

Andrzej Gierak, Roman Leboda

Sorpcja wybranych anionów nieorganicznych na węglu aktywnym

W ostatnich latach prowadzi się intensywne badania nad opracowaniem nowych metod analiz różnorodnych zanieczyszczeń występujących w śladowych ilościach w środowisku, a zwłaszcza w wodach. W Polsce do tej pory ukazało się niewiele prac dotyczących analizy anionów i lżejszych kationów nieorganicznych występujących w wodzie do picia. W krajach, w których w ostatnich latach nastąpił szybki rozwój chromatografii jonowej (*Ion Chromatography* – IC), wykorzystującej nowoczesne metody detekcji analitów, obserwuje się duży postęp w opracowaniu nowych metod analizy anionów nieorganicznych w wodach naturalnych [1–3], wodociągowych [4,5], mineralnych, opadowych, specjalnych (o wysokiej czystości) [6], parze wodnej [7] itp., a także w preparatach biologicznych, np. ludzkim serum [8]) i w produktach żywnościowych, np. w herbacie [9], olejach roślinnych [10] itp.

Śród anionów występujących w wodach wymienić można dwie grupy, tj. naturalne składniki wód (np. chlorki, siarczany, wodorowęglany, azotany, fosforany, fluorki i bromki) oraz substancje pochodzenia antropogenicznego, obecne jako skutek zanieczyszczenia wód lub jako wynik dezynfekcji wody chlorem lub ozonem. Do grupy tej można zaliczyć azotyny, bromiany i jodany [11,12].

Cel pracy

Aniony najczęściej występujące w wodach (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-) są obecne na poziomie stężeń rzędu g/m^3 , w związku z czym ich analiza metodą chromatografii jonowej nie nastęca większych trudności. Problemem jest natomiast oznaczenie bromianów, azotynów i jodanów, głównie występujących w analizowanej matrycy na bardzo niskim poziomie stężeń – rzędu mg/m^3 – w obecności innych anionów o stężeniu 100+1000-krotnie większym [11,12]. Według Światowej Organizacji Zdrowia [13], a także Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych [14], bromiany, azotyny i jodany mają działanie kancerogenne na organizmy ludzi i zwierząt. W związku z powyższym obie te organizacje zalecają kontrolowanie zawartości tych substancji zarówno w wodach do picia, jak i w produktach żywnościowych. W Stanach Zjednoczonych i krajach Unii Europejskiej zaleca się, aby stężenie bromianów w wodzie do picia nie przekraczało 10 mg/m^3 . Dopuszczalne stężenie azotynów może wynosić do 100 mg/m^3 [15]. Oznaczanie bromianów przy takich stężeniach w obecności anionów, np. chlorków i siarczanów o stężeniach 10+200 g/m^3 , stanowi duży problem analityczny, ze względu na nakładanie się pasm chromatograficznych bromianów i innych anionów występujących w dużym nadmiarze. Zagadnienie interferencji

analitów rozwiązuje się w ten sposób, że jony występujące w dużym nadmiarze usuwa się w procesie wymiany jonowej [11,12,16].

Innym sposobem przygotowania próbek substancji jonowych do analizy metodą IC, przy bardzo niskim stężeniu analitów – rzędu mg/m^3 – w wodzie, jest poddanie ich wspomnianemu załężeniu metodą ekstrakcji do fazy stałej (*Solid Phase Extraction* – SPE) na kolumnie zawierającej np. żywice jonowymienne [6]. Dzięki połączeniu techniki SPE i chromatografii jonowej możliwe jest oznaczenie różnych anionów nieorganicznych w wodach nawet na poziomie stężeń 10+30 mg/m^3 . Podobną metodę analizy śladowych ilości fosforanów przedstawiono w pracy [16], w której wykorzystano węgiel aktywny pokryty cyrkonem do selektywnej sorpcji jonów fosforanowych na kolumnie do SPE, w celu załężenia i oddzielenia takich jonów od innych anionów występujących w próbce w znacznie wyższych stężeniach.

Oprócz wykorzystywanych do tej pory typowych wymiennicy jonowych, celowe i ważne – z praktycznego i poznawczego punktu widzenia – wydaje się zbadanie możliwości wykorzystania do SPE węgla aktywnych, mających zarówno właściwości sorpcyjne, jak i jonowymienne [17–20].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań sorpcji wybranych anionów nieorganicznych (Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ i CrO_4^{2-}) z roztworów wodnych na serii węgla aktywnych różniących się między sobą strukturą porowatą oraz chemiczną naturą ich powierzchni. W ramach dalszych badań podjęto ocenę możliwości wykorzystania zmodyfikowanych węgla aktywnych do wydzielenia i załężenia wybranych anionów występujących w wodzie za pomocą techniki SPE.

Część doświadczalna

Preparatyka sorbentów węglowych

W badaniach zastosowano węgiel aktywny wytworzony z pestek sliwek, oznaczony symbolem A2PS, wyprodukowany przez Zakłady Suchoj Destylacji Drewna w Hajnówce (obecnie GRYFSKAND). Wyjściowy sorbent oczyszczono, a następnie poddano różnym procesom obróbki fizyczno-chemicznej dla zróżnicowania jego właściwości strukturalnych oraz liczby i rodzaju powierzchniowych grup funkcyjnych. Wybór tego sorbentu był podyktowany jego stosunkowo dużą powierzchnią właściwą oraz powtarzalnością właściwości strukturalnych różnych szarż produkcyjnych, jak również jego przydatnością do celów analitycznych [21,22].

Wyjściowy węgiel A2PS (frakcja 0,063+0,100 mm) odmoty od zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych poprzez ekstrakcję roztworami kwasu solnego, zgodnie z procedurą opisaną w pracy [21]. Po ekstrakcji próbkę węgla przemyto

wodą destylowaną i acetonem oraz wysuszono w temperaturze około 130 °C (sorbent A2PS-1). Sorbent A2PS-2 otrzymano przez wygrzanie węgla A2PS-1 w atmosferze wodoru w temperaturze 800 °C w kwarcowym reaktorze ze złożem fluidalnym przez 6 godzin. Sorbent A2PS-3 otrzymano przez utlenienie węgla A2PS-1 roztworem kwasu azotowego (6 mol/dm³) w temperaturze wrzenia przez jedną godzinę. Odmyty wodą destylowaną węgiel wysuszono w temperaturze 150 °C. Proces utlenienia węgla A2PS-1 30% nadtlaniem wodoru prowadzono w sposób identyczny jak obróbkę kwasem azotowym. Otrzymany sorbent oznaczono symbolem A2PS-4.

Izotermia sorpcji anionów (UV-VIS)

Pomiary stężeń roztworów wyjściowych i po sorpcji wykonano przy użyciu spektrofotometru Specord UV-VIS M-40 (Zeiss Jena, Germany), w zakresie promieniowania UV o długości 220÷280 nm. Przed pomiarami badany węgiel przemyto wodą dejonizowaną w aparacie Soxhleta (6 godz.) w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń powierzchniowych, które mogłyby przeszkodzić w pomiarach metodą spektroskopii UV-VIS.

Izotermia sorpcji określono w następujący sposób: sporządzono roztwory anionów (używając odpowiednich soli potasu) o stężeniach 0,05+0,25 mmol/dm³ (po 25 cm³), a następnie dodano po 0,25 g węgla aktywnego. Po ustaleniu się stanu równowagi (po ok. 24 godz.) sorbent odsączono i zmierzono absorbancję poszczególnych roztworów. W ten sposób wyznaczono izotermia sorpcji dla wybranych anionów, tj. Br⁻, J⁻, SCN⁻, NO₃⁻, CrO₄²⁻ i C₂O₄²⁻. Aniony te zostały wybrane do badań, ponieważ wykazują absorpcję promieniowania UV w zakresie 220÷280 nm. Inne aniony, jak np. Cl⁻ czy SO₄²⁻, praktycznie nie absorbują promieni UV w zakresie powyżej 210 nm [23].

Izotermia sorpcji anionów (IC)

Pomiary stężeń anionów wykonano przy użyciu chromatografii jonowej (IC) używając aparatu Spectra Physics oraz kolumny CHROMPACK IonoSpher A o wymiarach 100×3 mm (d_p=5 μm). Do pomiarów użyto detektora Spectra 100 o zmiennej długości fali (190÷380 nm). Faza ruchoma był roztwór kwaśnego ftalanu potasu o stężeniu 10 mmol/dm³, modyfikowany dodatkiem NH₄NO₃ (1 mmol/dm³).

Próbki sorbentów przygotowano w sposób analogiczny jak w wypadku pomiarów z zastosowaniem spektrofotometru UV. Węgiel aktywny zalano roztworami o stałym stężeniu jonu chlorkowego (100 gNaCl/m³) i zmiennym (od 0,25 do 2,0 mmol/dm³) drugiego badanego anionu. Po ustaleniu się stanu równowagi roztwór znad osadu dozowano bezpośrednio na kolumnę chromatografu.

Zatężanie anionów

W badaniach sorpcji anionów metodą ekstrakcji do fazy stałej zastosowano kolumnkę sorpcyjną zawierającą 50 mg węgla aktywnego A2PS-1. Przed procesem sorpcji próbnik przemyto 5 cm³ metanolu i 10 cm³ wody destylowanej. Przez kolumnkę przepuszczono 200 cm³ wodnego roztworu anionów o stężeniu 1 g/m³. Po procesie sorpcji kolumnkę przepłukano 10 cm³ wody destylowanej w celu usunięcia pozostałości badanego roztworu. Aniony zasorbowane na powierzchni węgla wyekstrahowano dwoma porcjami (po 1 cm³) fazy ruchomej używanej w chromatografii jonowymiennej, tj. kwaśnego ftalanu potasu (10 mmol/dm³). Proces ekstrakcji prowadzono wielokrotnie aż od momentu, gdy na chromatogramie nie zaobserwowano pików anionu. Stopień odzysku (Z) poszczególnych anionów wyznaczono ze wzoru:

$$Z = S/S_{wz} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

S – powierzchnia pików anionu, otrzymana po ekstrakcji analitu z próbника

S_{wz} – powierzchnia pików roztworu wzorcowego anionu

Dyskusja wyników

Struktura porowata węgli aktywnych

Wyjściowy sorbent węglowy (A2PS-1) charakteryzował się powierzchnią właściwą równą 1093 m²/g, objętością porów 0,77 cm³/g i średnim promieniem porów 11,3 Å (tab.1). Wygrzanie węgla w temperaturze 800 °C w atmosferze wodoru spowodowało wzrost jego powierzchni właściwej do 1255 m²/g, przy tej samej objętości porów (0,77 cm³/g). Sorbent taki miał z reguły bardziej hydrofobowe właściwości niż węgiel wyjściowy. Poddanie węgla aktywnego A2PS-1 utlenieniu roztworami HNO₃ i H₂O₂ miało na celu wzbogacenie powierzchni sorbentu w polarne tlenowe ugrupowania typu –COOH, –OH, =CO itp. i zróżnicowało właściwości strukturalne otrzymanych sorbentów (tab.1). Utlenienie węgla kwasem azotowym (6 mol/dm³) nie spowodowało zmian powierzchni właściwej, ani wyraźnych zmian promienia porów, zmalała jedynie objętość porów sorbentu do 0,66 cm³/g (A2PS-3). Utlenienie sorbentu nadtlaniem wodoru spowodowało natomiast wzrost jego powierzchni właściwej do 1208 m²/g, przy praktycznie tej samej średnicy porów i niewielkim spadku całkowitej objętości porów do 0,72 cm³/g (A2PS-4).

W celu wyznaczenia statycznych pojemności jonowymienianych badanych sorbentów wykonano miareczkowanie zawiesin poszczególnych węgli za pomocą roztworów wodorotlenku sodu i kwasu chlorowodorowego (0,05 mol/dm³).

Zgodnie z teorią Boehma [24–26], poszczególne grupy o charakterze kwasowym (kationowymienne), obecne na powierzchni węgla, powinny ulec zobojętnieniu w reakcji z zasadami według określonej kolejności. W warunkach oznaczania pojemności jonowymienianych, przy miareczkowaniu roztworem NaOH, nie wyznaczono udziału grup karbonylowych (=CO) w ogólnej ilości grup kationowymienianych. Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że pojemności jonowymienne wyjściowego węgla A2PS-1 wynosiły odpowiednio: kationowa 0,5 mmol/g, natomiast anionowa 0,27 mmol/g. Obróbka wodorem spowodowała wyraźny spadek pojemności jonowymiennej kationowej do 0,08 mmol/g i wzrost o 50% pojemności anionowej (A2PS-2). Rezultat ten był zgodny z danymi cytowanymi w literaturze [17], w której wykazano, że modyfikacja węgla aktywnego wodorem w podwyższonej temperaturze zmniejsza przede wszystkim ilość grup karboksylowych (–COOH). Modyfikacja taka przyczynia się także do spadku właściwości hydrofilowych sorbentów węglowych na korzyść hydrofobowych [17].

Tabela 1. Charakterystyka sorbentów węglowych

Sorbent	Powierzchnia właściwa (BET) m ² /g	Objętość porów cm ³ /g	Średni promień porów Å	Statyczna pojemność jonowymienne mmol/g	
				kationowa	anionowa
A2PS-1	1093	0,77	11,3	0,50	0,27
A2PS-2	1255	0,77	11,2	0,08	0,39
A2PS-3	1090	0,66	11,1	1,33	0,11
A2PS-4	1208	0,72	11,2	0,62	0,20

Odwrotne zależności zaobserwowano dla sorbentów otrzymanych przez utlenienie węgla kwasem azotowym i nadtlakiem wodoru. Nastąpił wzrost pojemności kationowej i spadek pojemności jonowymiennej anionowej. Najwyższe wartości pojemności jonowymiennej kationowej otrzymano dla sorbentu utlenionego kwasem azotowym (6 mol/dm^3), tj. $1,33 \text{ mmol/g}$ dla A2PS-3. Były to rezultaty zbliżone z danymi prezentowanymi w monografii [17], w której utlenienie kwasem azotowym dało najwyższe przyrosty grup funkcyjnych na powierzchni sorbentów węglowych, zdolnych do wymiany kationów. Węgiel aktywny utleniony wodą utlenioną miał pojemności jonowymienne około $0,62 \text{ mmol/g}$ (A2PS-4).

Izotermi sorpcji anionów

Na rysunku 1 przedstawiono izotermi sorpcji wybranych anionów, tj. Br^- , I^- , SCN^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} i $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ zmierzone na węglu aktywnym A2PS-1. Aniony te wybrano spośród analitów mogących występować w środowisku wodnym [23]. Ze wstępnych badań wynikało, że zakres liniowości tych krzywych sięga tylko do stężenia około $0,25 \text{ mmol/dm}^3$, dlatego w tym zakresie można było wyznaczyć przebieg izoterm sorpcji badanych anionów. Izotermi sorpcji wyznaczone w wybranym zakresie stężeń miały praktycznie przebieg liniowy (rys.1). Można je opisać równaniem Henry'ego (2):

$$a = K_H \cdot c \quad (2)$$

gdzie:

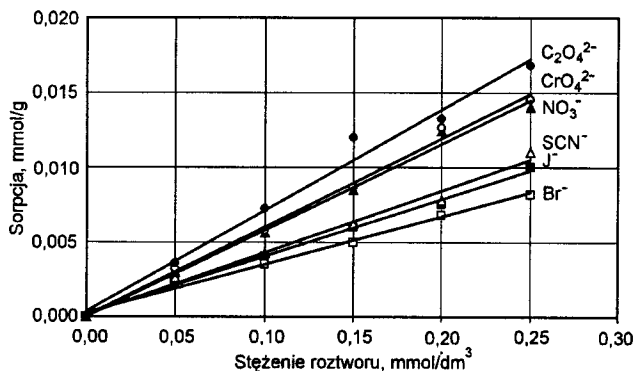
a – wartość sorpcji, mmol/g

K_H – stała Henry'ego

c – stężenie wyjściowe, mmol/dm^3

Na testowanym sorbencie węglowym A2PS-1 najsilniej sorbowały się jony NO_3^- i Br^- , natomiast najslabiej w zastosowanych warunkach sorbowały się aniony złożone, tj. CrO_4^{2-} i $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Otrzymane rezultaty pozwalają przypuszczać, że aniony sorbowały się na powierzchni wyjściowego węgla A2PS-1 tym silniej, im pochodziły od mocniejszego kwasu. Sugeruje to, że prawdopodobnie za sorpcję badanych anionów była odpowiedzialna przede wszystkim wymiana jonowa z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi węgla. Interesujący był także fakt, że jony bromkowe sorbowały się silniej na powierzchni węgla niż jony jodkowe, w przeciwieństwie do rezultatów otrzymanych np. w pracach [17–20,27]. Należy zaznaczyć, że w badanych układach wyznaczono izotermi sorpcji wybranych anionów w znacznie niższym zakresie stężeń niż autorzy cytowanych prac (tj. $0,01+0,25 \text{ mmol/dm}^3$), dlatego prawdopodobnie w badaniach zachodziła tylko wymiana jonowa z powierzchniowymi grupami węgla. Autorzy prac [19,20,23] badali sorpcję jonów w wyższych zakresach stężeń (z ok. 2 molalnych

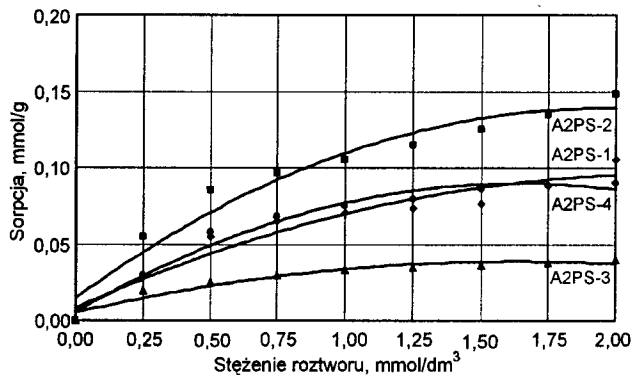


Rys. 1. Izotermi sorpcji wybranych anionów na węglu aktywnym A2PS-1, otrzymane poprzez pomiary stężeń analitów z wykorzystaniem spektrometru UV-VIS

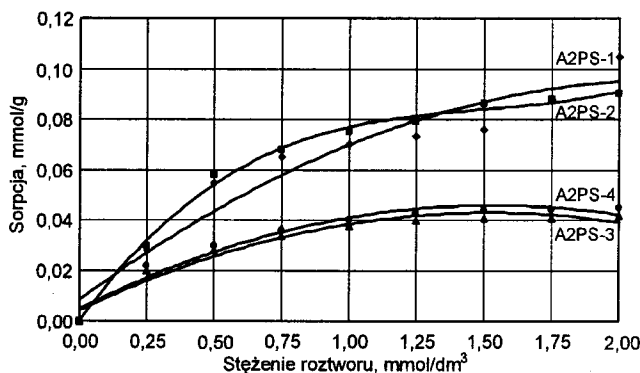
roztworów), a więc mogła zachodzić przy tym także sorpcja fizyczna i wymiana w warstwie elektrochemicznej badanych jonów. Ponadto sorbent węglowy A2PS-1 charakteryzował się innymi właściwościami powierzchniowymi niż sorbenty badane w pracach [17–20,27], co zgodnie z wynikami badań [19,20] mogło mieć także wpływ na otrzymane rezultaty.

Wykorzystanie w dalszych badaniach chromatografii jonowej do pomiaru stężeń anionów pozwoliło wyznaczyć izotermi sorpcji anionów w szerszym zakresie stężeń, tj. $0,25+2,0 \text{ mmol/dm}^3$. Dodatkowo, wykorzystując możliwości chromatografii jonowej, która pozwoliła rozdzielić mieszaniny poszczególnych jonów, a tym samym wyznaczyć stężenia każdego z nich osobno (a nie sumarycznie, jak w pomiarach spektroskopowych), zmierzono izotermi sorpcji anionów NO_2^- i NO_3^- przy stałej sile jonowej roztworu (co w praktyce oznaczało stosowanie dodatku chlorku sodu o stałym stężeniu 100 gNaCl/m^3). Umożliwiło to dokonanie oceny wzajemnych oddziaływań anionów w procesie ich sorpcji na węglu aktywnym. Ponadto dodatek NaCl do roztworu w procesie sorpcji pozwalał na zminimalizowanie wpływu pH na sorpcję, ponieważ jony Na^+ w kontakcie z grupami jonowymiennymi powierzchni węgla (zwłaszcza $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ jak i innymi) mogą wymieniać jon H^+ . Można było się również spodziewać, że grupy o charakterze słabego kwasu były w tych warunkach całkowicie lub niemal całkowicie zdysocjowane. W związku z tym zdolność wymienna powierzchni węgla oraz kinetyka wymiany jonów powinna zależeć w mniejszym stopniu od pH roztworu i jego zmian.

Na rysunku 2 przedstawiono izotermi sorpcji jonów NO_3^- na sorbentach węglowych A2PS-1+A2PS-4, natomiast na rysunku 3 izotermi sorpcji tych samych jonów w obecności stałego stężenia jonów Cl^- .

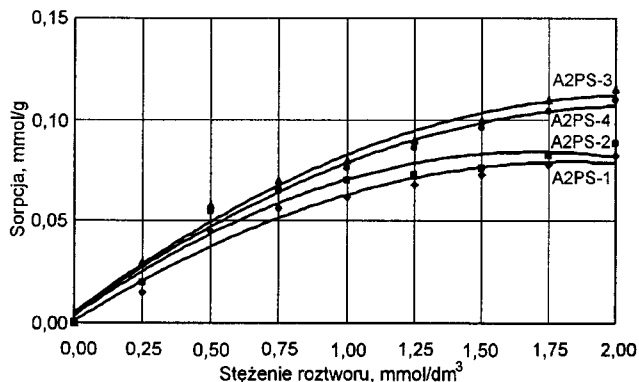


Rys. 2. Izotermi sorpcji jonów NO_3^- na zmodyfikowanych węglach aktywnych A2PS-1+A2PS-4, otrzymane przez pomiary stężeń analitów metodą chromatografii jonowej

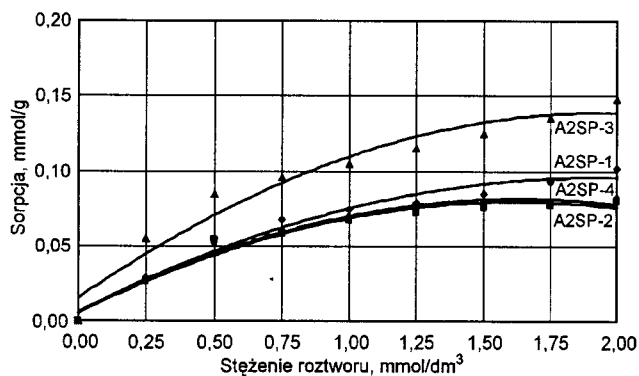


Rys. 3. Izotermi sorpcji jonów NO_3^- na zmodyfikowanych węglach aktywnych A2PS-1+A2PS-4 w obecności NaCl o stężeniu 100 g/m^3 , otrzymane przez pomiary stężeń analitów metodą chromatografii jonowej

Podobne badania wykonano dla jonów NO_2^- , pojedynczych i w mieszaninie z chlorkiem sodu (rys.4 i 5). W omawianym zakresie stężeń (do ok. $2,0 \text{ mmol/dm}^3$) izotermy te wykrywały już poza zakres liniowej zależności sorpcji od stężenia równowagowego anionów.



Fys. 4. Izotermy sorpcji jonów NO_2^- na zmodyfikowanych węglach aktywnych A2PS-1+A2PS-4, otrzymane poprzez pomiary stężeń analityków metodą chromatografii jonowej



Fys. 5. Izotermy sorpcji jonów NO_2^- na zmodyfikowanych węglach aktywnych A2PS-1+A2PS-4 w obecności NaCl o stężeniu 100 g/m^3 , otrzymane poprzez pomiary stężeń analityków metodą chromatografii jonowej

Mechanizm sorpcji jonów nieorganicznych na powierzchni węgla aktywnych jest procesem dość złożonym, ze względu na możliwość przebiegu trzech różnych zjawisk, tj. wymiany jonowej z grupami tlenowymi węgla, wymiany jonowej w warstwie elektrochemicznej i sorpcji. Dlatego trudno jest określić, który z tych procesów określa wartość sorpcji badanego jonu [17]. Prezentowane tutaj wyniki pozwalają jedynie na stwierdzenie, który z badanych sorbentów będzie najlepiej (najsilniej) sorbował oznaczane aniony.

W trakcie badań okazało się, że w wyższym zakresie stężeń anionów ($1,5 \text{ mmol/dm}^3$) obserwowano krzyżowanie się niektórych izoterm sorpcji na badanych węglach (rys.2 i 3), co może sugerować zmianę mechanizmu sorpcji niektórych anionów wraz ze zmianą ich stężenia.

Jony NO_3^- najsilniej sorbowały się na sorbencie A2PS-2 o najwyższych właściwościach jonowymiennych anionowych, natomiast najsłabiej na sorbencie A2PS-3 (rys.2), mającym najmniejszą zdolność jonowymienną anionową (tab.1). Z kolei jony NO_2^- najsilniej sorbowały się na węglu A2PS-3 (rys.3), a więc na sorbencie o najniższych właściwościach jonowymiennych anionowych (tab.1). Sorbent ten z kolei miał najsilniejsze właściwości kationowymiennie, co sugeruje, że mechanizm sorpcji jonów NO_2^- może być inny niż jonów NO_3^- . Ponadto potwierdza się postawiony wcześniej wniosek, że sorpcja anionów jest tym większa, im silniejszy jest kwas, z którego one pochodzą.

Dodatek do roztworu stałej ilości chlorku sodu (o stężeniu 100 gNaCl/m^3) w trakcie procesu sorpcji zmienił nieco przebiegi izoterm sorpcji, zwłaszcza w zakresie wyższych stężeń. I tak, w wypadku jonu NO_3^- , zaobserwowano obniżenie sorpcji tych jonów na węglu A2PS-2 w obecności jonów Cl^- . Z drugiej strony dał się zauważyć wyraźny wzrost ich sorpcji na węglu wyjściowym A2PS-1 powyżej stężenia 1 mmol/dm^3 (rys.3). Z kolei jony NO_3^- sorbowały się znacznie silniej w obecności jonów Cl^- na węglu A2PS-3 (rys.5). Zjawisko to było szczególnie wyraźne w wypadku węgla A2PS-3 (utlenionego kwasem azotowym), a więc bogatego w grupy o charakterze kationowymiennym [17] (tab.1). Należy tutaj wziąć pod uwagę fakt, że jon Cl^- , ze względu na swoje właściwości, sorbując się dość silnie na powierzchni węgla prawdopodobnie będzie konkurować w procesie sorpcji z innymi anionami (NO_3^- i NO_2^-), przez co można się spodziewać obniżenia skuteczności sorpcji tych anionów z badanych roztworów. Z drugiej strony dodatek chlorku sodu zwiększa dysocjację grup funkcyjnych na powierzchni węgla, co może ułatwić wymianę jonową soli słabego kwasu azotowego.

Analiza uzyskanych izoterm sorpcji pozwala zaobserwować, że dodatek jonów Cl^- wpływał w sposób bardzo zróżnicowany na sorpcję jonów NO_2^- i NO_3^- :

- w niektórych wypadkach badane jony sorbowały się na węglu silniej niż w obecności jonów Cl^- (np. NO_3^- na A2PS-4, rys.2 i 3),

- obecność jonów Cl^- spowodowała silniejszą sorpcję anionów występujących w roztworze (np. NO_2^- na A2PS-3, rys.5),

- otrzymane izotermy sorpcji krzyżowały się w zakresie stężeń $1,5+1,75 \text{ mmol/dm}^3$, np. NO_3^- na sorbentach A2PS-1 i A2PS-4 (rys.2) oraz A2PS-1 i A2PS-2 (rys.3).

Zaobserwowana w ostatnim wypadku (rys.3) inwersja krzywych może polegać zarówno na podwyższeniu, jak i na obniżeniu sorpcji jonów NO_3^- na badanych sorbentach powyżej pewnych ich stężeń, przy dodatku jonów chlorkowych. Pomimo braku wyraźnych przesłanek eksperymentalnych można przyjąć, że za sorpcję anionów mogą być odpowiedzialne dwa procesy, tj. wymiana jonowa i sorpcja cząsteczkowa. Zmiana stężeń anionów oraz dodatek jonu Cl^- spowodowały różny udział tych procesów w trakcie przebiegu sorpcji na badanych węglach. Powierzchnia sorbentów jest pokryta w różnym stopniu różnorodnymi grupami funkcyjnymi, co spowodowało zróżnicowanie przebiegu izoterm sorpcji badanych anionów.

Zaęzanie anionów

Wykorzystując technikę ekstrakcji do fazy stałej (SPE), przeprowadzono badania nad zaęzaniem pojedynczych anionów (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- i SO_4^{2-}) oraz ich mieszaniny (Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- i SO_4^{2-}) na kolumnie sorpcyjnej wypełnionej wyjściowym węglem A2PS-1. Z wcześniejszych badań wynikało, że do elucji anionów zasorbowanych na węglu aktywnym nie mogą być użyte rozpuszczalniki organiczne (np. metanol), roztwory kwasów (kwas nadchlorowy, kwas solny, kwas siarkowy) czy roztwory zasad (zasada sodowa, zasada amonowa) i soli (octan sodu, węglan potasu, siarczan potasu), ponieważ każdy z tych odczynników dawał na chromatogramie olbrzymi pik, niemal całkowicie przykrywający pasmo eluowanych anionów. Z tego powodu do elucji zasorbowanych jonów użyto roztworu fazy ruchomej, tj. kwaśnego ftalanu potasu (10 mmol/dm^3). Ekstrakcję anionów przeprowadzono kolejnymi porcjami ($2 \times 1 \text{ cm}^3$) tej fazy, analizując za

pomocą chromatografii jonowej poszczególne partie ekstraktu. Proces prowadzono aż do całkowitego wymycia zasorbowanych anionów (w niektórych wypadkach kilkunastokrotna ekstrakcja). Otrzymane rezultaty zamieszczono w tabeli 2, w której zawarto również sumaryczne odzyski anionów otrzymane przez zsumowanie odzysków w poszczególnych częściach ekstraktu.

Tabela 2. Sprawność załężania anionów metodą SPE na węglu aktywnym A2PS-1

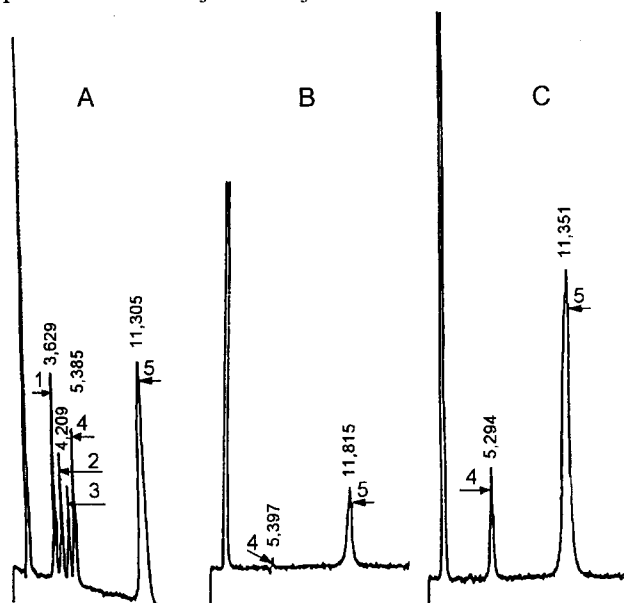
Pojedynczy anion	Sprawność załężania anionu w kolejnych porcjach ekstraktu, %					Suma %
	I	II	III	IV	V	
Cl ⁻	15,5	3,4	0	0	0	18,9
NO ₂ ⁻	68,8	15,6	12,5	3,1	0	100,0
NO ₃ ⁻	83,7	43,2	35,1	24,3	18,9	205,2
SO ₄ ²⁻	124,0	171,1	175,5	164,4	120,0	755,4
Mieszanina anionów	Sprawność załężania anionu w kolejnych porcjach ekstraktu, %					Suma %
	I	II	III	IV	V	
Cl ⁻	12,2	2,0	2,0	4,1	0	20,3
Br ⁻	4,7	0	0	0	0	4,7
NO ₂ ⁻	4,0	0	0	0	0	4,0
NO ₃ ⁻	47,6	42,8	35,7	31,0	26,2	183,3
SO ₄ ²⁻	79,3	120,6	120,6	117,4	104,7	542,6

Z analizy danych zawartych w tabeli 2 wynika, że załężanie jonów Cl⁻ na kolumnie SPE zachodziło z bardzo niską wydajnością, tj. poniżej 20%. Sumaryczny odzysk jonów NO₂⁻ (po zsumowaniu czterech porcji ekstraktów) wynosił 100%, natomiast odzyski jonów NO₃⁻ i SO₄²⁻, otrzymane w wyniku zsumowania poszczególnych porcji eluentu, przekraczały znacznie 100%. W wypadku jonów SO₄²⁻ sumaryczny odzysk wynosił nawet 750%. Zjawisko to można wytłumaczyć tym, że w trakcie analizy na kolumnie jonowymiennej, która nie miała możliwości rozdzielania jonów SO₄²⁻ i HCO₃⁻ oznaczone były sumarycznie oba te aniony. Jony HCO₃⁻ mogą się tworzyć na powierzchni sorbentu węglowego na skutek rozpuszczania się w wodzie tlenu zawartego w powietrzu i jego reakcji z węglem [17]. Ze względów praktycznych nie można usunąć węglanów z badanego roztworu przez zakwaszenie (np. HCl lub H₂SO₄), ponieważ wprowadzono by do analizy nowe jony. W związku z powyższym analiza siarczanów wymaga albo użycia kolumny mającej zdolność separacji jonów SO₄²⁻ i HCO₃⁻, albo związania jonów węglanowych w postaci trudno rozpuszczalnych węglanów (np. CaCO₃).

Nieco inaczej przedstawia się sprawa odzysku analizowanych jonów zawartych w mieszaninie. Dla jonów Cl⁻, NO₃⁻ i SO₄²⁻ odzyski były praktycznie identyczne, jak w wypadku analizowania pojedynczych anionów. Zaobserwowano tu natomiast drastyczny spadek sprawności wzbogacania jonów NO₂⁻, ze 100% do około 4%. Proces ten był spowodowany prawdopodobnie katalitycznym utlenieniem jonów NO₂⁻ do NO₃⁻, zasorbowanych na powierzchni węgla. Zjawisko to może wytłumaczyć fakt uzyskania odzysków jonów azotanowych około 180% w trakcie prowadzonej analizy.

Technikę ekstrakcji do fazy stałej (SPE) wykorzystano również do załężania jonów NO₃⁻ z roztworu o niskim stężeniu. W tym celu przez kolumnkę zawierającą 50 mg węgla aktywnego A2PS-1 przepuszczono 200 cm³ wodnego roztworu oznaczanego anionu (1 gNO₃⁻/m³). Po procesie sorpcji kolumnkę przepłukano 10 cm³ wody destylowanej w celu usunięcia pozostałości badanego roztworu, a następnie jony NO₃⁻

zasorbowane na powierzchni węgla wyekstrahowano dwoma porcjami (po 1 cm³) fazy ruchomej, tj. kwaśnego ftalanu potasu (10 mmol/dm³). Otrzymane ekstrakty dozowano na chromatograf jonowy. Rezultaty analizy chromatograficznej przedstawiono na rysunku 6. O ile trudno było na chromatogramie (B) dokonać rzetelnej oceny ilości jonu NO₃⁻ w roztworze o stężeniu 1 g/m³, to po załężeniu na kolumnie ekstrakcyjnej zaobserwowano bardzo wyraźne powiększenie pasma analizowanej substancji, co ułatwiło analizę ilościową.



Rys. 6. A – Chromatogram wzorcowej mieszaniny anionów (po 100 g/m³ każdego składnika; 1 – Cl⁻, 2 – NO₂⁻, 3 – Br⁻, 4 – NO₃⁻, 5 – SO₄²⁻)
B – chromatogram roztworu wzorcowego NO₃⁻ (1 g/m³),
C – chromatogram roztworu NO₃⁻ (1 g/m³) wzbogaconego na A2PS-1, (faza ruchoma kwaśny ftalan potasu (10 mmol/dm³) + NH₄NO₃ (1 mmol/dm³), detekcja UV (299 nm), natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej 0,4 cm³/min)

Podsumowanie

Obrobka badanych sorbentów węglowych wodorem w temperaturze 800 °C oraz parą wodną w temperaturach 800+900 °C spowodowała spadek ich jonowej pojemności wymiennej względem kationów i wzrost pojemności wymiennej względem anionów. Po procesie utlenienia sorbentów kwasem azotowym, nadtlenkiem wodoru i powietrzem (300 °C) nastąpił wzrost ich pojemności wymiennej kationowej i spadek jonowej pojemności wymiennej anionowej. Największe wartości jonowej pojemności wymiennej kationowej otrzymano dla sorbentu utlenionego HNO₃ (A2PS-3 – 1,33 mmol/g), natomiast anionowej – dla adsorbentu wygrzanego w atmosferze wodoru (A2PS-2 – 0,39 mmol/g).

Analiza izoterm sorpcji anionów nieorganicznych na powierzchni zmodyfikowanych węgla aktywnych sugeruje, że proces ten był określony zarówno przez rodzaj sorbującego się anionu, charakteru powierzchni sorbentu węglowego, jak i obecności w roztworze wodnym innych anionów, które konkurencyjnie mogły się sorbować na powierzchni węgla i prawdopodobnie wpływać na przebieg sorpcji analizowanych anionów. Sorpcja anionów na powierzchni sorbentów węglowych w niektórych wypadkach zależała także od mocy kwasu, od którego pochodziły.

Chromatografia jonowa z użyciem kolumn anionowymiennej i odwróconej detekcji w UV jest dobrą i wygodną techniką analityczną do oznaczania zawartości anionów

nieorganicznych powszechnie występujących w wodach, przy ich odpowiednich stężeniach. Do oznaczania anionów o znacznie niższych stężeniach, tj. poniżej 1 g/m^3 , wymagane jest ich wstępne zateżenie, na przykład techniką SPE. W tym celu można wykorzystać właściwości sorpcyjne sorbentów węglowych, na których sorbuje się oznaczane aniony i następnie odmywa za pomocą fazy ruchomej, stosowanej do elucji na kolumnie jonowymiennej, otrzymując zróżnicowane odzyski poszczególnych anionów (od kilku do kilkuset procent).

Niniejszy artykuł zawiera wyniki badań z pracy nr 3 TO9A 03611, finansowanej przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. N. GROS, B. GORENC: Performance of ion chromatography in the determination of anions and cations in various natural waters with elevated mineralization. *J. Chromatogr., A*, 1977, 770, p. 119.
2. H. L. MEDINA, E. GUTIERREZ, M. C. VARGAS, G. GONZALEZ, J. MARIN, E. ANDUEZA: Determination of phosphate and sulphite in natural waters in the presence of high sulphate concentration by ion chromatography under isocratic conditions. *J. Chromatogr., A*, 1996, 739, p. 207.
3. H. SAKAI, T. FUJIWARA, T. KUMAMARU: Determination of inorganic anions in water samples by ion-exchange chromatography with chemiluminescence detection based on the neutralization reaction of nitric acid and potassium hydroxide. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 331, p. 239.
4. K. KOHLER, M. NOWAK, A. SEUBERT: Determination of nitrite and bromate in disinfected water samples at low g/L level by means of high-capacity anion exchanger. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, 358, p. 551.
5. M. YAMANAKA, T. SAKAI, H. KUMAGAI, Y. INOUE: Specific determination of bromate and iodate in ozonized water by ion chromatography with postcolumn derivatization and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatogr., A*, 1997, 789, p. 259.
6. V. D. NGUYEN: Ion chromatographic determination of trace anions and cations in high-purity water. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 354, p. 738.
7. J. CHEN: Determination of organic acids in industrial steams by ion chromatography after solid-phase extraction. *J. Chromatogr., A*, 1996, 739, p. 273.
8. J. M. MONAGHAN, K. COOK, D. GARA, D. CROWTHER: Determination of nitrite and nitrate in human serum. *J. Chromatogr., A*, 1997, 770, p. 143.
9. M. Y. DING, P. R. CHEN, G. A. LUO: Simultaneous determination of organic acids and inorganic anions in tea by ion chromatography. *J. Chromatogr., A*, 1997, 764, p. 341.
10. P. L. BULDINI, D. FERRI, J. L. SHARMA: Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography. *J. Chromatogr., A*, 1997, 789, p. 549.
11. H. WEINBERG: Pre-concentration techniques for bromate analysis in ozonated waters. *J. Chromatogr., A*, 1994, 671, p. 141.
12. R. J. JOYCE, H. S. DHILLON: Trace level determination of bromate in ozonated drinking water using ion chromatography. *J. Chromatogr., A*, 1994, 671, p. 165.
13. Revision of the WHO guidelines for drinking water quality. WHO, Genève 1991.
14. Y. PATEL: Review of ozone and by-products criteria document. US EPA, Washington DC 1992.
15. Trinkwasserverordnung, 5-12-1990, BGBI, I. S. 2612.
16. M. OKUMURA, K. FUJINAGA, Y. SEIKE, K. HAYASHI: A simple in-situ preconcentration method for phosphate phosphorus in environmental waters by column solid-phase extraction using activated carbon loaded with zirconium. *Anal. Sci.*, 1998, 14, 2, p. 417.
17. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, L. STAROSTIN, J. ŁAWRINIENKO-OMIECZYŃSKA: Adsorpcja jonów na węglu aktywnym. PWN, Warszawa 1991.
18. H. JANKOWSKA, J. CHOMA, J. BURAKIEWICZ-MORTKA, A. ŚWIĄTKOWSKI: Wpływ stopnia utlenienia powierzchni węgla aktywnego na właściwości użytkowe sorbentów chromowo-miedziowych. *Przem. Chem.*, 1987, 1, s. 39.
19. A. ŚWIĄTKOWSKI: O oddziaływaniach powierzchniowych węgla aktywowanego z jonami w roztworze wodnym. *Biul. WAT*, 1982, XXXI, 6, 358, s. 81.
20. A. ŚWIĄTKOWSKI: O oddziaływaniach powierzchniowych węgla aktywowanego z jonami w roztworze wodnym. Cz. II: Prawdopodobny mechanizm procesów biegnących podczas kontaktu powierzchni węgla z roztworem elektrolitu. *Biul. WAT*, 1982, XXXI, 6, 358, s. 93.
21. A. ŁODYGA, R. LEBODA: Zastosowanie krajowego modyfikowanego węgla aktywnego do chromatograficznej kontroli pracy instalacji przygotowania gazu do syntezy amoniaku. *Przem. Chem.*, 1990, 69, 9, s. 402.
22. R. LEBODA, A. ŁODYGA: Studies on the application of Polish commercial active carbons in chromatography. Preparation and properties of adsorbents for separation of low-boiling compounds. *Chem. Anal.*, 1991, 36, p. 36.
23. A. GIERAK: Analiza jonów nieorganicznych w wodzie metodą chromatografii jonowej. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 2(65), ss. 19-27.
24. H. P. BOEHM, W. SCHOLZ: Graphite oxide. IV. Comparison of the methods of graphite oxide preparation. *Ann. Chem.*, 1966, 691, pp. 1-8.
25. H. P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK, R. SAPPOK: *Angew. Chem.*, 1964, 76, S. 742.
26. H. P. BOEHM: Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen. *Angew. Chem.*, 1966, 78, S. 617-628.
27. H. JANKOWSKA, S. NEFFE, A. ŚWIĄTKOWSKI: Investigations of the electrochemical properties of activated carbon and carbon black. *Electrochimica Acta*, 1981, 26, 12, p. 1861.

Adsorption of Selected Inorganic Anions on Active Carbons

Carbon sorbents differing in surface properties were used for the adsorption of inorganic anions (Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SCN^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-}) from aqueous solutions. Making use of the solid phase extraction method, single anions, as well as a mixture of those, were investigated for the efficiency of concentration on the carbon sorbent. The initial carbon material (made of plum stones) was purchased from GRYFSKAND (Hajnówka, Poland). In order to change their porous structures, as

well as the amount and type of the polar groups on their surfaces, the sorbents were processed by a variety of physicochemical methods. Anion concentrations were measured by ion chromatography and UV-VIS spectroscopy. Analysis of sorption isotherms for inorganic ions on modified active carbons suggests that sorption process was affected by the following factors: the type of the anion sorbed, the nature of the carbon sorbent surface, and the presence of other ions in the solution under test.