

Roman Leboda
Andrzej Gierak
Paweł Grochowicz

WYKORZYSTANIE KARBOSILI DO ANALIZY ORGANICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ WODY

W analizach śladowych zanieczyszczeń naturalnego środowiska istnieje potrzeba zagęszczania próbek różnego typu substancji występujących w stężeniach poniżej wykrywalności stosowanych detektorów [1, 2]. Do tego celu stosuje się m. in. ekstrakcję z fazy ciekłej lub na ciele stałym. Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz jest czasochłonna, wymaga dużych objętości odczynników i jest mało powtarzalna. Dlatego coraz częściej zwraca się uwagę na drugi typ ekstrakcji. W tym przypadku wykorzystuje się różnego rodzaju adsorbenty, które mają za zadanie wychwytywać selektywnie określone grupy substancji. Stosuje się tutaj m. in. adsorbenty węglowe typu sadze grafityzowane [3], chemicznie modyfikowane żele krzemionkowe [4] i inne niemodyfikowane adsorbenty. Istnieje wiele związków, które nie mogą być zagęszczane na wymienionych adsorbentach. Niektóre z tych adsorbentów są bardzo trudne do wytwarzania. Dlatego prowadzi się poszukiwania nowych typów adsorbentów nadających się do wykorzystania w procesie ekstrakcji składników roztworów wodnych i niewodnych.

Omówione poniżej badania dotyczą wykorzystania złożonych adsorbentów węglowo-krzemionkowych (karbosili) do wydzielania z roztworów wodnych składników mieszanin różnych typów związków organicznych, m. in. pestycydów, trójhalemetanów, ropopochodnych i innych. W niniejszej pracy ograniczono się do analizy trójhalemetanów (THM) w wodzie. Substancje te powstają na skutek chlorowania wody pitnej. Źródłem THM-ów w wodzie wodociągowej mogą być zanieczyszczenia wód ujmowanych (substancje humusowe, ścieki), a w niektórych przypadkach migracja z tworzyw stosowanych w technice wodociągowej. THM-y wykazują właściwości karcinogenne oraz mutagenne. Obecność w wodzie bromoformu może pogarszać jej właściwości organoleptyczne.

Metoda oznaczania

Ponieważ w wodzie w największych ilościach może występować chloroform (CHCl_3), dlatego związek ten uznawany jest za wskaźnikowy dla całej grupy THM-ów. Norma WHO dla CHCl_3 wynosi 30 mg/m^3 . Badania wykonane w Polsce pozwalają wnioskować, że THM-y występują w wodzie do picia w niektórych miastach w znacznych ilościach i mogą być na poziomie kilkuset mg/m^3 . Polska Norma (PN-

-81/C-04549.01) umożliwia oznaczanie THM-ów w wodzie w ilościach nie mniejszych niż $1-8 \text{ mg/m}^3$ (w zależności od oznaczanego związku), przy czym metoda ta jest bardzo czasochłonna.

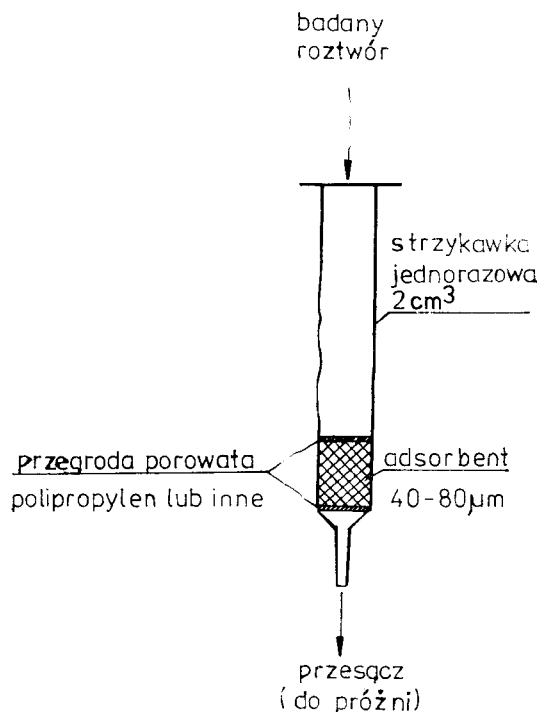
Do wyodrębniania THM-ów z wody stosowane są różne techniki. Dużym powodzeniem cieszy się ekstrakcja ciecz-ciecz za pomocą n-pentanu [5]. Poziom wykrywalności THM-ów jest wysoki i przy zastosowaniu chromatografu z detektorem wychwytu elektronów może wynosić $0,1 \text{ mg/m}^3$. Stosując taką metodykę można wydatnie skrócić czas analizy oraz polepszyć wykrywalność poszczególnych substancji. W omawianych badaniach zastosowano chromatograf gazowy jako analizator zanieczyszczeń wody, lecz proces wyodrębniania w układzie ciecz-ciecz zastąpiono ekstrakcją na ciele stałym. Badania czołowych firm światowych (np. Supelco, Szwajcaria), zajmujących się produkcją specjalnych sorbentów, m. in. do kolumn i przedkolumn chromatograficznych, wykazały przewagę takiego procesu w stosunku do innych sposobów wyodrębniania, wzbogacania lub oczyszczania mieszanin substancji.

Technika ekstrakcyjna

Ekstrakcja z fazy stałej jest wypadkową wzajemnego oddziaływania trzech składników: adsorbentu, substancji analizowanej i rozpuszczalnika. Substancja analizowana silnie oddziałuje z adsorbentem niż pierwotny rozpuszczalnik. Z kolei rozpuszczalnik eluujący musi przezwyciężyć siły występujące pomiędzy adsorbentem i analizowanymi substancjami. A zatem wzajemne oddziaływania pomiędzy rozpuszczalnikiem i adsorbentem oraz substancją analizowaną muszą być z wielką starannością wyważone, czyli powodzenie procesu ekstrakcji zależy od właściwej selekcji wypełnienia kolumny i eluujących rozpuszczalników. Istnieją w praktyce różnego rodzaju rozwiązania układów ekstrakcyjnych, pozwalających realizować równocześnie kilka ekstrakcji z wykorzystaniem próżni lub przy ciśnieniu normalnym. Najprostszą kolumnę ekstrakcyjną, stosowaną w niniejszej pracy, przedstawia rysunek 1.

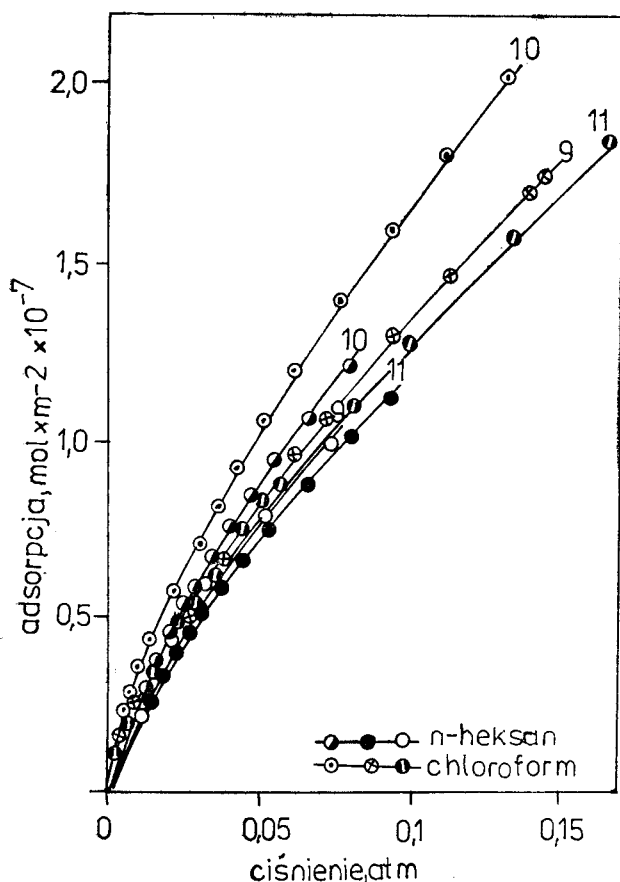
Badane adsorbenty

Przy wyborze adsorbentów stosowano dwa kryteria. Po pierwsze, analizowano izosteryczne ciepła adsorpcji (q_{st}°) chloroformu jako przedstawiciela THM-ów oraz n-heksanu — potencjalnego ekstrahentu. Po drugie, wyznaczano izotermę adsorpcji par tych substancji.



Rys. 1 Schemat próbnika do ekstrakcji z fazy stałej

Typowe izotermy pokazano na rysunku 2. Chodziło o wybór takiego adsorbentu, który wykazuje różnice w wymienionych charakterystykach.



Rys. 2 Porównanie przebiegu izoterm adsorpcji n-heksanu i chloroformu na adsorbentach Nr 9, 10 i 11

Poniżej podano krótką charakterystykę testowanych adsorbentów.

(A) — Karbosile otrzymane przez zwęglanie CH_2Cl_2 na powierzchni żelu krzemionkowego typu Si100, firmy Merck (RFN):
 Nr 1 — wyjściowy żel krzemionkowy Si100, frakcja ziarna 0,088—0,1 mm;

Nr 2 — piroliza CH_2Cl_2 w 500°C w czasie 6 godz. w autoklawie,

Nr 3 — piroliza CH_2Cl_2 w 500°C w reaktorze dynamicznym,

Nr 4 — piroliza CH_2Cl_2 w 700°C w reaktorze dynamicznym,

(B) — Karbosile otrzymane przez pirolizę CH_2Cl_2 na powierzchni żelu krzemionkowego i dodatkowo modyfikowane w celu usunięcia aktywnych (polarnych) grup powierzchniowych:

Nr 5 — karbosil wygrzewany w atmosferze argonu w 500°C , 6 godz.,

Nr 6 — karbosil wygrzewany w atmosferze wodoru, 500°C , 6 godz.,

Nr 7 — obrabiany parą wodną w autoklawie, 250°C , 6 godzin,

(C) — Adsorbenty chemicznie modyfikowane silanami: ODS (oktadecylosilanem), TMCS (trójmetylosilanem) i HMDS (heksametylo-disilazanem):

Nr 8 — firmowy (Merck, RFN) żel krzemionkowy, modyfikowany ODS, typu RP-18, 60—80 μm ,

Nr 9 — karbosil preparowany przez pirolizę n-oktanolu na powierzchni żelu krzemionkowego (500°C , 6 godz.) w autoklawie, a następnie modyfikowany hydrotermicznie i chemicznie (HMDS),

Nr 10 — adsorbent otrzymany jak Nr 9, lecz silanizowany TMCS,

Nr 11 — karbosil preparowany jak Nr 9, lecz silanizowany HMDS a następnie TMCS.

W tabeli 1 zestawiono podstawowe charakterystyki powierzchni wyżej wymienionych adsorbentów. Szczegóły preparatyki tego typu adsorbentów można znaleźć w pracach [6—9].

Tabela 1
 WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWE TESTOWANYCH WYPEŁNIENI PRÓBNIKÓW

Adsorbent	Powierzchnia właściwa	Zawartość węgla	Ciepło adsorpcji, kcal/mol	
	m ² /g	%	n—heksam	chloroform
Nr 1	380	—	8,6	8,2
Nr 2	300	1,7	7,6	6,5
Nr 3	239	16,5	15,1	8,0
Nr 4	271	25,5	11,5	16,7
Nr 5	312	11,4	10,7	9,6
Nr 6	326	12,2	8,8	6,8
Nr 7	280	14,0	8,6	9,8
Nr 8	150	—	—	—
Nr 9	105	4,78	13,7	12,3
Nr 10	92	5,22	14,5	12,9
Nr 11	104	5,35	14,1	12,4

Stosowane ekstrakanty

W oparowaniu [5] zaleca się n-pentan jako ekstrahent THM-ów w układzie ekstrakcyjnym ciecz-ciecz. W omawianych badaniach

ekstrakcję takich substancji prowadzono za pomocą n-pentanu i n-heksanu. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 2, n-heksan jest lepszym ekstrahentem, ponieważ pozwala odzyskiwać znacznie większe ilości THM-ów.

Tabela 2
PORÓWNANIE EFEKTYWNOŚCI EKSTRAKЦИИ THM-ów Z WODNEGO ROZTWORU ZA POMOCĄ N-PENTANU I N-HEKSANU

Ekstrahent	Odzysk substancji, %		
	CHCl ₃	CCl ₄	CHBr ₃
n-pentan	40,2	15,0	5,0
n-heksan	57,8	34,1	67,3

Dobór ekstrahentu niekiedy jest uzależniony od możliwości oddzielenia go od oznaczanych substancji na posiadanej kolumnie chromatograficznej. Teoretycznie na przykład korzystniej byłoby zastosować CS₂ jako silny ekstrahent. Niestety eluuje on w podobnych czasach retencji do THM-ów, co uniemożliwia ich analizę.

Ekstrakcja THM-ów z wody

Przygotowano dwa roztwory wzorcowe THM-ów, tj. w wodzie i w n-heksanie, o następujących stężeniach wybranych substancji modelowych:

$$\text{CHCl}_3 - 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ g/dm}^3$$

$$\text{CCl}_4 - 1,59 \cdot 10^{-7} \text{ g/dm}^3$$

$$\text{CHBr}_3 - 2,6 \cdot 10^{-6}$$

Jednym mililitrem wodnego roztworu wzorcowego skażano 100 cm³ wody destylowanej i przepuszczano ją przez próbnik (rys. 1) wypełniony kolejnymi adsorbentami (tabela 1). Następnie z próbnika dwukrotnie ekstrahowano THM-y n-heksanem używając za każdym razem po 1 cm³ ekstrahentu (I i II, tabela 3). Czystość n-heksanu (firmy PARK, Scientific Limited, Northampton U.K.) badano chromatograficznie. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej. Używano chromatografu firmy Giede, 18.3 (NRD) z detektorem wychwyty elektronów (ECD). Kolumna stalowa, 2 m × 4 mm, wypełniona Chromosorbem W+10% SE 30. Gaz nośny — azot oczyszczony, 40 cm³/min. Temperatura kolumny: 60°C, dozownika i detektora: 120°C. Kolejność elucji poszczególnych THM-ów wyznaczano

przez dozowanie na kolumnę mieszaniny modelowej (rys. 3).

W tych samych warunkach dozowano na kolumnę roztwór wzorcowy oraz ekstrahowane z próbnika THM-y. Pozostałość THM-ów w wodzie, po przepuszczeniu jej przez próbnik, wyznaczano przez ekstrakcję n-heksanem w układzie ciecz-ciecz. Analizy ilościowe dokonywano poprzez porównywanie wysokości pików z odpowiednimi chromatogramami substancji modelowych (rys. 4). Otrzymane dane zestawiono w tabeli 3.

Z analizy tych danych wynikają następujące uogólnienia:

- standardowo stosowane, jako wypełnienia próbników i przedkolumn, niemodyfikowane i chemicznie modyfikowane żele krzemionkowe typu RF-18 nie wykazują pożądanych właściwości ekstrakcyjnych w stosunku do THM-ów rozpuszczonych w wodzie (adsorbent Nr 1 i 8),
- niemodyfikowane karbosile na ogół wykazują wyższe odzyski bromopochodnych metanu niż żele krzemionkowe, mimo tego nie są one dostatecznie sprawne dla pełnej analizy THM-ów,
- termiczna modyfikacja karbosili w atmosferze Ar i H₂ z reguły poprawia sprawność próbników; najlepszą efektywność uzyskano po obróbce hydrotermicznej karbosilu w autoklawie (adsorbent Nr 7);
- najbardziej efektywnymi okazały się próbniki wypełnione karbosilem otrzymanym przez zwęglenie n-oktanolu i następnie obrabianym hydrotermicznie, po czym silanizowanym (ads. Nr 9, 10, 11).

Procesy zachodzące w próbnikach składają się z dwu etapów:

- adsorpcji THM-ów z roztworu wodnego na powierzchni wypełnienia kolumny ekstrakcyjnej (rys. 1),
- elucji (desorpcji) THM-ów z powierzchni adsorbentu niepolarnym n-heksanem.

Rys. 3 Kolejność elucji składników mieszaniny THM-ów

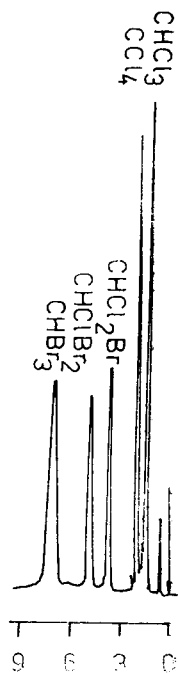
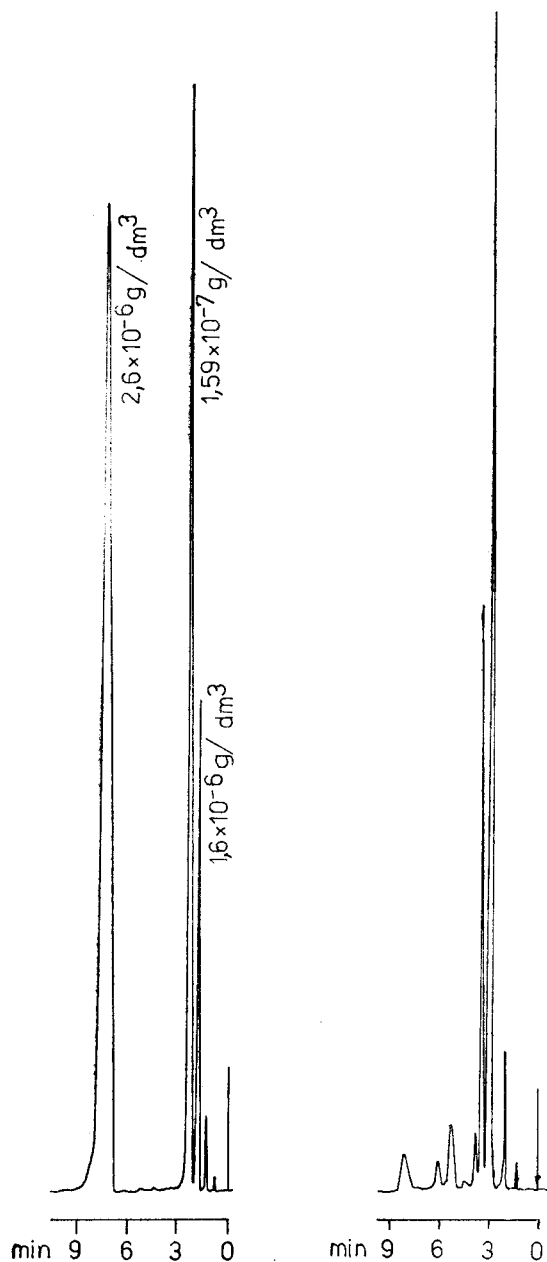


Tabela 3
WYNIKI TESTOWANIA PRÓBNIKA WYPELNIANEGO ADSORBENTAMI ZESTAWIONYMI W TABELI 2

Substancja ekstrahowana	Porcje (1 cm ³) n-heksanu	Adsorbent Nr:										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CHCl ₃	I	34.2	22.4	9.7	21.0	25.8	32.5	41.6	36.0	42.9	42.3	45.5
	II	35.6	21.0	8.3	18.0	27.0	23.7	47.2	35.3	32.1	32.2	34.5
	Suma	69.8	43.4	18.0	39.0	52.8	56.2	88.8	71.3	75.0	73.5	80.0
	Pozostałość	30.1	44.7	37.0	29.0	31.5	22.5	11.0	23.8	24.3	22.9	20.0
CCl ₄	I	8.8	20.7	10.4	14.9	6.0	7.5	35.3	24.5	24.2	28.6	29.3
	II	2.7	14.9	7.3	25.0	16.9	7.1	63.3	10.7	6.8	4.6	5.5
	Suma	11.5	35.6	17.7	39.0	22.9	14.6	98.6	35.2	31.0	33.2	34.8
	Pozostałość	7.7	21.7	34.3	12.0	35.3	26.4	1.7	9.6	18.7	6.7	10.7
CHBr ₃	I	3.7	10.7	3.0	23.0	7.1	7.6	1.8	16.5	68.8	90.8	83.7
	II	2.5	5.5	3.0	51.0	9.8	4.7	1.8	4.5	20.0	8.0	10.7
	Suma	6.2	16.2	6.0	74.0	16.9	12.3	3.6	21.0	88.8	98.8	94.4
	Pozostałość	21.3	21.6	24.7	25.0	1.6	52.6	2.5	10.2	2.9	—	5.0



Rys. 4 Chromatogram modelowej mieszaniny THM-ów o znanych stężeniach oraz wyniki przykładowej analizy wody wodociągowej z Lublina (500 cm³ wody na próbniku Nr 11, ekstrahowane 2 cm³ n-heksanu)

Stąd charakter powierzchni adsorbentu (hydrofilowy — hydrofobowy) odgrywa zasadniczą rolę w przypadku analizy mieszaniny THM-ów. Niepolarny charakter powierzchni preferuje sorbowanie się mniej polarnych składników roztworu wodnego, czyli THM-ów. W przeciwnym przypadku, tj. gdy powierzchnia adsorbentu jest polarna, bardziej uprzy-

wilejowane są czsteczki H₂O, dlatego próbnik będzie wykazywał niższe sprawności, tak jak to ma miejsce np. na krzemionce (ads. Nr 1). Niepolarny charakter powierzchni adsorbentu jest również korzystny przy ekstrakcji z niego zaadsorbowanych składników n-heksanem. Przy zbyt silnej ich adsorpcji należałoby użyć większych objętości n-heksanu dla desorpcji. W tabeli 3 wartości podanych tam sum (I+II) i pozostałości w przesączu po próbniku nie zawsze bilansują się do 100%. Oznacza to, że ekstrakcja z próbника dwoma cm³ n-heksanu (I i II) jest niewystarczająca i część THM-ów pozostaje na powierzchni próbника. Ekstrahowanie większymi ilościami n-heksanu jest niekorzystne ze względu na duże rozcieńczenie roztworu, co w konsekwencji obniża wykrywalność analizowanych substancji.

Podsumowanie

Efektywność odzyskiwania poszczególnych tróhalometanów zależy nie tylko od właściwości powierzchniowych adsorbentu, lecz również od rodzaju składnika adsorbowanego na nim z fazy ciekłej. Chemicznie modyfikowane karbosile, które okazały się najlepszymi sorbentami, posiadają lepsze właściwości adsorpcyjne niż chemicznie modyfikowane żele krzemionkowe.

LITERATURA

1. A. G. WITENBERG, B. W. JOFFE: Gazowaja ekstrakcja w chromatograficznym analizie. Chimija, Leningrad 1982.
2. Yu. S. DRUGOW, W. G. BIERIEZKIN: Gazo-chromatograficzieskij analiz zagriazniennogo wozducha. Chimija, Moskwa 1981.
3. P. CICCIOI, E. BRANCALEONI, A. CECINATO, C. Di PAOLO, A. BRACHETTI, A. LIBERTI: Gas chromatographic Evaluation of the Organic Components Present in the Atmosphere at Trace Levels with the Aid of Carbo-pack B for Pre-concentration of the Sample. J. Chromatogr., 1986, 351, p. 433—449.
4. G. W. LISICZKIN i inni: Modificirowannyye kremnieziemy w sorbcji, katalizie i chromatografii. Chimija, Moskwa 1986.
5. S. SADOWSKI: Oznaczanie tróhalotanów w wodzie do picia i potrzeb gospodarczych (metodyka). Państwowy Zakład Higieny, Warszawa 1985.
6. R. LEBODA: Preparation of Complex Carbon-Silica Adsorbents with Different Properties. Chromatographia, 1980, 9, p. 549—554.
7. R. LEBODA: The Chemical Nature of Adsorption centers in Modified Carbon-Silica Adsorbents, Prepared by the Pyrolysis of Alcohols. Chromatographia, 1980, 11, p. 703—708.
8. R. LEBODA: Preparation and Modification of Complex Pyrolytic Carbon-Silica Adsorbents. Chromatographia, 1981, 9, p. 542—528.
9. R. LEBODA: Dynamiczna metoda preparatyki adsorbentów węglowo-mineralnych, Inżyn. Chem. i Proc., 1982, 2, s. 343—349.

R. Leboda, A. Gierak, P. Grochowicz ON THE APPLICATION OF CARBOSILICON ADSORBENTS TO ANALYSIS OF ORGANIC POLLUTANTS

Extraction columns for the concentration of trihalomethanes (THM) were packed with carbosilicon adsorbents (carbosils), n-hexane being the extraction solvent. THM analyses were carried out by gas chromatography, using an ECD detector. Carbosils were

prepared by pyrolysis of CH₂Cl₂ and n-octanol on the surface of silica gel. The surface properties of carbosils were modified to investigate their influence on the extraction efficiency. For the purpose of comparison, the tests involved conventional adsorbents, viz. non-modified and chemically modified silica gels. The highest efficiencies were achieved in extraction columns packed with silicane-modified carbosils. The method proposed in this paper enables determination of almost total THM in the water at their concentration of 10⁻⁶ to 10⁻⁵ g/dm³.