

ADSORPCJA JONÓW CHROMU(III) ORAZ JONÓW CHROMU(VI) NA NANOPOROWATYM TLENKU GLINU

Współczesne metody spektroskopowe i elektrochemiczne nie zawsze pozwalają na oznaczanie pierwiastków toksycznych takich jak chrom(VI) w bardzo niskim zakresie stężeń. Z tego powodu konieczne jest zastosowanie technik zateżnienia analitów. Jedną z najczęściej stosowanych technik wzbogacania jest ekstrakcja do fazy stałej. Istotne jest odpowiednie dobranie adsorbentu (fazy stałej). W pracy przebadano możliwość adsorpcji jonów chromu(III) oraz chromu(VI) na nanoporowatym tlenku glinu. Przeprowadzono odpowiednią modyfikację tlenku glinu z wykorzystaniem (3-mercaptopropyl)trimetoksylanu (MPTMS) mającą na celu wprowadzenie grup tiolowych zdolnych do kompleksowania jonów metali. Przebadano wpływ środowiska reakcji na proces adsorpcji. Efekt modyfikacji adsorbentu weryfikowano z zastosowaniem techniki rentgenouskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Pomiary stężenia jonów chromu(III) oraz jonów chromu (VI) prowadzono z wykorzystaniem emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP OES).

Słowa kluczowe: chrom, tlenek glinu, spektrometria ICP OES, adsorpcja, membrana Anodisc

ADSORPTION OF CHROMIUM(III) AND CHROMIUM(VI) IONS ON NANOPOROUS ALUMINUM OXIDE

Modern spectroscopic and electrochemical methods do not always allow the determination of elements toxic to a very low concentration range, such as chromium (VI). Therefore, analytical concentration techniques are used, and one of the most commonly used is solid phase extraction. In this method, it is important to choose the appropriate adsorbent (solid phase). The study investigated the adsorption of chromium (III) and chromium (VI) ions on nanoporous alumina. An appropriate modification of aluminum oxide was carried out using (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) to introduce thiol groups capable of complexing metal ions. The influence of the reaction environment on the adsorption process was tested. The effect of adsorbent modification was verified using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). Measurements of chromium (III) ions and chromium (VI) ions were carried out using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES).

Keywords: chromium, aluminum oxide, ICP OES, adsorption, Anodisc membrane

1. WPROWADZENIE

Rozpowszechnianie metali ciężkich w środowisku może powodować duże zagrożenie dla całej biosfery, bowiem nie ulegają one biodegradacji, lecz łatwo ulegają przemianom chemicznym. Dostosowując się do środowiska, w którym występują, charakteryzują się mnogością występujących form. Sprawia to, że metale ciężkie wyróżniają się spośród substancji trujących i są szczególnie niebezpieczne. Ponadto przejawiają one zdolność do akumulacji w tkankach organicznych (zwierzęcych, ludzkich i roślinnych). To ostatecznie prowadzi do koncentracji metali ciężkich w organizmie i niesie poważne skutki zdrowotne. Długa ekspozycja na te metale może skutkować trwałymi zmianami patologicznymi, a nawet może prowadzić do śmierci. Część metali ciężkich jest istotna dla prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego, który wchłania je jako mikroelementy. Niewielkie stężenie w organizmie takich metali jak Cu, Zn, Co, Se, Mo, Cr, V, Mn, Fe jest wręcz pożądane. Przy większym stężeniu stają się toksyczne w tym samym

stopniu, co metale nie wspierające żadnych procesów biologicznych jak Pb, Be, Cd, Hg, As, Sb [1-2].

Chrom to metal, który występuje w środowisku na skutek działania sił natury, takich jak erupcje wulkanów, pożary lasów i wietrzenie skał. Największy wkład w ekspozycję biosfery na chrom ma przemysłowa działalność człowieka. Chrom ze względu na swoją twardość, połysk, temperaturę topnienia, bezwonnosc i antykorozyjność stosowany jest w takich dziedzinach przemysłowych jak galwanizacja, metalurgia, przemysł motoryzacyjny, obróbka drewna, garbarstwo, produkcja tworzyw sztucznych, pigmentów do farb i wojskowość [3].

Przemysłowo chrom dostarczany jest w postaci chromitów. Polska nie posiada ani złóż tego surowca ani perspektyw na ich odkrycie, dlatego zapotrzebowanie w kraju na chromit pokrywane jest całkowicie przez import [4].

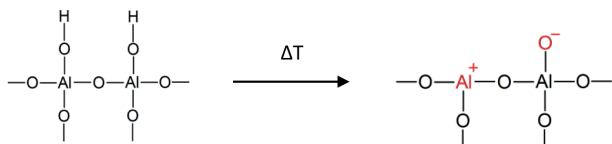
Chrom jest pierwiastkiem, którego wpływ na organizmy żywe jest ściśle uzależniony od stopnia jego utlenienia. Możemy wyróżnić dwie najważniejsze, trwałe formy chromu występujące w warunkach fizjologicz-

nych. Formę kationową, która odnosi się do chromu(III) oraz formę anionową chromu(VI). Zważywszy na tę różnicę form jonowych, przez kanały anionowe zlokalizowane w błonach komórkowych dużo łatwiej przenika chrom(VI) niż chrom(III). Organizmy ludzkie nie dysponują żadną ścieżką metaboliczną pozwalającą na utlenienie chromu(III), natomiast redukcja chromu(VI) zachodzi w wielu tkankach organizmu. Mając na uwadze mnogość molekuł biorących udział w procesie przemiany chromu(VI), jego redukcja jest procesem złożonym. Ostatecznie powstaje chrom(III) wykazujący większą zdolność do wiązania się z takimi istotnymi strukturami białkowymi jakimi są DNA lub RNA. Ponadto podczas tego procesu generowane są pośrednie formy chromu z długim czasem życia, chrom(V) i chrom(IV). Im dłuższy czas oddziaływań powstających produktów głównych oraz produktów pośrednich z ważnymi biomolekułami komórki, tym wyższy jest poziom ich uszkodzenia [3].

Toksyczny charakter metali ciężkich, w tym również chromu, skłania do ciągłego poszukiwania metod umożliwiających wykrywanie oraz równocześnie oznaczanie substancji powodujących zanieczyszczenie środowiska przy coraz niższym zakresie stężeń.

2. MEMBRANY Al_2O_3

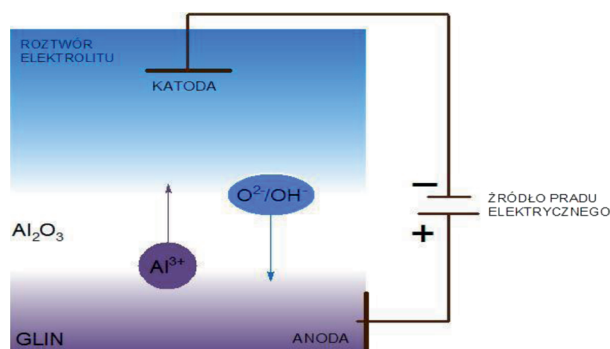
Struktura związków tlenku glinu, w tym także porowatych, charakteryzuje się tym że na zewnętrznej stronie rozlokowane są grupy hydroksylowe, które wiążą się z atomami glinu. Grupy pod działaniem na przykład temperatury ulegają dehydratacji i powstaje układ posiadający zarówno centra kwasowe jak i centra zasadowe Lewisa (Rys. 1).



Rys. 1. Aktywacja centrów aktywnych na powierzchni porowatej tlenku glinu za pomocą dehydratacji termicznej

Fig. 1. Activation of active centres on the surface of porous alumina by means of thermal dehydration

W ten sposób tlenek glinu zyskuje zdolności adsorpcyjne. Z łatwością wymienia grupy hydroksylowe na różnego rodzaju jony, w tym SH^+ , Cl^- , PtCl_6^{2-} [5]. W badaniach nad doбором materiału adsorpcyjnego znaczący wpływ miało to, że tlenek glinu jest jedynym tlen-



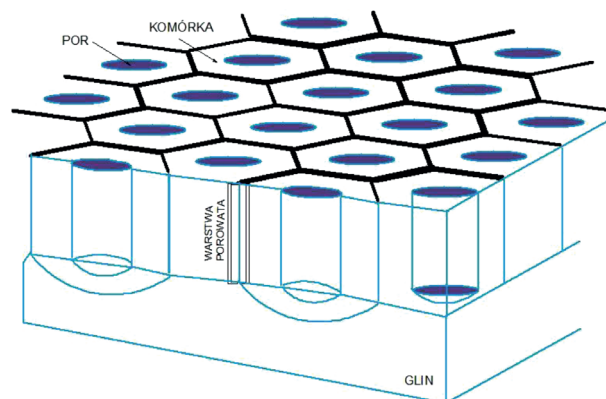
Rys. 2. Anodyzacja glinu [7]

Fig. 2. Aluminum anodisation [7]

kiem metalu dopuszczonym do stosowania wewnątrz organizmów ludzkich [6].

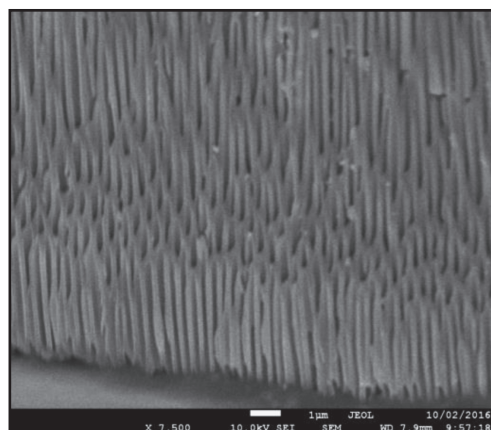
Jedną z najpopularniejszych metod prowadzących do otrzymywania nanoporowatej struktury Al_2O_3 jest anodyzacja czystego metalu (Rys. 2).

Przy odpowiednim doborze parametrów procesu produkcji z łatwością można wpływać bezpośrednio na jego strukturę, która jest definiowana przez średnicę porów, odstęp między porami, porowatością i gęstością upakowania porów (Rys. 3–5).



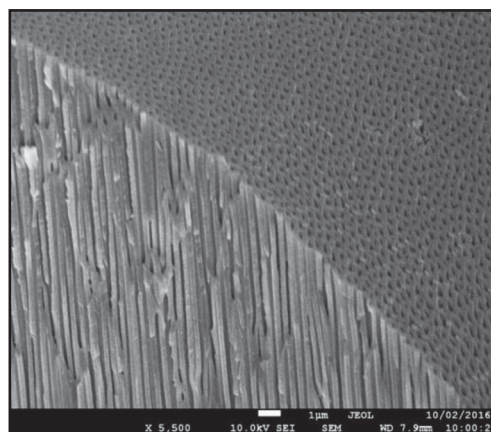
Rys. 3. Schemat idealnie uporządkowanej struktury porowatej tlenku glinu [7]

Fig. 3. Perfectly ordered porous structure of aluminum oxide [7]



Rys. 4. Obraz przekroju poprzecznego kanałków porów membrany wykonanej z Al_2O_3

Fig. 4. Cross-section of Al_2O_3 membrane pores



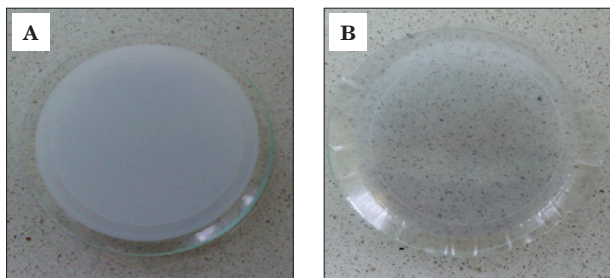
Rys. 5. Obraz przekroju poprzecznego struktury membran wykonanej z Al_2O_3

Fig. 5. Cross-section of Al_2O_3 membrane structure

3. MODYFIKACJA MEMBRAN Al_2O_3 GRUPAMI TIOLOWYMI

Do procesu adsorpcji użyto membran Anodisc firmy Anotek wykonanych z nanoporowatego Al_2O_3 o rozmiarze porów 0,2 μm . Membrany te zmielono na drobny proszek, a następnie prowadzono proces sorpcji w roztworach wodnych jonów chromu(III) oraz jonów chromu(VI). W dalszym etapie eksperymentu podjęto próby modyfikacji wyżej wymienionych filtrów.

Na powierzchni porowatej, zamierzano zaczepić grupy tiolowe. W tym celu przygotowano mieszaninę bezwodnego etanolu oraz MPTMS w stosunku objętościowym 1 : 1. Mieszaninę tą nanoszono bezpośrednio na suche membrany. Filtry umieszczano na szalce Petriego, a następnie całość, pod przykryciem wygrzewano w piecu (100°C) przez 3 godziny. Po tym czasie odstawiano otrzymane membrany do ostygnięcia (Rys. 6). Otrzymane modyfikowane membrany badano za pomocą spektrometru EDXRF z zastosowaniem parametrów przedstawionych w tabeli 1.



Rys. 6. Membrany Anodisc przed modyfikacją (A) i po modyfikacji (B)

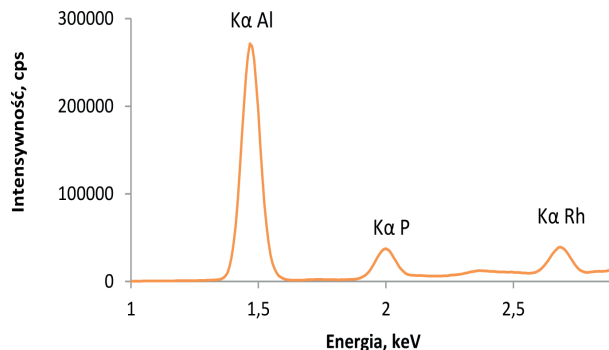
Fig. 6. Anodisc membranes before modification (A) and after modification (B)

Analizując widma (Rys. 7, 8) można zauważyć, że pojawiają się nowe linie, których nie obserwowano w widmie uzyskanym dla membrany niemodyfikowanej (Rys. 7). Linia przy 1,7 keV to linia $K\alpha$ krzemu, natomiast linia przy 2,3 keV to linia $K\alpha$ siarki. Natężenie promieniowania charakterystycznego siarki jest duże, i rośnie wraz ze spadkiem natężenia promieniowania charakterystycznego glinu. To nasuwa wniosek, iż modyfikacja okazała się skuteczna. W celu sprawdzenia, czy modyfikacja jest trwała zanurzano modyfikowane membrany w zlewce (50 mL) zawierającej 25 mL wody destylowanej. Zlewki umieszczano na płycie grzewczej i doprowadzano wodę do wrzenia (100°C). Membrany były gotowane przez 1 godzinę. W kolejnym kroku, badane filtry umieszczano w zlewkach (50 mL), do których następnie wprowadzano 25 mL wody destylowanej. Tak przygotowane próbki umieszczano w łaźni ultradźwiękowej na 30 minut. Po tym czasie membrany wyjmowano z wody i osuszano w temperaturze 100°C . Tak przygotowane membrany ponownie analizowano za pomocą spektrometru EDXRF.

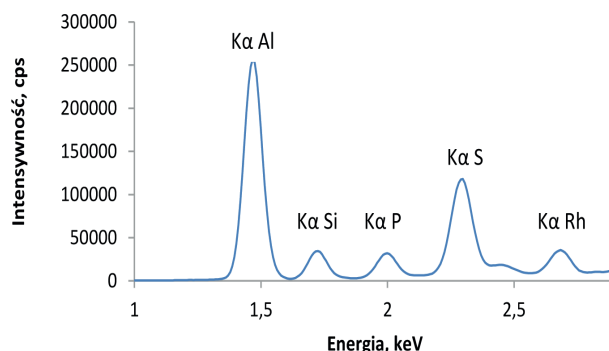
Tabela 1. Parametry prowadzonych pomiarów EDXRF

Table 1. Parameters of EDXRF measurements

Czas [s]	Filtr	Zakres oznaczania pierwiastków	Stosowany gaz	Obrót próbka	Moc lampy rodowej [W]	Napięcie elektryczne lampy [kV]	Natężenie prądu [μA]
90	Brak	< F – S >	Hel	Tak	9	5	1000

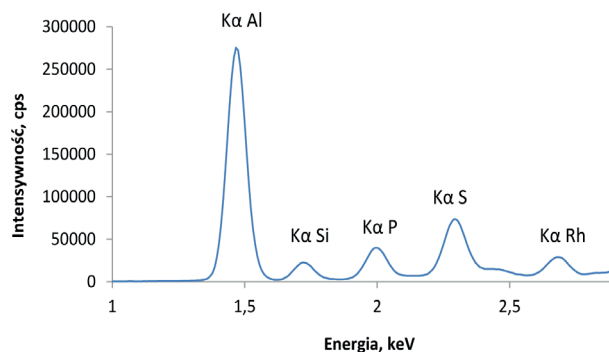


Rys. 7. Widmo EDXRF membrany niemodyfikowanej
Fig. 7. EDXRF spectrum of unmodified membrane



Rys. 8. Widmo EDXRF membrany modyfikowanej
Fig. 8. EDXRF spectrum of modified membrane

Porównując otrzymane widma EDXRF (Rys. 8, 9) można dostrzec spadek natężenia linii krzemu oraz siarki. Modyfikowane membrany okazały się trwale pomimo, że zawartość tych pierwiastków po gotowaniu w wodzie oraz po kąpieli na łaźni ultradźwiękowej zmalała. Pozostałe grupy tiolowe stanowiły wystarczającą ilość, aby można było stwierdzić, że modyfikacja była skuteczna. Pozwalała ona również na dalszą pracę na uzyskanych filtrach.



Rys. 9. Widmo EDXRF membrany modyfikowanej wygrzewanej w piecu przez 3 h, gotowanej w wodzie przez 1 h i moczonej na łaźni ultradźwiękowej przez 30 minut

Fig. 9. EDXRF spectrum of modified membrane preheated in the furnace for 3 h, boiled in water for 1 h and soaked in an ultrasonic bath for 30 minutes

4. WPŁYW pH NA PROCES ADSORPCJI JONÓW CHROMU

Wiadomo, że wartość pH jest ważnym parametrem, który wpływa na sprawność procesu adsorpcji na materiałach tlenkowych w środowisku wodnym.

W literaturze najczęściej wskazuje się zakres pH = 4÷6 jako wystarczający dla procesu stosowanego dla adsorbentów naturalnych. W takim środowisku dla większości badanych materiałów uzyskuje się zadawalające efekty sorpcyjne. Należy jednak podkreślić, że wartość optymalnego pH dla procesu jest uzależniona od tego, jakie jony zostały wprowadzone do roztworu.

Wpływ pH objaśnia się na podstawie ładunku powierzchniowego sorbentu, który determinowany jest obecnością odpowiedniej grupy funkcyjnej. Maksymalne wartości adsorpcji dla danego jonu uzyskiwane są w tzw. punkcie ZPC (ang. Zero Point of Charge) (pH_{zpc}). Roztwory o pH poniżej wartości pH_{zpc} wpływają na powierzchnię adsorbentu tak, że jest ona naładowana dodatnio, zaś powyżej pH_{zpc} ujemnie. Dodatni ładunek może być spowodowany obecnością zasadowych grup funkcyjnych, które na skutek protonowania tworzą barierę uniemożliwiającą przedostanie się do powierzchni sorbującej kationów. Powyżej pH_{zpc} powstający ładunek ujemny powierzchni adsorbentu może wynikać z jonizacji kwasowych grup funkcyjnych. Skutkuje to elektrostatycznym przyciągnięciem przez powierzchnię kationów adsorbentu. Znaczne obniżenie pH może negatywnie wpłynąć na proces adsorpcji. Obecność jonów OH^- determinujących zwiększenie wartości pH roztworu wpływa również na zmniejszenie stężenia jonów H^+ , które mogą stanowić konkurencję dla kationów adsorbentu [8, 9]. Poza ładunkiem powierzchniowym na pH wpływa również jakość i ilość form jonowych występujących w badanym roztworze. Metale w roztworach kwaśnych ($6 > \text{pH}$) przybierają postać przede wszystkim kationową. Podwyższenie pH roztworu ($6 < \text{pH}$) powoduje, że metale zaczynają tworzyć jony kompleksów hydroksylowych, a następnie tracące są w postaci wodorotlenków metali. W przypadku roztworu jonów chromu(VI) oraz chromu(III), przy pH = 5,7÷6,3, dla Cr(VI) obserwowane są formy CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , natomiast dla Cr(III) obserwujemy formy $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ oraz $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. Podczas prowadzonych badań zauważono również, że im mniejsze pH tym proces adsorpcji powinien być skuteczniejszy. Tak zaprezentowano w li-

teraturze adsorpcję dla jonów Cr(VI). Powodem takich efektów końcowych pomiarów była zmiana formy jonowej oraz stopnia dysocjacji grup funkcyjnych na powierzchni adsorbentu. W wyższych wartościach pH dominowały jony CrO_4^{2-} , które w odróżnieniu od HCrO_4^- były silniej sorbowane, ale zajmowały aż dwa miejsca aktywne [10].

W celu zbadania wpływu pH na adsorpcję przygotowano w temperaturze pokojowej serię roztworów zawierających 250 ppb jonów chromu(III) oraz 250 ppb chromu(VI). Następnie wprowadzano ustaloną ilość tlenku glinu (10 mg) w postaci sproszkowanych membran nanoporowatych. Jony chromu były pobierane z roztworów wzorcowych firmy Merck, gdzie ich stężenie równe było 1000 ppm. Do przygotowanych roztworów wrzucano mieszadło magnetyczne. Zlewki były kolejno umieszczane na mieszadle magnetycznym. Wprowadzano elektrodę pH-metru. Za pomocą roztworów NaOH ($C_m = 1 \text{ M}; 0,1 \text{ M}; 0,01 \text{ M}; 0,001 \text{ M}$) oraz HNO_3 ($C_m = 1 \text{ M}; 0,1 \text{ M}; 0,01 \text{ M}; 0,001 \text{ M}$) ustalono wartość pH od 1 do $10 \pm 0,03$. Dalej zlewki umieszczane były na płycie magnetycznej (mieszadło magnetyczne zawierające 15 stanowisk) na czas 3 godzin. Po upływie tego czasu zdejmowano zlewki z mieszadła i przesączały roztwory na sączkach celulozowych. Każdy przesącz zbierany był do plastikowej próbówki (50 mL) (Rys. 10).

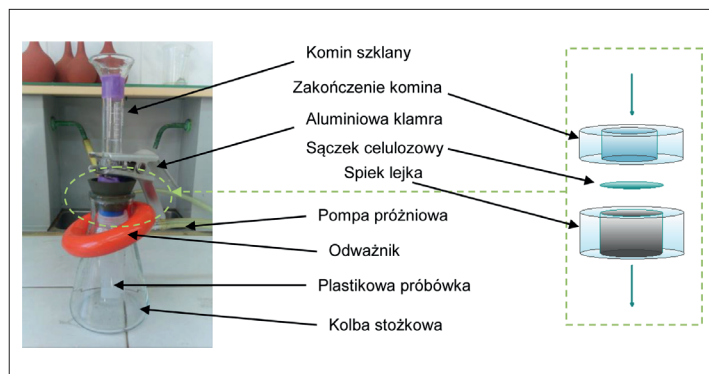
Pomiar stężenia analitu po zakończonym procesie adsorpcji prowadzono za pomocą spektrometru ICP OES (Rys. 11) przy linii analitycznej dla Cr(III) 267,716 i Cr(VI) 267,716. Uzyskane wyniki stężeń przeliczano zgodnie ze wzorem (1) i prezentowano jako procentowy odzysk analitu, który znajdował się w badanym przesączu.

$$\text{Odzysk} = \frac{c_a - X}{c_0} [\%] \quad (1)$$

gdzie :

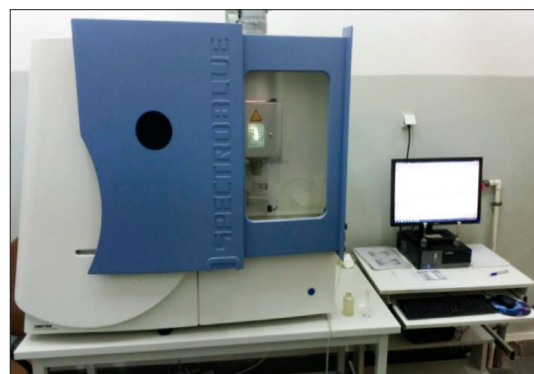
- c_a – ilość analitu dodana do próbki
- c_0 – znana (całkowita) ilość analitu
- X – ilość analitu w próbce ślepej

Efekty przeprowadzonego procesu adsorpcji jonów Cr(III) oraz Cr(VI) wraz z procentowym odzyskiem tych analitów zostały przedstawione na wykresach (Rys. 12, 13).



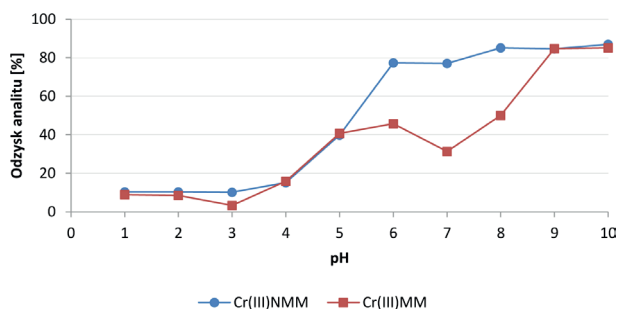
Rys. 10. Zestaw do sączenia

Rys. 10. Filter set



Rys. 11. Spektrometr ICP-OES SPECTROBLUE firmy Spectro, model FMS16

Fig. 11. Spectro ICP-OES SPECTROBLUE spectrometer, model FMS16



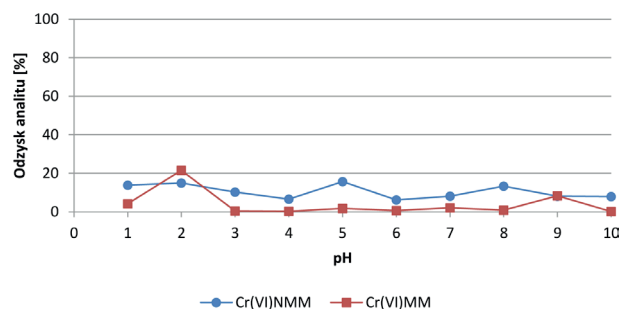
Rys. 12. Odzysk jonów Cr(III) po adsorpcji na nanoporowatym tlenku glinu niemodyfikowanym – NMM oraz modyfikowanym grupami tiolowymi – MM

Fig. 12. Cr(III) ion recovery after adsorption on nanoporous alumina, unmodified – NMM and modified with thiol groups – MM

5. WNIOSKI

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że jony Cr(VI) oraz Cr(III) wykazują odmienne tendencje sorpcyjne w badanym procesie adsorpcji. Jony Cr(III) jako kationy Cr^{3+} dużo lepiej sorbuje się na zastosowanym adsorbencie (Rys. 12) niż jony Cr(VI) w postaci anionów Cr_2O_7^- (Rys. 13).

Adsorpcja jonów Cr(III) jest najskuteczniejsza dla zakresu pH = 6÷10 (odzysk 77÷87%). Natomiast odzysk dla Cr(VI) jest nieduży dla całego badanego zakresu pH (odzysk 6÷15%). Powodem takich różnic w adsorpcji może być to, że jony Cr(III) w pH = 6 przybierają



Rys. 13. Odzysk jonów Cr(VI) po adsorpcji na nanoporowatym tlenku glinu, niemodyfikowanym – NMM oraz modyfikowanym grupami tiolowymi – MM

Fig. 13. Cr(VI) ion recovery after adsorption on nanoporous alumina, unmodified – NMM and modified with thiol groups – MM

postać kationową $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ oraz $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, natomiast Cr(VI) pozostaje cały czas w formie anionowej HCrO_4^- , CrO_4^{2-} . Użycie modyfikowanych membran pogorszyło jakość procesu adsorpcji dla jonów Cr(III). W zakresie pH = 6÷8 odzysk zmalał do 45÷50%. Jedynie przy pH = 9÷10 odzysk pozostał na tym samym poziomie jak w przypadku użycia membran niemodyfikowanych. Dla Cr(VI) użycie modyfikowanych filtrów poprawiło nieznacznie, bo o 5% adsorpcję w pH = 2.

Podziękowania

Dziękuję Panu prof. dr. hab. Rafałowi Sitko za nieocenioną pomoc przy wykonywaniu niniejszej pracy.

LITERATURA

- [1] J.K. Piotrowski, *Podstawy toksykologii*, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2008.
- [2] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa, 1999.
- [3] C. Viti, E. Marchi, F. Decorosi, L. Giovannetti, *Molecular mechanisms of Cr(VI) resistance in bacteria and fungi*, „FEMS Microbiology Reviews”, 38 (4) (2014), s. 633-659.
- [4] T. Smakowski, J. Szlugaj, *Chrom*, W: T. Smakowski, K. Galos, E. Lewicka (Ed.), *Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i Świata w 2013*, Warszawa 2015, s. 189-198.
- [5] D.V. Sokolskii, V.F. Vozdvizhenskii, A.Sh. Kuanyshev, A.V. Kobets, *Acetaldehyde adsorption on aluminium oxide*, „Reaction Kinetics and Catalysis Letters”, 5 (2) (1976), s. 163-168.
- [6] Z. Łodziana, *Właściwości tlenku glinu na podstawie obliczeń komputerowych*, PAN Instytut Fizyki Jądrowej, Raport nr 1949/PS, Kraków, 2004.
- [7] A. Brzózka, *Elektrochemiczna metoda otrzymywania nanodrutów w matrycach Al_2O_3 oraz ich zastosowanie*, AGH Wydział Metali Niezależnych Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali niezależnych, Kraków, 2013.
- [8] J. Hu, Z. Tong, Z. Hu, G. Chen, T. Chen, *Adsorption of roxarsone from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes*, „Journal of Colloid and Interface Science”, 377 (1) (2012), s. 355-361.
- [9] A.K. Meena, K. Kadirvelu, G.K. Mishraa, C. Rajagopal, P.N. Nagar, *Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk*, „Journal of Hazardous Materials”, 150 (3) (2008), s. 619-625.
- [10] J. Lach, *Adsorpcja z roztworów wodnych różnych form chromu*, „Inżynieria i Ochrona środowiska”, 16 (3) (2013), s. 397-403.