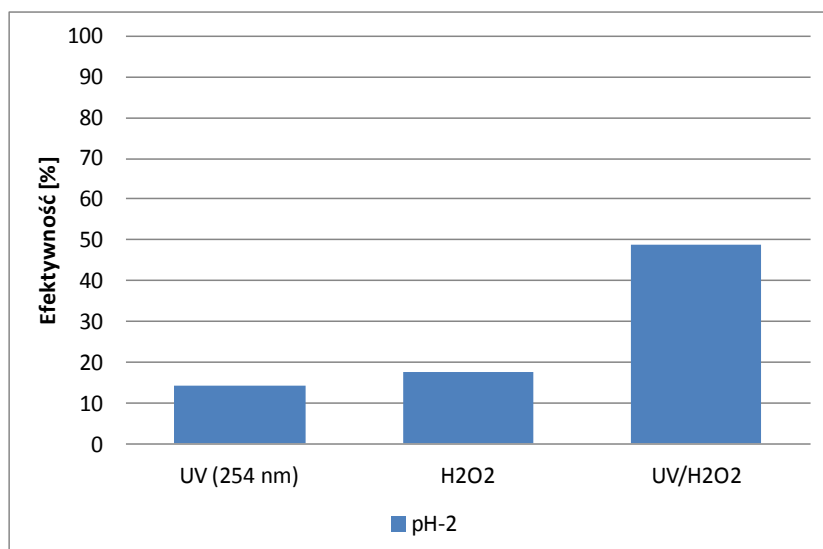
Rys. 2. Zmiany przewodności w zależności od rodzaju użytego utleniacza w czasie procesu fotodegradacji, fotoutleniania i utleniania kwasu fenoloarsenowego o stężeniu As  $1 \text{ g/dm}^3$ , przy  $\text{pH}=2$



Rys. 3. Zmiany potencjału redoks w zależności od rodzaju użytego utleniacza w czasie procesu fotodegradacji, fotoutleniania i utleniania kwasu fenoloarsenowego o stężeniu As  $1 \text{ g/dm}^3$ , przy  $\text{pH}=2$

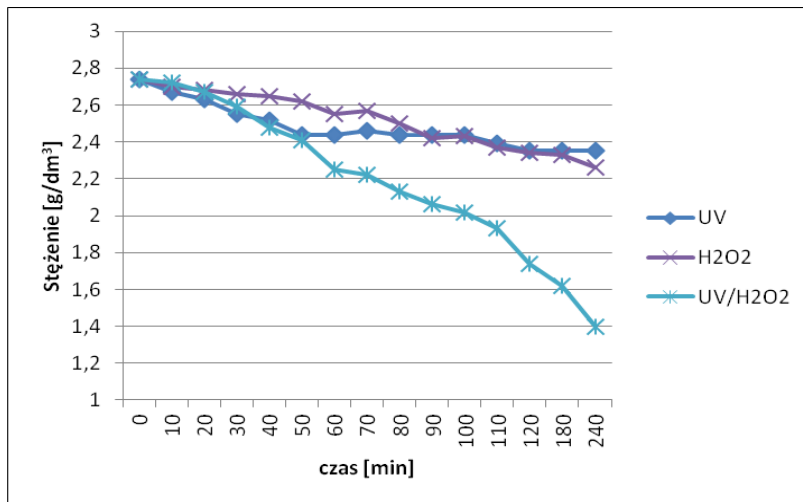


Wyniki badań efektywności rozkładu kwasu fenyloarsenowego w środowisku kwaśnym w zależności od rodzaju zastosowanego utleniacza przedstawiono na rysunku 4. Zależą one od warunków, rodzaju procesu i użytego utleniacza. Najniższą efektywnością wyznaczoną zgodnie ze wzorem (3) charakteryzuje się proces fotodegradacji. W procesie tym stwierdzono 14,23% rozkład kwasu fenyloarsenowego. Zastosowanie jako utleniacza nadtlenu wodoru skutkowało 17,52% rozkładem tego związku w roztworze o pH 2. Użycie układu skojarzonego UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umożliwiło zwiększenie efektywności rozkładu kwasu fenyloarsenowego do poziomu 48,91%. Istotne zwiększenie efektywności rozkładu kwasu fenyloarsenowego w procesie fotoutleniania wskazuje na efekt synergii wynikający z połączenia promieniowania UV o długości fali  $\lambda = 254 \text{ nm}$  z procesem utleniania nadtlakiem wodoru. Promieniowanie o tej długości fali sprzyjać będzie generowaniu rodników hydroksylowych, które inicjują szybkie reakcje rodnikowe.



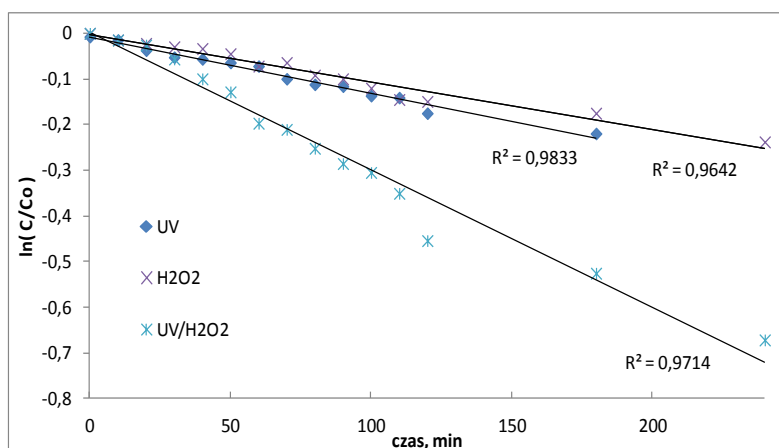
Rys. 4. Zależność efektywności rozkładu kwasu fenyloarsenowego w procesach fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania przy pH=2

Na podstawie wyników analiz stężenia kwasu fenyloarsenowego w pobranych próbkach wyznaczono krzywe rozkładu kwasu fenyloarsenowego w funkcji czasu (rys. 5).



Rys. 5. Krzywe rozkładu kwasu feniloarsenowego w procesach fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania przy pH=2

Warunkiem poprawności założenia, że reakcje rozkładu kwasu feniloarsenowego w środowisku kwaśnym przebiegają zgodnie z równaniem kinetycznym pseudo I rzędu jest wykazanie zależności liniowej między  $\ln(C/C_0)$  w funkcji czasu. Przedstawione na rysunku 6 zależności wykazały spełnienie zależności liniowej charakteryzujących się współczynnikami regresji  $R^2$  powyżej 0,95, co potwierdza poprawność przyjętego założenia. Zgodnie ze wzorem (4) wyznaczono stałe szybkości reakcji fotodegradacji, utleniania oraz fotoutleniania oraz połowicznego czasu przemiany przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 6. Zależność  $\ln(C/C_0)$  w czasie trwania procesów fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania kwasu feniloarsenowego przy pH=2

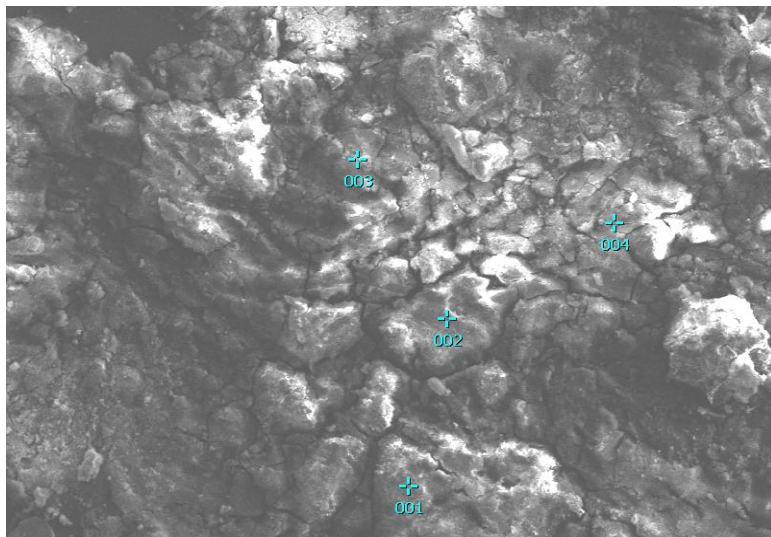
Wyniki wyznaczonych stałych szybkości reakcji rozkładu kwasu fenyloarsenowego w środowisku kwaśnym wskazują na silną zależność jej wartości od rodzaju zastosowanego utleniacza. Stwierdzono, że wśród badanych procesów rozkładu kwasu fenyloarsenowego (FA), najwolniej przebiega reakcja rozkładu z zastosowaniem promieniowania UV o długości fali  $\lambda < 254$  nm. W procesie tym stałą szybkości rozkładu przy założeniu reakcji pseudo-pierwszorzędowej wyznaczono na poziomie  $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (tabela 3), a połowiczny czas rozpadu określono na poziomie  $635 \text{ min}^{-1}$ . Zastosowanie jako utleniacza nadtlenu wodoru spowodowało wzrost stałej szybkości rozkładu kwasu do poziomu  $1,10 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , a połowiczny czas rozpadu dla tego procesu wyniósł  $630 \text{ min}^{-1}$ . Zastosowanie układu skojarzonego UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> skutkowało dwukrotnym wzrostem wartości stałej szybkości rozkładu w porównaniu do warunków, w których użyto tylko samego utleniacza. W tym przypadku wyznaczono wartość stałej szybkości reakcji na poziomie  $2,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , a czas połowicznego rozpadu określono na poziomie  $254 \text{ min}^{-1}$ .

Tabela 3. Parametry procesu fotodegradacji, utleniania i fotoutleniania roztworów kwasu fenyloarsenowego(FA), stężenie początkowe (FA) - 2,74 g/dm<sup>3</sup>

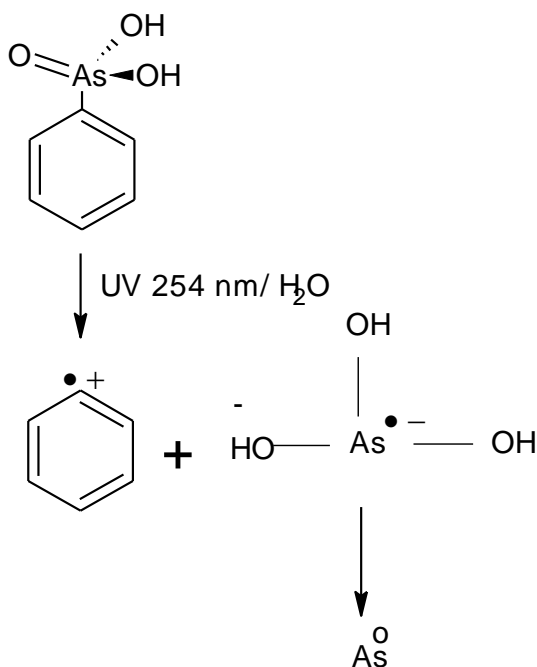
Czynnik utleniający	pH początkowe	pH końcowe	Stała szybkości rozkładu, [min <sup>-1</sup> ]	Połowiczny czas rozpadu t <sub>1/2</sub> , [min <sup>-1</sup> ]	Względne odchylenie standardowe RSD, [%]
UV (254 nm)	1,95	1,82	$1,09 \cdot 10^{-3}$	635,7	17,2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,94	1,84	$1,10 \cdot 10^{-3}$	630,0	16,6
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,93	1,75	$2,72 \cdot 10^{-3}$	254,7	27,4

W trakcie badań stwierdzono powstawanie fazy stałej tylko w warunkach fotodegradacji kwaśnego roztworu kwasu fenyloarsenowego. W środowisku tym związek występuje w formie zjonizowanej. Masa powstałego w procesie osadu wynosiła 0,0374 g/dm<sup>3</sup>. Analiza fazy stałej metodami rentgenowskimi wykazała, że głównymi jego składnikami były As (92%) oraz O<sub>2</sub> (5,7%). Na rysunku 7 przedstawiono strukturę uzyskanego osadu oraz punkty, w których wykonano analizę rentgenowską. Taki skład fazy stałej sugeruje, że reakcja fotodegradacji w pierwszym etapie powoduje wzbudzenie cząsteczki, a następnie fotolityczne rozerwanie wiązania pierścieni - arsen, a powstające jonorodniki benzenowy i AsO<sub>3</sub><sup>3+</sup> ulegają dalszym reakcjom wtórnym.

W wyniku takiego mechanizmu powstają produkty przejściowe obejmujące pierścieniowe związki organiczne ([4, 7, 8]) oraz związki arsenu, z których część wytrącana jest w formie arsenu pierwiastkowego lub tlenku arsenu. Ze względu na stosunek molowy As:O w osadzie można stwierdzić, że jedna z reakcji następczych lub wtórnych prowadzi do wytrącania As<sup>0</sup>. Proponowany schemat reakcji prowadzących do powstawania fazy stałej przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 7. Obraz elektronowy badanej powierzchni próbki osadu uzyskanego w trakcie fotodegradacji UV kwaśnego roztworu kwasu fenylarsenowego o stężeniu wejściowym arsenu  $1\text{g/dm}^3$



Rys. 8. Proponowany schemat przebiegu reakcji fotodegradacji kwasu fenylarsenowego

### 3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Efektywność rozkładu kwasu fenylarsenowego w procesach prowadzonych przy pH 2 zależy od warunków, rodzaju procesu i użytego utleniacza. Stwierdzono, że wśród badanych procesów rozkładu kwasu fenylarsenowego, najmniej efektywna jest fotodegradacja. W procesie tym nastąpiło usunięcie 14,23 % kwasu fenylarsenowego, a stała szybkości rozkładu przy założeniu reakcji pseudo-pierwszorzędowej wynosiła  $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Zastosowanie jako utleniacza nadtlenu wodoru skutkowało 17,52% rozkładem tego związku. Użycie promieniowania UV w układzie skojarzonym UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> umożliwiło zwiększenie efektywności rozkładu kwasu do poziomu 48,91%. Stałą szybkości reakcji rozkładu dla układu skojarzonego wyznaczono na poziomie  $2,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Użycie promieniowania UV o długości promieniowania fal  $\lambda < 254 \text{ nm}$  w procesie fotodegradacji kwasu fenylarsenowego, skutkowało wytrąceniem osadu zbudowanego głównie z arsenu (92%). Masę powstałego w procesie osadu określono na poziomie  $0,0374 \text{ g/dm}^3$ .

#### LITERATURA

- [1] CHEN WAN-RU, HUANG CHING-HUA „*Surface adsorption of organoarsenic roxarsone and arsilinic acid on iron and aluminium oxides*” *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 28 May 2012, Pages 378-385.
- [2] CHOONGA THOMAS S.Y., CHUAH T.G., ROBIAHA Y., GREGORY KOAY F.L., AZNI I. „*Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview*” – *Desalination* 217 (2007) 139–166.
- [3] CLIFFORD D.A., GHURYE G.L, w: red. Frankenberger W.T., *Environmental chemistry of arsenic*, Marcel Dekker, New York 2002, 217.
- [4] CZAPLICKA M., KUROWSKI R., FIJAŁKOWSKA A., BRATEK Ł. „*Usuwanie zanieczyszczeń w wodach technologicznych metalurgii metali nieżelaznych za pomocą reakcji Fentona*” – *Rudy i Metale Nieżelazne* R58 / 2013 nr.7 str 365-369.
- [5] DZIUBEK J. „*Badania technologiczne nad usuwaniem związków arsenu ze ścieków przemysłowych*” – *Ochrona Środowiska* Nr4, 2006.
- [6] GARCÍA M.G., D’HIRIART J., GIULLITTI J., LIN H., CUSTO G., DEL V M., HIDALGO, LITTER M.I. AND BLESA M.A., „*Solar light induced removal of arsenic from contaminated groundwater: the interplay of solar energy and chemical variables*”. *Solar Energy*, 77 (2004) 601–613.
- [7] JAWOREK K., CZAPLICKA M. „*Optymalizacja metod oznaczania wybranych związków arsenoorganicznych w środowisku wodnym*” *Sprawozdanie IMN nr 7203/13*.
- [8] JAWOREK K., CZAPLICKA M. „*Opracowanie metod oznaczania wybranych związków arsenoorganicznych technikami chromatografii gazowej i wysokosprawnej chromatografii cieczowej*” *Sprawozdanie IMN nr 6987/11*.
- [9] Kinoshita K., Shida Y., Sakuma C., Ishizaki M., Kiso K., Shikino O., Ito H., Morita M, Ochi T., Kaise T. (2005) *Determination of diphenylarsinic acid and phenylarsonic acid, the degradation products of organoarsenic chemical warfare agents, in well water by HPLC – ICP – MS; Appl. Organ. Chem.* 19: 287- 293.

- [10] LESCANO M., ZALAZAR C., CASSANO A., BRANDI R. „*Kinetic modeling of Arsenic (III) oxidation i water employing the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*” Chemical Engineering Journal 211-212, 5 October 2012, Pages 360-368.
- [11] MAREET T. EMETT AND GING H. KHOE „*Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions*” Wat. Res. Vol. 35, No. 3, pp. 649 - 656, 2001.
- [12] WEGELIN M., GECHTER D., HUG S., MAHMUD A. AND MOTALEB A., „*SORAS a simple arsenic removal process, in Rural and Peri-urban Water Treatment*”, EAWAG, 2005
- [13] YOON SUNG-HWAN, LEE SEOCKHEON, KIM TAE-HUN, LEE MYUNJOO, YU SEUNGHO „*Oxidation of methylated arsenic species by UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>*” Chemical Engineering Journal 173, 28 April 2011, Pages 290-295.

STUDIES INTO POSSIBILITIES TO REDUCE THE CONCENTRATION OF PHENYL ARSENIC  
ACID IN ACIDIC AQUEOUS SOLUTIONS BY APPLICATION OF PHOTOOXIDATION  
AND PHOTODEGRADATION TECHNIQUES

The paper presents research results concerning the possibility to decrease the concentration of phenyl arsenic acid from aqueous acid solutions by application of photodegradation techniques, oxidation and photooxidation processes. Basing on the conducted research it was shown a differentiation of the effectiveness of acid decomposition processes depending on the type of oxidizing agent i.e. UV radiation, hydrogen peroxide and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combined system. Assuming the pseudo first-order reactions in the acidic environment, the constant reaction rates were determined at the following levels  $1.09 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  for photodegradation,  $1.10 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  in case of oxidation by hydrogen peroxide and  $2.72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combined process. It was found that the solid phase is formed during the photodegradation of phenyl arsenic acid. The mass of precipitated deposit is determined at the level of  $0,0374 \text{ g/dm}^3$ .