

Roman Leboda
Andrzej Gierak
Andrzej Łodyga
Franciszek Czechowski

ZASTOSOWANIE KRAJOWYCH ADSORBENTÓW WĘGLOWYCH W ANALIZIE ZANIECZYSZCZEŃ WODY

W analizie śladowych ilości zanieczyszczeń wód i powietrza z powodzeniem stosuje się metody adsorpcyjnego zateżnienia substancji. W metodach tych wykorzystuje się różnego rodzaju sorbenty, jak np. nie modyfikowane i modyfikowane żele krzemionkowe, tlenki glinu, adsorbenty węglowe itp. W literaturze krajowej można znaleźć wiele publikacji, w których stosowano węgle aktywne, zwłaszcza do wyodrębniania substancji organicznych zawartych w powietrzu [1—3], przed ich analizą metodą chromatografii gazowej. W cytowanych artykułach stosowano tzw. węgiel aktywny do chromatografii gazowej, pochodzący z Hajnowskich Zakładów Suchej Destylacji Drewna w Hajnówce. Jakkolwiek adsorbent ten zupełnie nie nadaje się do bezpośredniego użycia w chromatografii, to jednak autorzy tych prac pokazali sposób wykorzystania go w praktyce analitycznej. W pracach [4, 5] podano możliwość przystosowania krajowych przemysłowych węgla aktywnych, produkowanych w Hajnówce, do chromatografii gazowej, po ich odpowiedniej modyfikacji [6].

W niniejszej pracy omówiono wyniki badań nad przydatnością węgla aktywnych (przygotowywanych do wdrożenia do produkcji) w analizach fenolu, jego chloro- i nitropochodnych oraz trójhalemetanów (THM). Są to związki należące do najczęściej występujących zanieczyszczeń środowiska naturalnego. Mają one działanie mutagenne i kancerogenne. Dlatego ich analiza stanowi ważny element w ocenie jakości wód.

Metodyka badań

Polskie Normy PN-72/C-04602 przewidują oznaczanie sumaryczne fenolu i jego pochodnych, poprzez wydzielanie lotnych związków fenolu drogą destylacji z roztworu kwasowego, a następnie reakcję z 4-aminoantypiryną w środowisku zasadowym ($pH = 10 \pm 0,2$) w obecności żelazicyjanku potasu jako utleniacza. W wyniku tej reakcji powstają barwne indofenolany, które ekstrahuje się chloroformem. Sumaryczną zawartość fenoli oznacza się spektrofotometrycznie lub fotokolorymetrycznie. Inna metoda oznaczania fenoli polega na wydzielaniu lotnych fenoli przez destylację w środowisku kwasowym i następnie bromowaniu roztworem bromianowo-bromkowym, którego nadmiar oznacza się jodometrycznie.

Ten krótki opis metod zalecanych do stosowania w kraju pokazuje, jak złożone są sposoby oznaczania fenoli w wodzie. Podobnie jest z oznaczaniem THM-ów. Problem ten omówiono w pracy [7], w której do wyodrębniania i zagęszczania THM-ów zaproponowano technikę ekstrakcji na ciele stałym (solid-phase extraction). Analizę jakościową i ilościową wykonywano za pomocą chromatografu gazowego. Obecnie tę samą technikę zastosowano w testowaniu krajowych (przemysłowych) węgla aktywnych i karbosili do wyodrębniania i zagęszczania śladowych ilości THM-ów, fenolu oraz jego chloro- i nitropochodnych zawartych w wodzie.

Badane adsorbenty

Badaniami objęto adsorbenty pochodzące z Hajnowskich Zakładów Suchej Destylacji Drewna w Hajnówce. Były to:

- węgiel aktywny wytwarzany na bazie pestek śliwek (A2PS),
- węgiel aktywny produkowany z drewna (WD).

Adsorbenty te przed użyciem odpopielano metodą opisaną w pracy [6]. Oprócz tego badano wpływ modyfikacji struktury porowatej wymienionych adsorbentów na ich właściwości ekstrakcyjne. Modyfikację przeprowadzono metodą opisaną w pracy [8]. Zmodyfikowane adsorbenty oznaczano odpowiednio jako A2PS-M i WD-M.

Dla poszczególnych węgla aktywnych wyznaczano izotermy adsorpcji i desorpcji azotu, przy pomocy aparatu Sorptomat 1800 (Carlo Erba, Milano, Italia). Z danych tych wyliczano metodą BET wielkości powierzchni właściwej S_{BET} oraz objętość porów V_p . Dla porównania wykonano odpowiednie testy z użyciem karbosili (złożonych adsorbentów węglowo-krzemionkowych), które preparowano w następujący sposób [9, 10]:

Karbosil 1 — na żelu krzemionkowym typu Si-100 (firmy Merck, Darmstadt, RFN), o frakcji ziarna $0,04 \div 0,06$ mm, zwęglano n-oktanol, tak, aby uzyskać na powierzchni 16,74% węgla, po czym w celu ujednolodnienia obrabiano go hydrotermicznie w temp. 250°C , utleniano 6N kwasem azotowym i silanizowano heksametylodysilazanem (HMDS).

Karbosil 2 — adsorbent ten otrzymano przez katalityczny rozkład n-butanu [10] na katalizatorze niklowym osadzonym na powierzchni żelu krzemionkowego typu Si-100 (Merck) i następnie po usunięciu niklu adsorbent złożony silanizowano tróchlorosilanem (TMCS).

Roztwory wzorcowe

Nitrofenole:

Sporządzono dwa roztwory wzorcowe fenolu i nitrofenoli, tj. w wodzie (roztwór Ia) oraz w mieszaninie n-heksan-octan etylu (80 : 20 v/v) (roztwór IIa), o następujących stężeniach:

Roztwór Ia: fenol + o-nitrofenol + m-nitrofenol + p-nitrofenol o zawartości $2 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^3$ każdego ze składników.

Roztwór IIa: fenol + o-nitrofenol + m-nitrofenol + p-nitrofenol o zawartości $2 \cdot 10^{-1} \text{ g/m}^3$ każdego ze składników.

Chlorofenole:

Podobnie jak powyżej, sporządzono dwa roztwory wzorcowe chlorofenoli, tj. w wodzie (roztwór Ib) oraz w mieszaninie n-heksan-octan etylu (80 : 20 v/v) (roztwór IIb), o następujących stężeniach:

Roztwór Ib:

o-chlorofenol: $9,6 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^3$,
m-chlorofenol: $9,0 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^3$,
p-chlorofenol: $9,8 \cdot 10^{-2} \text{ g/m}^3$.

Roztwór IIb:

o-chlorofenol: $9,6 \text{ g/m}^3$,
m-chlorofenol: $9,0 \text{ g/m}^3$,
p-chlorofenol: $9,8 \text{ g/m}^3$.

Trójhalemetany (THM-y):

Wykonano dwa roztwory wzorcowe przedstawicieli THM-ów w wodzie (roztwór Ic) i w n-heksanie (roztwór IIc). Ich stężenia były następujące:

Roztwór Ic:

chloroform: $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^3$,
bromoform: $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^3$,
czterochlorek węgla: $1,57 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^3$.

Roztwór IIc:

chloroform: $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^3$,
bromoform: $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^3$,
czterochlorek węgla: $1,57 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^3$.

Aparatura

Schemat i zasadę działania kolumny ekstrakcyjnej próbnika opisano w pracy [7], w której podano również warunki analizy chromatograficznej THM-ów. Fenol i jego pochodne analizowano metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej przy użyciu chromatografu firmy Laboratorni Pristroje (CSRF). Stosowano kolumnę stalową o wymiarach $250 \times 4 \text{ mm}$ wypełnioną Lichrosorbem Si-60 ($d_p = 10 \mu\text{m}$). Dozowano po $0,02 \text{ cm}^3$ roztworu za pomocą pętlowego zaworu dozującego.

Wyniki badań

Po 500 cm^3 każdego z wodnych roztworów wzorcowych (Ia, Ib i Ic) przesysano przez kolumnę adsorpcyjną wypełnioną 500 mg poszczególnych adsorbentów. Roztwory zasysano od góry, zaś od dołu przykładano takie podciśnienie, aby przepływ przez kolumnę wynosił $20 \div 30 \text{ cm}^3/\text{min}$. Następnie po usunięciu wody z kolumny przepłukiwano ją 5 cm^3 wody destylowanej, zaś zaadsorbowane składniki ekstrahowano 5 cm^3 octanu etylu (fenole) lub

Tabela 1

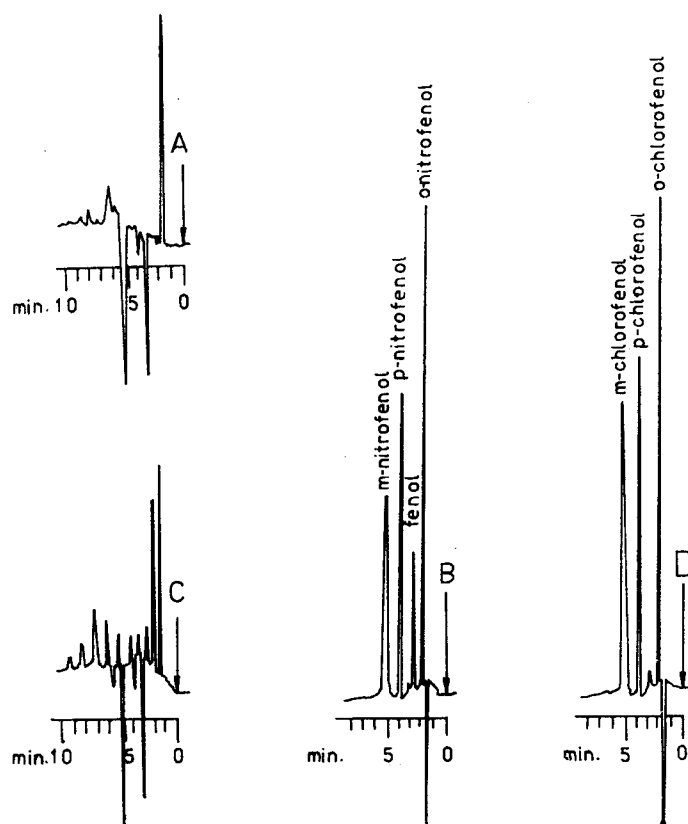
Sprawność kolumniek przy zateżaniu fenoli i nitrofenoli

Substancja oznaczana	Rodzaj adsorbentu					
	A2PS	A2PS-M	WD	WD-M	Karb. 1	Karb. 2
Procent odzysku						
Fenol	44,8	35,2	31,3	89,4	41,5	29,3
o-nitrofenol	66,0	48,7	56,7	11,1	106,1	69,7
m-nitrofenol	42,1	15,4	52,6	17,3	120,9	90,7
p-nitrofenol	31,25	21,9	37,5	13,3	66,7	22,2

5 cm^3 n-heksanu (THM-y). Czystość ekstrahentów sprawdzano pierwotnie za pomocą chromatografii cieczowej i gazowej, dozując je na kolumny, na których następnie prowadzono oznaczenie fenoli i THM-ów. W tych samych warunkach chromatografowano mieszaniny wzorcowe IIa ÷ c.

W tabeli 1 zestawiono otrzymane dane dotyczące sprawności adsorpcji i desorpcji (odzysku) oznaczanych nitrofenoli i fenolu na badanych adsorbentach. Sprawność kolumniek określano procentowo, jako stosunek wysokości pików substancji po ich ekstrakcji do wysokości pików roztworu wzorcowego II, którego stężenie odpowiadało 100% sprawności procesu ekstrakcji.

Rysunek 1 przedstawia chromatogramy czystego octanu etylu i roztworu wzorcowego IIa, który pokazuje kolejność elucji poszczególnych fenoli i służy jako wzorzec do analizy jakościowej i ilościowej.



Rys. 1. Chromatogramy (A — test czystości octanu etylu, B — roztwór wzorcowy IIa, C — woda z sieci wodociągowej Lublina, D — mieszanina wzorcowy IIb)

Tabela 2

Sprawność kolumniek przy zatażeniu chlorofenoli

Substancja oznaczana	Rodzaj adsorbentu					
	A2PS	A2PS-M	WD	WD-M	Karb. 1	Karb. 2
	Rodzaj adsorbentu					
o-chlorofenol	66,2	13,5	14,6	14,9	92,3	85,2
m-chlorofenol	56,7	45,9	19,5	45,9	32,3	34,0
p-chlorofenol	85,8	18,2	18,1	9,4	15,4	30,8

Na rysunku tym pokazano również przykłady analizy wody wodociągowej z Lublina (C), którą w ilości 1 dm³ przesysano przez kolumnkę ekstrakcyjną wypełnioną karbosilem 1, a następnie zaadsorbowane na niej składniki ekstrahowano 5 cm³ octanu etylu. W badanej wodzie uzyskano wyniki na poziomie 10⁻³÷10⁻² g/m³.

W tabeli 2 zestawiono wyniki badań poszczególnych adsorbentów pod kątem ich przydatności w analizach chlorofenoli w wodzie, natomiast rysunek 1D pokazuje chromatogramy mieszaniny wzorcowej chlorofenoli (roztwór IIb).

Analiza danych zawartych w tabelach 1 i 2 wskazuje, że nie na wszystkich adsorbentach uzyskano zadowalające wielkości odzysków poszczególnych substancji. Na ogół lepsze rezultaty analizy fenoli uzyskuje się na karbosilach. Niezłe właściwości w tym względzie posiada nie modyfikowany węgiel aktywny A2PS.

Porównywane karbosile i węgle aktywne różniły się między sobą w sposób zasadniczy strukturą porowatą i chemiczną naturą powierzchni. Wielkość powierzchni właściwej karbosilu 1 wynosiła 74 m²/g, zaś karbosilu 2—207 m²/g, natomiast wielkości powierzchni badanych nie modyfikowanych węgli aktywnych wynosiły: S_{A2PS} = 1190 m²/g i S_{SW} = 1238 m²/g. Objętości porów w tych adsorbentach wynosiły odpowiednio 0,73 cm³/g i 1,16 cm³/g. Są to adsorbenty mikroporowate, dlatego posiadają one dużą pojemność sorpcyjną, lecz charakteryzują się słabszą wymianą masy niż karbosile, których wielkości powierzchni właściwej są niewielkie. Karbosile dzięki chemicznej modyfikacji posiadają również dużą pojemność sorpcyjną [11].

Metoda modyfikacji węgla aktywnych, zastosowana w badaniach miała na celu rozwinięcie układu mezoporów, dzięki którym powinna poprawić się szybkość wymiany masy w procesie desorpcji substancji zaadsorbowanej z roztworu wodnego w trakcie przepuszczania go przez kolumnę ekstrakcyjną. Parametry struktury porowatej badanych węgli aktywnych, po ich modyfikacji, były następujące: S_{A2PS-M} = 1315 m²/g i V_{p-A2PS-M} = 1,76 cm³/g oraz S_{WD-M} = 1592 m²/g i V_{p-WD-M} = 2,17 cm³/g. Jak widać z tych danych, w procesie modyfikacji znacznie wzrosła objętość porów V_p, głównie przejściowych [8]. Mimo to nie uzyskano poprawy pracy kolumniek ekstrakcyjnych wypełnionych takimi adsorbentami, w stosunku do nie modyfikowanych węgli aktywnych. Jakkolwiek lepiej jest pracować z kolumnkami dającymi 100% odzyski, to często w ana-

lizach śladów rzeczą najważniejszą jest ilość substancji dostępna do detekcji. Obecnie w świecie oznacza się substancje szkodliwe w wodach na poziomie stężeń ppt lub ppb. Nie bez znaczenia jest również to, że oznaczane składniki przeprowadza się z roztworu wodnego do rozpuszczalnika organicznego n-heksanu lub octanu etylu, co często umożliwia wykonanie analizy ilościowej metodami chromatograficznymi, niemożliwej w przypadku roztworów wodnych. Również wykorzystując proces selektywnej adsorpcji składników przez wypełnienie kolumnki ekstrakcyjnej, lub ich selektywne wymywanie za pomocą określonych rozpuszczalników, można pozbyć się na tym etapie przygotowania próbki substancji niepożądanych, które zaburzałyby proces chromatograficzny. W procesie takim można wyeliminować składniki obojętne (balastowe), np. sole mineralne, koloidy itp., utrudniające analizę. Pomimo nieekwiwalentnego odzysku oznaczanych składników (często 30÷50%) metoda ta pozwala na około 100-krotne ich zatażenie, przy stężeniach rzędu ppt lub ppb, niemożliwych do bezpośredniego oznaczenia metodami chromatograficznymi. Wymaga to oczywiście uwzględnienia sprawności metody w obliczeniach ilościowych, lecz zalety procesu (zatażanie, czyszczenie i usunięcie szkodliwych składników) w pełni rekompensują te defekty. Nie oznacza to jednak, że badane węgle są dobrymi złożami kolumn ekstrakcyjnych dla prekoncentracji fenoli. Można oczekiwać, że węgiel aktywny typu A2PS będzie perspektywnym materiałem do tego celu.

W pracy [12] przedstawiono wyniki badań dotyczących wyodrębniania i oznaczania grupy chloropochodnych fenolu. Zastosowano kolumniki adsorpcyjne wypełnione polimerem porowatym, otrzymanym przez kopolimeryzację 1,4-dimetakrylooxymetylnaftalenu i dwuwinylobenzenu. Metoda ta wykorzystuje stosunkowo drogie polimery porowate, które mają ograniczone zastosowanie z uwagi na pęcznienie polimeru w kontakcie z agresywnymi rozpuszczalnikami. Poza tym, polimerów raczej nie da się zastosować do odzysku substancji adsorbowanych z powietrza i dalej odzyskiwanych metodą desorpcji cieplnej.

W tabeli 3 zestawiono dane dotyczące odzysków THM-ów. Jak wiadomo, oznaczanie takich substancji jest zagadnieniem istotnym dla ochrony zdrowia ludzkiego. Znaczenie analizy i usuwania THM-ów z wody podkreślono w pracy [13] zwracając uwagę na fakt, że związki takie są trudniej usuwane w procesie sorpcji na powszechnie używanych w technologii oczyszczania wód i ścieków węglach aktyw-

Tabela 3

Sprawność kolumniek przy zatażeniu THM-ów

Substancja oznaczana	Rodzaj adsorbentu					
	A2PS	A2PS-M	WD	WD-M	Karb. 1	Karb. 2
	Procent odzysku					
Chloroform	54,2	89,2	54,8	90,8	93,7	97,4
Bromoform	31,25	94,7	40,9	93,5	38,7	87,4
Czterochlorek węgla	50,6	95,4	55,4	90,4	14,8	33,6

nych, od produktów wyjściowych, z których powstają najczęściej podczas chlorowania wody. Co więcej, THM-y są nie tylko mniej podatne na adsorpcję, lecz również utrudniają sorpcję węglowodorów. Są one odporne na rozkład biochemiczny. Z tego względu konieczna jest analiza zawartości haloformów w wodzie pitnej, a także kontrola ich zawartości na poszczególnych etapach uzdatniania wody. Stąd też istnieje potrzeba udoskonalania sposobów analizy takich substancji. Porównując dane prezentowane w tabeli 3 z danymi opisanymi w pracy [7] można stwierdzić postęp w udoskonalaniu metod oznaczania THM-ów, bowiem uzyskano zwiększenie sprawności próbników do wyodrębniania i zateżniania takich substancji z wody. Ogólnie rzecz biorąc, modyfikowane węgle aktywne charakteryzują się wyższymi wartościami odzysków niż adsorbenty nie modyfikowane oraz karbosile. Uzyskuje się na nich zadowalające wyniki. Adsorbenty takie są wygodniejsze w użyciu oraz tańsze niż na przykład Carbo-packi, oferowane przez firmę Supelco. Firma ta poleca do wychwytywania THM-ów Carbo-pack B, o frakcji ziarna 60/80 mesh (0,177÷0,250 mm), dezaktywowany 10% fazy ciekłej typu SP-1000, w cenie 125 dolarów za 15 gramów [14].

LITERATURA

1. M. POŚNIAK: Oznaczanie fenolu, styrenu i cykloheksanu w powietrzu metodą chromatografii gazowej. Prace CIOP, 1984, nr 123, s. 229—242.
2. W. MANKOWSKA: Oznaczanie stężenia etylenodwuminy w powietrzu metodą chromatografii gazowej. Prace CIOP, 1984, nr 136, s. 15—23.
3. M. MIAZEK, A. RUMIANOWSKA: Oznaczanie stężeń octanu 2-metoksyetylu w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. Prace CIOP, 1988, nr 138, s. 145—153.
4. R. LEBODA, A. ŁODYGA: Studies under application of Polish commercial active carbons in chromatography. Preparation and properties of adsorbents to separation of low-boiling compounds. Chem. Anal. (w druku).
5. A. ŁODYGA, R. LEBODA: Zastosowanie krajowych węgli aktywnych do chromatograficznej kontroli pracy instalacji przygotowania gazu do syntezy amoniaku. Przem. Chem. (wysłane do druku).
6. R. LEBODA, A. ŁODYGA: Sposób otrzymywania węgla aktywnego, zwłaszcza dla chromatografii. Zgłoszenie patentowe P-276009.
7. R. LEBODA, A. GIERAK, P. GROCHOWICZ: Wykorzystanie karbosili do analizy organicznych zanieczyszczeń wody. Ochrona Środowiska, 1987, nr 2—3 (32—33), s. 61—61.
8. F. CZECHOWSKI, R. LEBODA, A. ŁODYGA: Sposób otrzymywania sorbentów o rozwiniętej strukturze mezoporowatej. Zgłoszenie patentowe P-281866.
9. R. LEBODA, A. GIERAK, A. ŁODYGA: Adsorptive properties of carbosils chemically modified with TMCS and HMDS. Chem. Stos. (w druku).
10. A. GIERAK, R. LEBODA, D. NAZIMEK: Sposób otrzymywania adsorbentów węglowo-mineralnych o wysokim uporządkowaniu struktury depozytu węglowego do chromatografii. Pat. PRL Nr. 257339.
11. R. LEBODA: The chemical nature of adsorption centers in modified carbon-silica adsorbents. Chromatographia, 1981, vol. 9, p. 730—708.
12. J. GAWDZIK, B. GAWDZIK, U. CZERWIŃSKA-BIL: A new porous polymer for off-line preconcentration of chlorophenols from water. Chromatographia, vol. 25, p. 504—506.
13. A. L. KOWAL: O adsorpcji. Ochrona Środowiska, 1987, nr 2—3 (32—33), s. 5—7.
14. Supelco: International catalog, 1987, No 25, p. 19.

ON THE UTILITY OF DOMESTIC CARBON ADSORBENTS IN THE ANALYSIS OF THE WATER POLLUTION LEVEL

The potentiality of activated-carbon adsorbents for off-line preconcentrations of some organics (trihalomethanes, phenol and its nitro- and chloroderivatives) from aqueous solutions by solid-phase extraction is analyzed. The eluted com-

pounds under study were compared with the eluates of two types of carbo-silica adsorbents (carbosils) obtained by *o*-octanol pyrolysis or by catalytic combustion of *n*-butane over an Ni contact. The method proposed enables determination of phenol and nitrophenols, chlorophenols and trihalomethanes in water at a concentration of 10^{-3} g/m³, 10^{-2} g/m³ ad 10^{-6} g/m³, respectively. The eluation of the carbon adsorbates studied ranges between 30 and 100%.