

마그네타이트를 이용한 selenite와 selenate의 분리

민제호^{1, 2} ★ · 김승수² · 백민훈² · 배기서¹

¹충남대학교 녹색에너지기술전문대학원, ²한국원자력연구원
(2011. 7. 6. 접수, 2011. 7. 26. 승인)

Separation of selenite and selenate using magnetite

Je Ho Min^{1, 2} ★, Seung Soo Kim², Min Hoon Baik² and Kie Seo Bae¹

¹Graduate School of Greenenergy Technology, Chung-nam National University, 79,
Daehangno, Yuseong 305-764, Korea

²Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-Daero, Yuseong, Daejeon 305-353, Korea

(Received July 6, 2011; Accepted July 26, 2011)

요 약: 셀레늄은 인체의 필수영양소로써 환경에서 또한 많은 관심을 가지고 있는 원소이다. 셀레늄은 자연수에서 주로 +4가의 selenite (SeO_3^{2-})와 +6가의 selenate (SeO_4^{2-})로 용해되어 있는데, 이들의 독성 및 화학적 성질은 매우 다르다. 따라서 자연수에서 셀레늄의 거동을 이해하기 위해서는 이들 두 화학종을 분리하는 것이 필요하다. 기존에 알려진 알루미늄이나 충전 컬럼과 이온크로마토그래피를 이용한 selenite와 selenate의 분리방법들은 silicate 때문에 자연수에 직접 적용하기가 곤란하였다. 따라서 마그네타이트가 용액의 pH에 따라 selenite와 selenate를 흡착하는 정도가 다르므로 마그네타이트가 충전된 컬럼을 이용하여 이들의 분리를 수행한 결과, 성공적으로 분리할 수 있었다. 아울러 자연수에 존재하는 다른 음이온들 중에서 silicate는 selenite의 흡착을 방해하므로 silicate의 농도를 고려하여 충분한 양의 마그네타이트를 사용하여야만 한다.

Abstract: Selenium is one of the interesting elements in human body, because it's important micro-nutrient for human health as the essential biological tissue in protein. Selenite (SeO_3^{2-}) and selenate (SeO_4^{2-}) are the dominant dissolved selenium species in natural water, and their toxicity and chemical properties are very different each other. Thus it is necessary to separate the two selenium species for understanding selenium behaviors in natural waters. Some reported methods, using an alumina-filled column and an ion chromatography, to separate the selenite and selenate may be difficult to directly apply to the natural water. Therefore magnetite selectively adsorbs selenite and selenate according to pH of solution, the separation of selenite and selenate using a magnetite-filled column was successfully obtained at weak alkali solutions. Moreover, the influence of dissolved anions in natural water at the selenite sorption onto magnetite was also investigated because they could hinder the sorption of selenite onto magnetite. In other to directly apply to the natural water, reactive sites of magnetite should be considered because dissolved silicate in natural water can hinder the adsorption of selenite onto magnetite.

Key words : separation, selenite, selenate, magnetite, adsorption

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8524 Fax : +82-(0)42-868-8850

E-mail : jhmin1031@gmail.com

1. 서 론

셀레늄은 인체의 필수영양소로서, 건강 분야에서 많은 관심을 갖는 원소이다. 대부분의 셀레늄은 식물을 통해서 섭취되는데, 토양에 포함되어있는 셀레늄 양에 따라서 식물에 함유된 셀레늄 양이 다르다. 셀레늄의 일일 권장 섭취량은 50-200 µg로서, 결핍증으로는 간장애, 근무력증, 조로, 소화기관 또는 배설기관에 암이 발생한다. 그러나 750 µg/일 이상을 섭취하면 머리와 치아가 빠지고 피로감이 증가하며, 이 역시 암 발생의 원인이 된다. 이와 같이 셀레늄은 결핍과 과다 섭취 사이에 차이가 매우 작은 원소이다.^{1,2}

셀레늄은 자연수 중에 대체로 20~500 µg/L의 셀레늄이 용해되어 주로 +4가의 selenite (SeO₃²⁻)와 +6가의 selenate (SeO₄²⁻)로 존재한다. 문헌에 따라 그 독성이 서로 다르다고 알려져 있는데, 특히 무기물 형태의 셀레늄이 유기물 형태의 셀레늄보다 독성이 높고, selenate가 selenite보다 위해도가 높은 것으로 알려져 있다.^{3,4} 또한, 셀레늄은 화학종에 따라 지하수에서 거동 및 생물학적 가용성에 많은 차이를 보이므로 이들 화학종을 분리/농축하는 기술이 요구된다. 지금까지 Graphite furnace atomic absorption spectrometry를 이용하여 자연수에 녹아있는 selenite와 selenate 분리·농축하는 연구⁵ 및 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-modified alkyl silica 마이크로컬럼을 이용하여 자연수 중에 있는 아세닉(As)과 셀레늄을 분리하는 연구가 시도된 바 있다.⁶ 흡착을 이용한 방법으로는 polytetrafluorethylene fiber,⁷ 이온교환수지,⁸ 다공성 TiO₂,⁹ AlO₂¹⁰의 고체흡착제를 이용하여 흡착분리 할 수 있는 연구가 진행되었다. 하지만 polytetrafluorethylene fiber나 TiO₂는 순도높은 셀레늄 화학종을 분리할 수 있지만 흡착제 가격이 비싸다는 단점이 있고, AlO₂는 selenite와 selenate를 모두 흡착시켜 각각 용리시켜 셀레늄 화학종을 분리하는 방법으로 순도높은 셀레늄 화학종 분리가 어렵다.

헤마타이트(hematite), 고에타이트(goethite), 마그네타이트(magnetite)와 같은 산화철들은 selenite 또는 selenate를 흡착할 수 있는데,^{11,12} 마그네타이트는 산성 조건에서 selenite와 selenate를 동시에 흡착하는 반면, 높은 pH 용액에서는 두 화학종을 모두 흡착하지 않는다.¹³ 마그네타이트에 존재하는 Fe(II)는 셀레늄의 산화수를 변화시킬 수도 있는데, 중성이상의 pH 용액에서 마그네타이트에 의한 selenite의 환원여부는 아직도 논쟁중이다.^{14,15} T. Missana 등¹¹은 마그네타이트에, M.

Rovira 등¹⁶은 고에타이트와 헤마타이트에 대한 selenite와 selenate의 흡착실험결과로부터 표면흡착모델을 이용한 평형상수 및 흡착기작을 제시하였다.

이에 본 연구에서는 마그네타이트를 사용한 회분식, 컬럼실험과 이온크로마토그래피를 이용하여 selenite와 selenate 분리를 시도하였다. 또한, 마그네타이트에 의한 selenite와 selenate 흡착분리는 지하수에 존재할 수 있는 음이온(SiO₃²⁻, CO₃²⁻, F⁻)에 의해 방해받을 수 있는데, 이들의 영향도 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 장비

Selenite와 selenate 화학종 분리를 위한 회분식 실험에는 마그네타이트 분말(Showa)을 사용하였고, BET 비표면적은(Micrometrics ASAP) 77.3K에서 질소를 흡착시킨 결과, 5.11 m²/g인 것으로 측정되었다. 컬럼실험에는 직경이 100 µm이상인 알루미늄(Al₂O₃, Aldrich) 분말과 마그네타이트(Fe₃O₄, 일본 고순도화학연구소) 과립형태분말을 분쇄하여 체로 쳐서 직경 75~250 µm 입자를 사용하였다. 이 입자들을 산, 염기, 증류수 순으로 여러 번 세척한 다음, 50 °C 오븐에서 1일 동안 건조하였다. Selenite와 selenate 원액은 Na₂SeO₃ (Aldrich) 및 Na₂SeO₄ (Aldrich)를 각각 18.2 MΩ-cm의 초순수(Milli-Q, Millipore)에 용해하여 제조하였다. 그 외에 실험에 사용한 시약은 pro analysis 급 이상의 시약을 사용하였다. 실험용기로는 polypropylene (PP) 병을 사용하였고, 고-액 분리를 위한 여과는 0.22 µm polyether sulfone (PES, Millipore사) 주사기필터를 사용하였다.

이온크로마토그래피를 위한 기기로는 Dionex사 DX-500을 사용하였으며, 셀레늄의 총 농도분석은 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Perkin-Elmer, Elan 6100)로 foward power (1350 W), reflected power (0.5 W), coolant gas flow rate(14 L/min.), data intergation time(2초)의 조건에서 측정하였다.

2.2. 알루미늄 컬럼을 이용한 분리실험

알루미늄을 이용한 selenite와 selenate의 분리는 PyszynAska 등¹⁰의 실험방법에 따라 수행하였다. 입자 크기가 약 100 µm인 알루미늄 0.5 g을 직경이 15 mm인 원통형 튜브에 10 mm 높이로 충전하였다. 이 컬럼에 0.01 M 질산용액을 흘려주어 알루미늄 표면을

활성화시킨 후, 증류수를 여러 번 흘려주어 세척하였다. pH를 7로 조절한 1 mM selenite와 selenate 각 용액을 3 mL씩 취해 각기 다른 컬럼에 0.5 mL/min 유량으로 흘려주었다. 컬럼에 흡착된 selenate을 용리시키기 위해 0.1 M 암모니아수 1 mL씩 주입하여 3회 세척하고, selenite를 용리시키기 위해 4 M 암모니아수를 2 mL씩 주입하여 5회 세척하였다. 두 세척액을 따로 수집하여, 용리된 셀레늄의 농도를 ICP-MS로 측정하였다.

2.3. 이온크로마토그래피 방법

Dionex사 IonPac® AS14 (42×50 mm) 컬럼의 지하수 분리조건 따라서 3.5 mM Na₂CO₃/1.0 mM NaHCO₃ 용리액을 유속 1.2 mL/min으로 흘려주고, 전기전도도 측정시 ASRS®-ULTRA II, ϕ 4 mm suppressor로 용리액의 바탕 전도도를 낮추어 측정하였다. 검출기로는 전기전도도 검출기를 사용하였다. 이러한 조건의 이온크로마토그래피를 이용하여 10 mg/L의 selenite와 selenate를 컬럼에 주입하여 머무름시간(retention time)을 측정하였다.

2.4. 마그네타이트를 이용한 회분식 흡착실험

20 mM의 NaClO₄ 전해액에 selenite 혹은 selenate의 농도가 0.001~0.1 mM이 되도록 용액을 제조하였다. 이들 용액 20 mL에 마그네타이트 1.0 g씩을 넣고, 용액의 pH를 7~11로 조절한 다음, 3~7일 동안 교반하였다. 반응 후 0.22 μm PES필터로 여과한 시료용액에 초고순도 질산을 20 μL씩 첨가하여 시료의 침전 및 시료병면에 셀레늄의 흡착을 방지하였다. 실험적으로 얻은 마그네타이트의 비표면적(5.11 m²/g)과 문헌에 알려진 마그네타이트의 단위면적당 반응사이트 수(2.5 sites/nm²)^{11,12}를 이용하여 실험용액에 가한 마그네타이트 1.0 g의 반응기 수를 계산한 결과, 약 2×10⁻⁵ mole를 얻었다. 이 값은 실험용액 20 mL에 존재하는 0.001~0.1 mM의 셀레늄 이온과 반응하기에 충분한 양이다.

일반적으로 심부 암반 지하수 중에는 F⁻, CO₃²⁻, SiO₃²⁻ 음이온들이 0.1~1 mM 존재한다.¹⁷ 따라서 이 농도영역의 음이온들이 마그네타이트에 대한 셀레늄 이온의 흡착을 방해하는 지 조사하였다.

2.5. 마그네타이트를 이용한 컬럼식 흡착실험

내경 5 mm 주사기 형태의 컬럼 끝에 0.22 μm PES 주사기필터를 끼우고, 분쇄한 75~250 μm 크기의 마그네타이트 0.5 g을 50 mm 높이로 충전하였다(Fig.

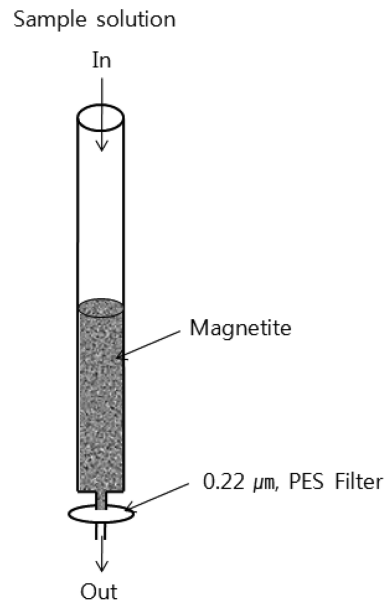


Fig. 1. Column used for the separation of selenium species.

1). 1×10⁻³ M Selenite와 selenate 저장용액을 각각 만들어 selenite:selenate mole비가 1:0, 0:1, 1:1, 1:2, 2:1 되도록 비혼합 또는 혼합용액을 만들었다. 실험에 앞서 마그네타이트가 충전된 컬럼에 10 mM NaCl 용액을 2회 흘려주어 컬럼을 충분히 씻겨주었다. 준비한 비혼합 또는 혼합 셀레늄용액에서 0.5 mL씩 취하여 컬럼별로 주입하여 빠져나온 용액 0.5 mL씩 채취하고, 흡착되지 않은 셀레늄을 씻어내기 위해서 10 mM NaCl 용액 0.5 mL를 4회 흘려주어 총 2.5 mL 용액 채취하였다. 그 후, pH 12.5 NaOH 용액 0.5 mL를 6회 흘려주어 흡착된 셀레늄을 탈착시켰다. 컬럼을 통과하는 용액의 속도는 약 0.5 mL/min이었다.

3. 결 과

3.1. 알루미늄을 이용한 분리

알루미늄에 의한 selenite와 selenate의 분리 실험결과를 Table 1에 나타내었다. 문헌¹⁰과 달리, 알루미늄

Table 1. Fractions of selenium eluted from the alumina-filled column

Species	No sorbed amount (%)	Amount desorbed by 0.1 M NH ₄ OH (%)	Amount desorbed by 4.0 M NH ₄ OH (%)
Selenite	33.1	63.2	3.7
Selenate	65.3	34.7	-

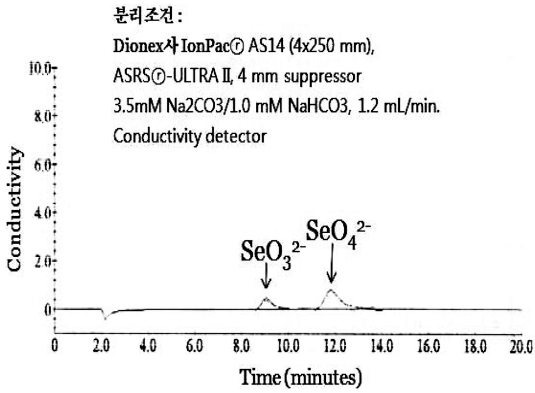


Fig. 2. Chromatogram of selenite and selenate.

를 이용한 컬럼실험에서 selenite와 selenate의 상당량이 알루미늄에 흡착되지 않았고, 0.1 M의 암모니아수를 흘려주었을 때 알루미늄에 흡착되어 있는 selenite가 탈착되었다. 따라서 알루미늄과 암모니아를 이용해 selenite와 selenate를 선택적으로 탈착시켜 분리하는 방법으로 순수한 selenite와 selenate를 얻기가 어려울 것으로 판단된다.

3.2. 이온크로마토그래피

일반적으로 자연수 중 음이온을 분리하는 조건에서 얻은 selenite와 selenate의 크로마토그램을 Fig. 2에 나타내었다. 이 조건에서 selenate의 정량은 가능할 것이나, selenite의 지연시간이 지하수에 과량으로 존재하는 sulfate의 지연시간과 겹치므로,¹⁸ 실제 자연수 중에서 selenite의 정량은 곤란할 것으로 판단하다. 다만, ICP-MS 등을 이용하여 용액 중 총 셀레늄의 농도를 측정 한 후, 이온크로마토그래피로 selenate만의 양을 측정하여 그 농도차를 이용하여 간접적으로 selenite의 양을 정량할 수는 있다.

3.3. 마그네타이트를 이용한 회분식 흡착실험 결과

pH, 경쟁음이온에 따른 selenite와 selenate의 마그네타이트에 대한 흡착특성을 실험한 결과 흡착율 ([Se]_{sorbed}(%))은 초기농도([Se]_{initial})와 흡착반응 후 농도([Se]_{final})를 이용하여 아래 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$[Se]_{sorbed}(\%) = \frac{[Se]_{initial} - [Se]_{final}}{[Se]_{initial}} \times 100 \quad (1)$$

Selenate는 pH 7~11 전 영역에서 마그네타이트에 흡착하지 않는 반면, selenite는 pH 7~10에서 마그네

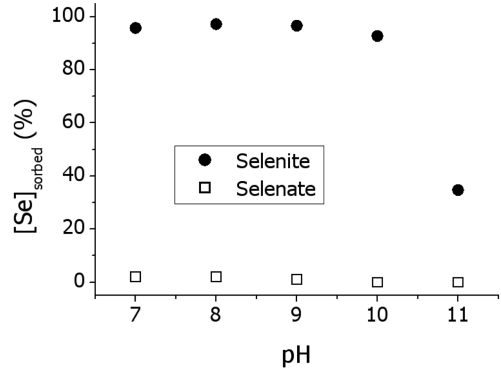


Fig. 3. Sorption of selenite and selenate onto magnetite as a function of pH at ionic strength = 0.2 M, [Se]_{initial} = 0.01 mM and magnetite/solution = 50 g/L.

타이트에 95% 이상 흡착하였다. 그러나 pH가 10을 초과할 경우 selenite의 흡착이 급격히 감소하여, pH 11에서는 마그네타이트에 흡착된 양이 40% 이하로 나타났다(Fig. 3).

표면흡착모델을 이용한 마그네타이트에 selenite의 흡착기작은 아래 반응식 (2)와 같이 물이 형성되는 inner-sphere 화합물을 형성하여¹¹ 쉽게 탈착되지 않을 것으로 예상된다. 그러나 selenate는 흡착되지 않았는데, 이는 열역학자료를 이용해 실험조건(0.01 mM selenate, 이온강도 0.2 M NaClO₄)에서 selenate의 화학종을 계산한 결과, Fig. 4와 같이 pH 7~11에서 대부분 HSeO₄⁻가 아닌 SeO₄²⁻형태로 존재하여 흡착하지 않는 것으로 생각된다. Martinex 등¹³은 약산성에서 SeO₄²⁻가 수화물을 형성하는 약한 물리적인 결합을 형성할 수 있다고 하였지만, 염기조건인 본 실험에서는 SeO₄²⁻ 흡착반응이 확인되지 않았다.

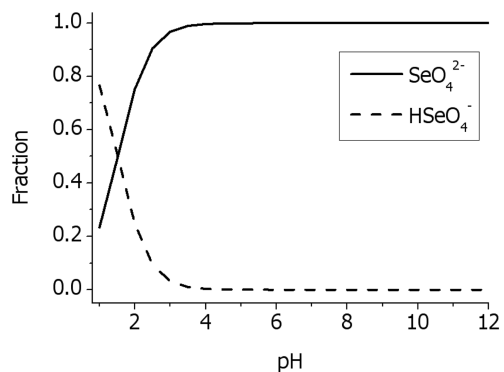


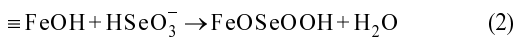
Fig. 4. Fractions of hexavalent selenium species as a function of pH at [Se(VI)]_{initial} = 0.01 mM and ionic strength = 0.2 M.

Table 2. The amounts of selenite sorbed on magnetite in the solutions containing carbonate, fluoride and silicate, respectively

Selenite concentration (mM)	Na ₂ CO ₃ (mM)	NaF (mM)	Na ₂ SiO ₃ (mM)	pH	^{a)} [Se] _{sorbed} (%)
0.01	-	-	-	9.1	98.3
	1	-	-	9.1	95.9
	-	0.1	-	9.0	98.6
	-	1	-	9.0	98.4
	-	0.1	-	9.9	96.2
	-	1	-	9.9	95.5
	-	-	1	9.1	58.1
0.1	-	-	1	9.0	39.6

$$^a) [Se]_{\text{sorbed}}(\%) = \frac{[Se]_{\text{initial}} - [Se]_{\text{final}}}{[Se]_{\text{initial}}} \times 100$$

where, [Se]_{final} : concentration of selenium after adsorption on magnetite
 [Se]_{initial} : concentration of selenium before adsorption on magnetite



일반적인 자연수 중에 존재하는 음이온들이 selenite의 흡착에 미치는 영향을 Table 2에 나타내었다. 이 표에서 보는 바와 같이, F⁻, HCO₃⁻와 달리 SiO₃²⁻는 마그네타이트에 대한 selenite의 흡착을 크게 감소시켰다. 이는 SiO₃²⁻와 SeO₃²⁻가 마그네타이트의 같은 반응기에 경쟁적으로 흡착하는 것으로 생각된다. 따라서, 용액 중에 약 1 mM SiO₃²⁻가 존재하는 자연수에서 selenite/selenate 화학종을 분리시켜 위해서는 SiO₃²⁻의 농도를 고려하여 반응기가 1 mM 이상인 마그네타이트가 사용되어야 할 것으로 생각된다.

3.4. 마그네타이트 컬럼을 이용한 분리 결과

회분식실험 결과로부터 마그네타이트에 대한 selenite와 selenate의 흡착량 차이를 이용한 이들의 분리는 pH가 중성 혹은 약염기 조건에서 가능하였다. Selenite, selenate 각 용액과 이들의 혼합용액을 마그네타이트가 충전된 컬럼에 흘려준 결과를 Table 3에 나타내었다. 이 표에서 흡착량 R(%)은 다음 식 (3)과 같이 컬럼에 주입된 양(A_{in})과 pH 12.5 NaOH 용액으로 세척하여 나온 양(A_{out})의 비로 계산하였다.

$$R(\%) = \frac{A_{\text{out}}}{A_{\text{in}}} \times 100 \quad (3)$$

Table 3에서 보는 바와 같이 pH 7과 9에서 0.01 mM selenite만 존재하는 용액의 경우, 95% 이상이 흡착되었고, selenate 용액은 0.2% 미만으로 거의 흡착되지 않았다. 또한, selenite:selenate가 1:1, 1:2, 2:1인 혼합용액들의 경우, 마그네타이트에 흡착된 셀레늄의

Table 3. The amount of selenium sorbed on the magnetite-filled column for the respective selenite and selenate solutions, and their mixture solutions with different molar fractions.

pH	Selenite (μmol)	Selenate (μmol)	Amount In (μmol)	Amount Out (μmol)	R(%) ^{a)}
7	0.171	0.000	0.171	0.170	99.3
9	0.000	0.171	0.171	0.001	<0.3
7	0.171	0.171	0.342	0.169	49.3
7	0.114	0.228	0.342	0.103	30.2
7	0.228	0.114	0.342	0.204	59.7
8	0.171	0.171	0.342	0.170	49.7
8	0.114	0.228	0.342	0.115	33.5
8	0.228	0.114	0.342	0.210	61.5
9	0.171	0.171	0.342	0.177	51.7
9	0.114	0.228	0.342	0.115	33.7
9	0.228	0.114	0.342	0.208	60.7

$$^a) R(\%) = \frac{A_{\text{out}}}{A_{\text{in}}} \times 100$$

where, A_{out} : amount of selenium eluted by pH 12.5 NaOH
 A_{in} : amount of selenium injected into a column

양(R)이 각각 51~54%, 30~33%, 63~69%로 나타났으므로, selenite만이 선택적으로 흡착된 것이라고 판단된다. Selenite가 pH 11이상에서는 마그네타이트에 흡착하지 않으므로, 컬럼에 pH가 12.5인 NaOH 용액을 흘려줌으로서 흡착된 selenite를 거의 회수할 수 있었다. 이는 마그네타이트 표면에 수산기가 selenite보다 더 강하게 결합함을 의미한다. 따라서 selenite와 selenate의 분리를 위해서는 selenite와 selenate가 혼합된 용액의 pH를 7~9로 조절한 후, 마그네타이트 컬럼

에 주입한다. 칼럼에 흡착되지 않는 selenate를 중성 NaCl 용액으로 세척해 낸 다음, 흡착된 selenite을 강염기 용액으로 세척하여 용리시킨다. 또한, 이 과정에서 사용한 강염기 NaOH용액은 마그네타이트의 반응 사이트를 활성화시키므로, 단지 증류수로 세척하여 칼럼을 재사용할 수 있다.

4. 결 론

알루미나 이용하여 selenite와 selenate를 분리하는 방법으로는 이들의 순수한 화학종을 얻기가 곤란하였다. 이온크로마토그래피를 이용하여 selenite와 selenate의 정량은 흔히 사용하는 음이온 분리조건에서 selenite가 자연수에 다량 존재하는 sulfate와 유사한 지연시간을 가지므로, 이를 위해서는 새로운 분리조건이 연구되어야 한다.

pH 7-9에서 마그네타이트는 selenite를 흡착하는 반면, selenate는 흡착하지 않는다. 또한, selenite의 마그네타이트 표면흡착은 inner-sphere complex를 형성하므로 쉽게 탈착되지 않지만, 수산기의 농도가 높은 pH 12.5 이상의 용액을 이용하면 흡착되어있는 selenite를 쉽게 탈착시킬 수 있다. 이러한 성질을 이용하여 마그네타이트가 충전된 컬럼을 사용하여 selenite만을 컬럼에 흡착시킨 다음, NaOH용액으로 탈착시키는 방법은 selenate를 제외한 selenite만을 분리, 회수할 수 있을 것이다. 또한, NaOH용액을 이용하면 selenite 탈착과 흡착제 재활성화를 한 과정에 할 수 있고, 흡착제의 손실도 저감할 수 있다. 다만, 용액중에 존재하는 SiO_3^{2-} 는 selenite의 흡착을 방해하므로, SiO_3^{2-} 의 농도를 고려하여 충분한 양의 마그네타이트를 사용하여야만 한다.

참고문헌

1. V. Chand and S. Prasad, *J. Hazard. Mater.*, **165**(1-3), 780-788 (2009).
2. L. Schomburg, U. Schweizer and J. Kohrle, *Cell. Mol.*

- Life Sci.* **61**, 1998-1995 (2004).
3. M. E. Monero, C. Perez-Conde and C. Camara, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 681-686 (2000).
4. P. C. Hernandez, J. F. Tyson, P. C. Uden and D. Yates, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **22**, 298-304 (2007)
5. S. Li and N. Deng, *Anal Bioanal Chem*, **374**, 1341-1345 (2002).
6. C. Xiong, M. He and B. Hu, *Talanta*, **76**, 772-779 (2008).
7. C. Y. Lu, X. P. Yan, Z. P. Zhang, Z. P. Wang and L. W. Liu, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 277-281 (2004).
8. C. H. Yu, Q. T. Cai, Z. X. Guo, Z. G. Yang and S. B. Khoo, *Spectrochim. Acta*, **58B**, 1335-1349 (2003).
9. C. Z. Huang, B. Hu and Z. C. Jiang, *Spectrochim. Acta* **62B**, 454 (2007).
10. K. PyrzynÅska, P. Drzewicz and M. Trojanowicz, *Anal. Chimica Acta*, **363**, 141-146 (1998).
11. T. Missana, U. Alonso, A. C. Scheinost, N. Granizo and M. Garcia-gutierrez, *Geochemi. et Cosmochimica Acta*, **73**, 6205-6217 (2009).
12. N. Jordan, C. Lomenech, N. Marmier, E. Giffaut and J. J. Ehrhardt, *J. Coll. Inter. Sci.*, **329**, 17-23 (2009).
13. M. Martinex, J. Gimenez, J. De Pablo, M. Rovira and L. Duro, *Applied Surface Science*, **252**, 3767-3773 (2006).
14. A. C. Scheinost, R. Kirsch, D. Banerjee, A. Fernandez-Martinez, H. Zaenker, H. Funke and L. Charlet, *J. Contam. Hydrol.*, **102**, 228-245 (2008).
15. R. L. A. Loyo, S. I. Nikitenko, A. C. Scheinost and M. Simonoff, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 2451-2456 (2008).
16. M. Rovira, J. Gimenez, M. Martinex, X. M. Llado, J. Pablo, V. Marti and L. Duro, *J. Hazardous Materials*, **150**, 279-284 (2008).
17. S. S. Kim, M. H. Baik, J. W. Choi, H. S. Shin and J. I. Yun, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **286**, 91-97 (2010).
18. N. Miekeley, R. C. Pereira, E. A. Casartelli, Ana C. Almedia and M. F. B. Carvalho, *Spectrochimica Acta Part B*, **60**, 633-641 (2005).