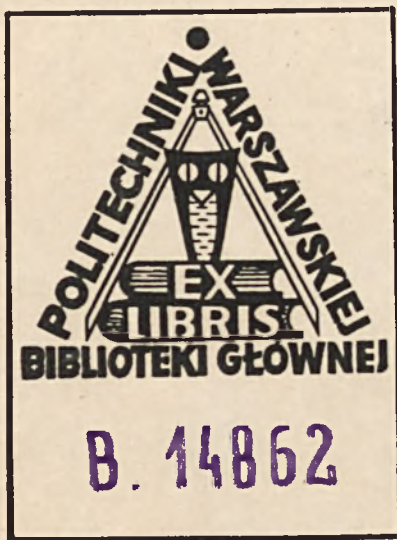


JEREMI NAUMCZYK

PRACA
DOKTORSKA

Warszawa 1975



628.19 : 043

JEREMI NAJMEZYK

" PROBLEMY IDENTYFIKACJI MIKROZAMIECZYSZCZEN ORGANICZNYCH
W WODACH NATURALNYCH, NA PRZYKŁADZIE WODY WISLANEJ "

Praca doktorska

wykonana w Instytucie Inżynierii
Śroćowiska

Politechniki Warszawskiej

pod kierunkiem

Prof. dra Witolda Hermanowicza

Warszawa 1975

628.19 : 043

54: 01.882

BRITISH LIBRARY

BRITISH LIBRARY
LONDON

BRITISH LIBRARY

BRITISH LIBRARY
LONDON
B.14862
BRITISH LIBRARY
LONDON

BRITISH LIBRARY

01-9-45d.

Pani Profesorowi Witoldowi Hermannowiczowi
Promotorowi mojej pracy
złożam serdeczne podziękowania
za trud włożony podczas prowadzenia
przewodu doktorskiego

Spis treści

	str
1.	1
1.1.	2
1.2.	8
1.3.	9
1.4.	13
1.4.1.	13
1.4.2.	15
1.4.2.1.	15
1.4.2.2.	15
1.4.2.2.	16
1.4.2.3.	17
1.4.2.5.	19
1.4.2.6.	20
1.4.3.	28
1.4.3.1.	28
1.4.3.2.	29
1.4.3.3.	30
1.4.3.4.	31
1.4.3.5.	34
1.4.3.6.	36
1.4.3.7.	37
1.4.3.8.	38
1.4.3.9.	41
1.4.3.10.	41
1.4.4.	42
2.	46
3.	49
3.1.	49

3.1.1.	Metodyka badań	49
3.1.2.	Otrzymane wyniki i wnioski	51
3.2.	Badania nad wyodrębnianiem substancji organicznych z wód naturalnych za pomocą anionitów eszerekoporowatych	54
3.2.1.	Metodyka badań	54
3.2.2.	Otrzymane wyniki i wnioski	56
3.3.	Badania nad wyodrębnianiem substancji organicznych z wody wiślanej za pomocą węgla aktywnych	60
3.3.1.	Metodyka badań	60
3.3.1.1.	Badania adsorpcji substancji organicznych z wody wiślanej na węglach aktywnych	60
3.3.1.2.	Badania nad desorpcją substancji organicznych z węgla aktywnego	63
3.3.2.	Otrzymane wyniki badań	65
3.4.	Badania nad efektywnością węgla aktywnego Carbopol 245 do wyodrębniania z wód substancji organicznych będących najczęstszymi zanieczyszczeniami pochodzenia przemysłowego	71
3.4.1.	Metodyka badań	71
3.4.1.1.	Badania nad adsorpcją w.w. substancji	72
3.4.1.2.	Badania nad desorpcją substancji wzorcowych	73
3.4.2.	Otrzymane wyniki badań i wnioski	77
3.5.	Badania nad rozdziałem substancji organicznych, wyodrębnionych z wody wiślanej, na frakcje za pomocą ekstrakcji przy różnym pH	85
3.5.1.	Metodyka badań	85
3.5.2.	Przebieg badań i otrzymane wyniki	85
3.6.	Badania nad zastosowaniem chromatografii kolumnowej do rozdziału wyodrębnionych zanieczyszczeń organicznych	92
3.6.1.	Metodyka badań	92
3.6.2.	Przebieg badań i otrzymane wyniki	93
3.6.2.1.	Rozdział substancji organicznych, wyodrębnionych z wody wiślanej, wchodzących w skład frakcji EWC-O	93
3.6.2.2.	Rozdział substancji organicznych wchodzących w skład frakcji EWC-K	102
3.6.2.3.	Rozdział substancji organicznych wchodzących w skład frakcji EWC-Z	105
3.6.2.4.	Rozdział substancji organicznych wchodzących w skład ekstraktów EWAo i EWA	107

3.7.	Badanie nad zastosowaniem chromatografii cienkowarstwowej do oznaczania zanieczyszczeń organicznych w wodzie wiślanej.	108
3.7.1.	Metodyka badań	108
3.7.2.	Wyniki przeprowadzonych badań	110
3.7.2.1.	Rozdział frakcji otrzymanych w wyniku rozdzielania frakcji EWC-O metodą chromatografii kolumnowej	110
3.7.2.2.	Rozdział frakcji otrzymanych w wyniku rozdzielania frakcji EWC-K i EWC-Z za pomocą chromatografii kolumnowej	112
3.7.2.3.	Wyniki badań nad oznaczaniem insektycydów chloroorganicznych i węglowodorów wielopierścieniowych metodą chromatografii cienkowarstwowej	113
3.8.	Badania spektroskopowe substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej	114
3.8.1.	Metodyka badań	114
3.8.2.	Otrzymane wyniki badań	115
3.8.2.1.	Charakterystyka widm w podczerwieni związków humusowych wyodrębnionych z wody wiślanej za pomocą Asmetu 259 N	115
3.8.2.2.	Charakterystyka widm w podczerwieni frakcji wchodzących w skład EWC-O	118
3.8.2.3.	Charakterystyka widm w podczerwieni ekstraktów EWA i EWA oraz frakcji wchodzących w skład EWC-K	124
3.8.2.4.	Charakterystyka widm w podczerwieni frakcji wchodzących w skład EWC-Z	124
3.8.2.5.	Charakterystyka widm w nadfiolecie badanych frakcji	129
3.8.2.6.	Przebieg i wyniki badań nad oznaczaniem anionaktywnych SPC za pomocą spektroskopii w podczerwieni	130
3.9.	Badania nad zastosowaniem chromatografii gazowej do oznaczania zawartości zanieczyszczeń organicznych w wodzie wiślanej	132
3.9.1.	Metodyka badawcza	132
3.9.2.	Przebieg badań i otrzymane wyniki	134
3.3.2.1.	Rozdział substancji organicznych wyodrębni-	

	str
nnych z wody wiślanej na kolumnie z C20H	134
3.9.2.2. Rozdział substancji organicznych wyodrę- bionych z wody wiślanej na kolumnie PFAP	137
3.9.2.3. Rozdział substancji organicznych wyodrę- bionych z wody wiślanej na kolumnie SE30	138
3.9.2.4. Wyniki badań nad rozdzielaniem za pomocą chromatografii gazowej badanych, wzorcowych substancji organicznych	141
3.9.2.5. Identyfikacja pików rozdzielanych substancji organicznych /wyodrębnionych z wody wiślanej/ za pomocą spektroskopii masowej	142
3.10. Badania nad zastosowaniem chromatografii cieczowej do oznaczania substancji organicz- nych w wodzie wiślanej	143
3.10.1. Metodyka badań	143
3.10.2. Otrzymane wyniki badań	144
3.11. Badania nad zawartością substancji orga- nicznych na euroowych węglach aktywnych	145
3.11.1. Metodyka badań	145
3.11.2. Otrzymane wyniki badań	145
4. Dyskusja otrzymanych wyników badań. Wnioski	149
5. Wnioski końcowe	173

"Problemy identyfikacji mikrozanieczyszczeń organicznych w wodach naturalnych na przykładzie wody wiślanej"

1. Wstęp

Jednym z najważniejszych problemów ochrony wód jest przeciwdziałanie ich nadmiernemu zanieczyszczeniu związkami organicznymi.

Związki organiczne obecne w wodach naturalnych wpływają na pogorszenie się ich jakości dla potrzeb gospodarki komunalnej i przemysłu, stanowią zagrożenie zdrowia ludności i rozwoju życia w wodzie. Szybki rozwój przemysłu, urbanizacji oraz chemizacji rolnictwa, powoduje na całym świecie wzrost zanieczyszczeń organicznych w wodach naturalnych. Bardzo różnorodny skład chemiczny związków organicznych występujących w wodach naturalnych, oraz ich różne, b. częste niezbadane właściwości fizjologiczne powodują, że walka z zanieczyszczeniem wód związkami organicznymi jest bardzo utrudniona.

Sytuację tę pogarsza fakt, że brak jest uniwersalnej metody określenia składu zanieczyszczeń organicznych wód. Stosowane obecnie wskaźniki zanieczyszczenia wód związkami organicznymi są mało informatywne, gdyż dają tylko bardzo przybliżony obraz ich ogólnej zawartości w wodzie. Nie mówią one nic o składzie jakościowym zanieczyszczeń organicznych, ani o ich właściwościach fizjologicznych.

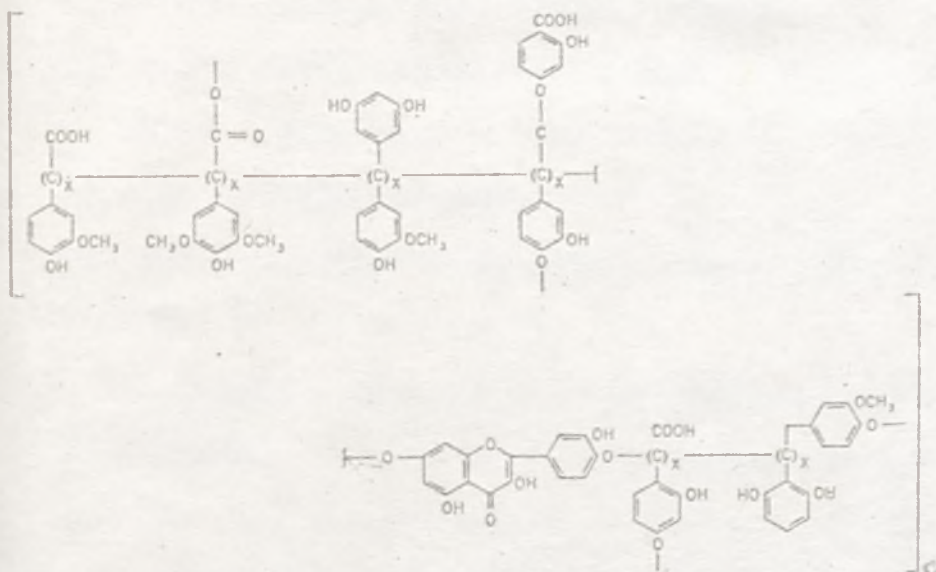
W ostatnich latach dał się zauważyć na świecie duży wzrost zainteresowania badaniem substancji organicznych w wodach naturalnych. Mimo dużego postępu w tej dziedzinie, brak jest w dalszym ciągu metody pozwalającej w sposób możliwie pełny określić jakościowy i ilościowy skład substancji organicznych w wodach naturalnych.

1.1. Skład substancji organicznych występujących w wodach naturalnych

Substancje organiczne występujące w wodach naturalnych można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Pierwsza grupa to związki które występują zawsze w wodach naturalnych, niezależnie od dopływu z zewnętrznych źródeł zanieczyszczeń, tzw. związki autochtoniczne. Źródłem ich obecności w wodach naturalnych są procesy przemiany materii organizmów wodnych, rozkładu obumarłych komórek, oraz procesy ługowania gleby /1-3/.

Skład tych związków jest zazwyczaj bardzo różnorodny, jednak prawie we wszystkich wodach naturalnych występują omówione niżej grupy związków.

- Związki humusowe /4-15/. Związki te stanowią na ogół najliczniejszą grupę substancji organicznych w wodach naturalnych. Substancje humusowe stanowią mieszaninę wielofunkcyjnych, o wysokim ciężarze cząsteczkowym związków organicznych, o charakterze kwasów. ⁽⁴⁻⁸⁾ Ciężar cząsteczkowy tych związków, wyodrębnionych z różnych wód powierzchniowych, oznaczony za pomocą chromatografii żelowej, waha się w szerokich granicach, od kilkuset, do kilkuset tysięcy /9-11/; głównie w granicach 700 - 10 000. Badania widm w podczerwieni, oraz produktów degradacji tych związków, doprowadziły do przybliżonego określenia struktury tych związków, która przedstawia się następująco /6/:



Związki humusowe są dość dobrze rozpuszczalne w wodzie; rozpuszczalność ich maleje z obniżeniem się pH. Fakt ten stał się podstawą umownego podziału substancji humusowych na kwasy humusowe, hymatomelanowe i fulwowe /3,5/.

Kwasy humusowe stanowią tę część związków humusowych, które wytrącają się z wody po obniżeniu pH do 1, i po wytrąceniu nie rozpuszczają się w alkoholu etylowym. Kwasy hymatomelanowe stanowią tę część związków wytrąconych z wody przy pH 1, które po wytrąceniu rozpuszczają się w C_2H_5OH .

Kwasy fulwowe nie wytrącają się z wody po obniżeniu pH do 1.

Związki humusowe posiadają barwę, zmieniającą się od jasnożółtej do ciemnobrązowej, wraz ze wzrostem zawartości węgla w cząsteczce /5/. Barwa związków humusowych jest składnikiem naturalnej

barwy wody.

Źródłem związków humusowych w wodach są głównie procesy wyługowywania ich z gleby /3.6.8/ - /tzw. Humus glebowy/, oraz procesy rozkładu obumarłych organizmów wodnych /1-3/- /tzw. Humus wodny/ /1/. Związki humusowe stanowią ostateczne, naturalne formy produktów przemian biochemicznych zachodzących w wodzie i glebie, i z tego powodu są odporne na dalszy rozkład na drodze biochemicznej.

Zawartość związków humusowych w wodach naturalnych jest różna, od kilku do ok. 200 mg /l /5/.

- Aminokwasy i białka. Głównym źródłem obecności w wodzie aminokwasów i białek jest rozpad obumarłych komórek organizmów wodnych /2/. Sumaryczne stężenie tych związków w wodach naturalnych jest różne; od kilku do kilkuset $\mu\text{g/l}$ N. Zawartość białek w wodach naturalnych jest na ogół kilku albo kilkunastokrotnie większa od zawartości wolnych aminokwasów /2/; najczęściej od 5 do 10 razy.

Wśród wolnych aminokwasów występujących w wodach naturalnych zidentyfikowano ponad 20, a wśród nich najczęściej występują: glicyna, alanina, asparagina, lizyna, leucyna, izoleucyna, walina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy, treonina, seryna, tryptofan /2/.

- Węglowodany. Ta grupa związków chemicznych, podobnie jak aminokwasy, dostaje się do wód naturalnych głównie drogą rozkładu obumarłych komórek organizmów wodnych. Węglowodany stanowią także jeden z produktów metabolizmu niektórych glonów /2/, a także dostają się do wód w procesach wyługowania gleby, oraz ze ścieków. Zawartość węglowodanów w wodach naturalnych

nie przekracza 1 mg/l i jest na ogół nieco wyższa od zawartości aminokwasów /2/. Spośród węglowodanów zidentyfikowanych w wodach naturalnych można wymienić: glukozę, sacharozę, ksylozę, galaktozę, arabinozę, ramnozę i mannozę.

- Kwasy karboksylowe. Ta grupa związków chemicznych występuje w wodach naturalnych na ogół w dość znacznych ilościach; do kilku mg/l /2/. Źródłem ich są procesy biochemiczne i fotochemiczne utleniania wielu grup związków chemicznych obecnych w wodach naturalnych, takich jak węglowodany, aminokwasy, lipidy itp. /2/.

Kwasy karboksylowe stanowią produkty przemiany materii niektórych organizmów wodnych /2/.

Spośród zidentyfikowanych w wodach naturalnych kwasów karboksylowych wymienić można prawie wszystkie nasycone, prostokątne kłuchowe kwasy alifatyczne od C_1 do C_{17} , niższe kwasy dwukarboksylowe /szczawianowy, bursztynowy, malanowy/, hydroksykwas /mlekowy, winowy/ ketokwas, kwas benzoowy, salicylowy, ftalowy i inne /2.12/.

- Aminy. Związki te występują w wodach naturalnych w ilościach dużo mniejszych od związków omówionych wyżej; od kilku do ok. 100 µg/l N /2/. Aminy w wodach naturalnych powstają w specyficznych warunkach, w procesie dekarboksylacji aminokwasów /2/, oraz stanowią produkt metabolizmu niektórych organizmów wodnych. Ze zidentyfikowanych w wodach naturalnych amin wymienić można proste, I rzędowe aminy alifatyczne, oraz niektóre aromatyczne, takie jak tryptamina, fenyletyloamina, indol, skatol /2/.

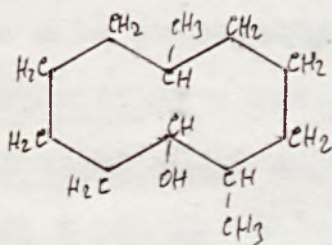
- Estry. Ta grupa związków chemicznych dostaje się do wód naturalnych głównie podczas rozkładu obumarłych komórek mikroorganizmów wodnych /2/. Estry stanowią także produkty metabolizmu niektórych glonów /2/. Stężenie estrów w wodach naturalnych jest

na ogół niewielkie, i nie przekracza ok. 0,1 mval/l /2/.

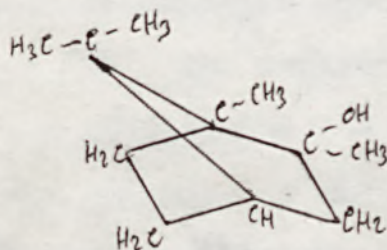
- Substancje powodujące smak i zapach wody. W trakcie badań nad przyczynami pogarszania się własności smakowych i zapachowych wód naturalnych stwierdzono, że powodem tego są pewne substancje produkowane przez niektóre glony /siniee i zielenice/ oraz niektóre bakterie z grupy Actinomycetes /13-19/. Dalsze badania pozwoliły na wyodrębnienie z hodowli kultur w.w.bakterii, 2 podstawowych związków chemicznych, które następnie zostały zidentyfikowane i nazwane jako geosmin /13.16.18/, oraz 2- metyloizoborneol /15.18/.

Na podstawie badań spektroskopowych tych związków ustalono ich następujące wzory strukturalne:

Geosmin $C_{12}H_{22}O$



2 - metyloizoborneol $C_{11}H_{22}O$



Związki te o intensywnym stęchło- ziemistym zapachu zostały później zidentyfikowane w wodach naturalnych, m.in. w wodzie rzeki Ren /19/.

Omówione wyżej związki chemiczne nie wyczerpują wszystkich naturalnych substancji ^{organicznych} chemicznych występujących w wodach naturalnych. Produktami działalności organizmów wodnych mogą być takie związki zidentyfikowane w wodach powierzchniowych jak węglowodory alifatyczne /20/, barwniki naturalne jak chlorofil i ksantofil /21/, enzymy - sacharoza, amylaza, fosfataza /22/ Witaminy, w szczególności witaminy grupy B / 2,23/.

Drugą grupę substancji organicznych w wodach naturalnych stanowią związki dostające się do wód z zewnętrznych źródeł zanieczyszczenia, tzw. związki allochtoniczne. Ich rodzaj i skład zależy przede wszystkim od lokalnych źródeł zanieczyszczenia. Źródłem tych zanieczyszczeń mogą być spływy wód opadowych, niosących ze sobą pozostałości nierozłożonych substancji stosowanych w rolnictwie - pestycydów, lub produkty ich rozkładu /24/, oraz resztki rozkładającej się roślinności naziemnej, która wzbogaca wodę w białko, aminokwasy, węglowodany i kwasy organiczne /12/.

Ścieki miejskie i przemysłowe są najpoważniejszym źródłem zanieczyszczeń organicznych w wodach naturalnych. Wśród substancji organicznych, których źródłem są ścieki miejskie stwierdzono w wodach naturalnych obecność niektórych barwników takich jak urochrom /23/ oraz pochodne sterolu, jak cholesterol i kaprostenol /5 β - cholestan - 3 - β - ol/ /25,26/.

Najczęściej występującymi w wodach naturalnych zanieczyszczeniami organicznymi pochodzenia ściekowego są substancje powierzchniowoczynne /27/, fenole /12/ oraz produkty naftowe i

oleje mineralne /12/. Zawartość tych substancji w silnie zanieczyszczonych wodach powierzchniowych przekraczała czasami 1 mg/l /12/. W mniejszych ilościach występują w wodach naturalnych kwasy ligninosulfonowe /28/, węglowodory wielopierścieniowe /rakotwórcze/ /29/, chlorowane pochodne dwufenylu /23/, aminy /23,30/.

Związki organiczne występujące w wodach naturalnych ulegają przemianom chemicznym i biochemicznym, głównie utlenianiu, w kierunku powstawania form trwalszych /31/.

Efektem tego jest różnorodność składu substancji organicznych, nawet w wodach słabo zanieczyszczonych.

1.2. Sanitarno-higieniczne znaczenie substancji organicznych występujących w wodach naturalnych.

Substancje organiczne allochtoniczne, obecne w wodach naturalnych wywierają b. niekorzystny wpływ na właściwości organoleptyczne wód, oraz powodują naruszenie równowagi biocenotycznej zbiorników wodnych /12/.

Np. fenol jest wyczuwalny smakowo i zapachowo w wodzie w stężeniu poniżej 1-2 mg/l, a powstające z niego, w wyniku chlorowania wody chlorofenole mają zapach kilkuset razy intensywniejszy /12/.

Podobnie zły wpływ na właściwości organoleptyczne wód wykazują insektycydy chloroorganiczne /32/.

Szereg zanieczyszczeń organicznych wskutek swych właściwości toksycznych wpływa ujemnie na rozwój organizmów wodnych, hamując tym procesy samoczyszczenia się wód. Jak wykazały badania /33/, DDT w stężeniu powyżej 0,001 mg/l wpływał już na przebieg

biochemicznego zapotrzebowania tlenu.

Następnym ujemnym skutkiem nadmiernej ilości związków organicznych w wodach naturalnych może być naruszenie bilansu tlenowego zbiornika. Dzieje się to wskutek szybkiego zużycia tlenu, spowodowanego szybkim rozkładem substancji organicznych. Naruszenie równowagi tlenowej zbiornika może być też spowodowane pokryciem lustra wody nawet monomolekularną błonką substancji tłuszczowych i oleistych, utrudniającą przenikanie tlenu atmosferycznego do wody/detergenty, tłuszcze, produkty naftowe/ /12/.

Obecność w wodach powierzchniowych substancji organicznych, stanowiących źródło pokarmu organizmów wodnych, może spowodować pojawienie się zanieczyszczeń wtórnych, powstałych z rozkładu rozwijającego się w dużych ilościach planktonu /12/.

1.3. Metody i wskaźniki stosowane do oceny ogólnej zawartości substancji organicznych w wodach naturalnych.

Wielka różnorodność zanieczyszczeń organicznych występujących w wodach naturalnych, oraz brak dostatecznie szybkich i czułych metod oznaczania poszczególnych grup związków organicznych, sprawia, że w badaniach kontrolnych stopnia zanieczyszczenia wód oznacza się najczęściej tylko pewne wskaźniki charakteryzujące ogólną zawartość substancji organicznych w wodzie /34/.

Stosowanymi w Polsce wskaźnikami ogólnej zawartości substancji organicznych w wodach naturalnych są: utlenialność, chemiczne zapotrzebowanie tlenu /ChZT/, biochemiczne zapotrzebowanie tlenu /BZT/, zawartość węgla organicznego, oraz tzw. straty po prażeniu /34/

W przypadku utlenialności i ChZT mierzą zawartości związków organicznych jest ilość tlenu zużytego na ich utlenienie na drodze chemicznej. Jako utleniaczy używa się nadmanganianu potasowego /utlenialności/ lub dwuchromianu potasowego /ChZT/.

Przy oznaczaniu utlenialności, nadmanganian potasowy nie utlenia całkowicie wszystkich substancji organicznych zawartych w wodzie /34/. Odporne na utlenianie nadmanganianem są m. in. kwasy tłuszczowe, oraz związki aromatyczne /12/.

Zastosowanie zamiast nadmanganianu, dwuchromianu potasowego w środowisku silnie kwaśnym rozszerza zakres utlenialności obecnych w wodzie związków /12, 44, 45/.

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu /BZT/, stosowane jako wskaźnik zawartości w wodzie związków ulegających biochemicznemu utlenieniu, jeszcze w mniejszym stopniu oddaje stopień zanieczyszczenia w wody substancjami organicznymi. Powodem tego jest nie tylko fakt, że bardzo duża ilość związków organicznych /np. związki humusowe, azotoorganiczne, insektycydy/ jest odporna na rozkład pod wpływem mikroorganizmów. Na proces ten duży wpływ /stymulujący lub inhibitujący/ mają inne substancje obecne w wodach naturalnych /12/.

Oznaczenie w wodzie węgla organicznego /34/ daje również tylko przybliżoną zawartość substancji organicznych. Powodem tego jest fakt, że udział procentowy węgla w różnych rodzajach związków organicznych nie jest jednakowy. Analiza elementarna ekstraktów chloroformowych z niektórych wód powierzchniowych w USA wykazała, że zawartość węgla zmieniała się w granicach od 32 do 67 % /35/.

Podobnie tylko przybliżoną zawartość substancji organicznych w wodzie daje oznaczanie ^{straty} pozostałości po prażeniu /34/.

Wskaźnik ten nie uwzględnia zanieczyszczeń lotnych, które

ulatniają się razem z parą wodną podczas odparowywania wody, oraz ulegają rozkładowi podczas prażenia. Brak właściwych wskaźników, pozwalających na określenie stopnia zanieczyszczenia wód związkami organicznymi spowodował rozwój badań nad opracowaniem nowych wskaźników. Jednym z nich, przyjętym w Stanach Zjednoczonych do oceny czystości wód jest tzw. ekstrakt węglowo-chloroformowy-CCE /Carbon Chloroform Extract/ /36-37/. Oznaczenie tego wskaźnika polega na prefiltrowaniu pewnej ilości wody przez filtr węglowy i następnej ekstrakcji chloroformem w aparacie Soxleta zaadsorbowanych związków. W oryginalnych badaniach oznaczania CCE /36,37/ przepuszczono wodę przez filtr węglowy, o wymiarach $h = 18$ cali /43,2 cm/, $d = 3$ cale /7,2 cm/, z prędkością 0,25 galona/minutę /ok. 980 ml/min/, w okresie 10 dni.

Całkowita ilość prefiltrowanej wody wynosiła 5300 galonów /ok. 20 000 l/. Stosowano 2 rodzaje węgla aktywnego: 60% środkowej warstwy złoża stanowił węgiel aktywny Nuchar C-190, o wymiarach ziarna 30-40 mesh, a 40 % złoża węgiel Cliffchar, o wymiarach ziarna 4-10 mesh, umieszczony w dwóch jednakowych, skrajnych warstwach złoża. Ekstrakcję chloroformem prowadzono w aparacie Soxleta w okresie 35 godzin, po czym chloroform odparowano a pozostałość ważono.

Ilość otrzymanego ekstraktu, przeliczano na 1 liter wody, i oznaczano jako CCE. Jako dopuszczalną wartość CCE w wodzie do picia przyjęto 0,2 mg/l /36/.

Standartowa metoda oznaczania CCE została następnie zmodyfikowana /37/. Szybkość przepływu wody zmniejszono do 120 ml/min w celu uzyskania większego stopnia adsorpcji związków organicznych. Ostatnia modyfikacja tej metody polega na zminiaturyzo-

waniu i znacznym uproszczeniu procedury oryginalnej/38,39/. W proponowanej modyfikacji tej metody, 60 l wody jest przepuszczane przez filtr węglowy o wymiarach $h = 3$ cale, $\phi = 2$ cale z szybkością 20 ml/min /czas kontaktu 4,5 min/, w czasie 48 godzin. Filtr wypełniony jest 70 g węgla aktywnego Filtrasorb o wymiarach ziaren 14x40 mesh. Po adsorpcji węgiel jest suszony w czasie 24 godzin w tem. $40^{\circ} \pm 1^{\circ}C$ i następnie poddawany ekstrakcji chloroformem w aparacie Soxleta w czasie 48 godzin. Po ekstrakcji chloroform jest odparowywany, ekstrakt suszony w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin i następnie ważony.

Przydatność CCE jako wskaźnika zanieczyszczenia wód związkami organicznymi nie jest jeszcze w pełni określona. Metoda oznaczania CCE powstała w trakcie badań nad przyczynami pogarszania się właściwości organoleptycznych wód /40,41/.

Ponieważ węgiel aktywny usuwał prawie całkowicie z wody substancje powodujące smak i zapach, sądzono, że wartość CCE będzie wskaźnikiem zawartości w wodzie substancji organicznych wpływających na jej właściwości organoleptyczne. Dalsze badania nad składem ekstraktów chloroformowych z węgla aktywnego wykazały, że stopień odzysku substancji Organicznych tą metodą jest różny, zależny od natury tych substancji. Substancje słabo polarne, dobrze rozpuszczalne w chloroformie są odzyskiwane z wydajnością dobrą, dochodzącą do 100%. natomiast substancje polarne przechodząc do ekstraktu chloroformowego w znacznie mniejszym stopniu. W związku z powyższym, jakościowy skład ekstraktu węglowo-chloroformowego różni się znacznie od składu substancji organicznych obecnych w wodzie. Ponieważ autochtoniczne

substancje organiczne wód naturalnych /związki humusowe, kwasy karboksylowe, aminokwasy, węglowodany/ jako związki polarne tylko w małym stopniu przechodzą do ekstraktu węglowo-chloroformowego, a duża część zanieczyszczeń organicznych pochodzenia ściekowego /pestycydy, węglowodory, fenole/ ma charakter słabo polarny, wartość CCE może być tylko bardzo przybliżonym wskaźnikiem zanieczyszczenia wód związkami organicznymi.

1.4. Przegląd metod stosowanych do badania składu substancji organicznych w wodach naturalnych /23, 35, 42-46/.

1.4.1. Wprowadzenie

Badania nad metodami oznaczania związków organicznych w wodach odgrywają ważną rolę w realizacji zadań mających na celu ochronę wód naturalnych. Mimo szerokich badań nad oznaczeniem zanieczyszczeń organicznych, prowadzonych na całym świecie, postęp w tej dziedzinie następuje stosunkowo wolno. Powodem tego jest wielka różnorodność i zmienność składu substancji organicznych w wodach naturalnych, oraz b. niskie niekiedy ich stężenia. Niskie stężenia substancji organicznych w wodach naturalnych wymagają, aby zostały one przed identyfikacją wyodrębnione z wody i zagęszczone. Po wyodrębnieniu i zagęszczeniu substancje organiczne są na ogół rozdzielane na grupy związków o podobnych właściwościach chemicznych i dopiero następnie identyfikowane,

Ogólny schemat badania zawartości substancji organicznych w wodach naturalnych można przedstawić następująco:

! wyodręb- !	! zagegaze- !	! wstępny !	! dalszy !	! ! !
nienie	nie /od-	rozdział	rozdział	
! substancji !	! parowanie !	! na frak- !	! otrzyma- !	! ide+
organicz-	nadmieru	cje	nych fra-	nty-
! nych z !-	! rozpu- !	! -! związków !	! -! kcji na !	! -! fi- !
wody	szczal-	o podob-	grupy	ka-
! !	! nika/ !	! nych !	! związków !	! cja !
! !	! !	! właści- !	! o podob-	! !
! !	! !	! wościach !	! nej budo- !	! !
			! wie /me-	! !
			! tody chro+ !	! !
			! natogra-	! !
			! ficzne/ !	! !

Jeśli celem przeprowadzonych badań jest dostarczenie maksymalnych wiadomości o składzie substancji organicznych wód naturalnych /składzie jakościowym i ilościowym/ pożądane jest zastosowanie podanego całego schematu postępowania. Stosowana wtedy metoda wyodrębnienia substancji organicznych z wód naturalnych powinna zapewnić jak największy stopień ich odzysku. Końcowa identyfikacja będzie tym pewniejsza, im mniej złożony będzie skład frakcji otrzymanych w wyniku rozdziałów metodami chromatograficznymi. Jeśli celem badań jest oznaczenie zawartości tylko pewnej grupy zanieczyszczeń organicznych, schemat postępowania znacznie się upraszcza. Metoda wyodrębniania powinna zapewnić możliwie pełny odzysk oznaczonych substancji, z jak najmniejszą ilością innych substancji organicznych, w szczególności przeszkadzających w analizie. Bardzo często identyfikacja i ilościowe oznaczenie badanych substancji mogą być przeprowadzone bezpośrednio w otrzymanym ekstrakcie, Jeśli stężenia oznaczonych składników są b.małe, przed końcowym oznaczeniem wymagane jest na ogół "oczyszczenie" ekstraktu, polegające na usunięciu nadmiaru przeszkadzających składników na drodze ekstrakcji lub metodą chromatografii kolumnowej.

Poniżej zostaną omówione metody stosowane do określenia składu substancji organicznych w wodach naturalnych.

1.4.2. Metody wyodrębniania i zagęszczania substancji organicznych z wód naturalnych

1.4.2.1. Odparowywanie /42,43/.

Próbkę badanej wody o dowolnej objętości odparowuje się do sucha, i w suchej pozostałości bada się substancje organiczne. Metoda, mimo iż b. prosta ma jednak pewne wady. Związki o niskiej temperaturze wrzenia oraz lotne z parą wodną ulatniają się podczas odparowywania. Podwyższona temperatura, oraz długi czas procesu odparowania sprawiają, iż wiele związków organicznych może ulegać przemianom chemicznym /utlenianie, hydroliza, polimeryzacja/. Odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem zmniejsza możliwość zachodzenia tych przemian, ale nie zapobiega im całkowicie. Mimo tych wad metoda odparowywania pod zmniejszonym ciśnieniem znalazła zastosowanie w badaniu i oznaczaniu w wodzie takich substancji organicznych, jak związki humusowe /5,47/, aminokwasy /43/, kwasy karboksylowe /43,48,49/ i cukry /43/.

1.4.2.2. Współstrącanie /43/.

Metoda polega na wytrącaniu z wody związków organicznych wspólnie z osadem soli nieorganicznej. Metoda ta z powodu swych wielu wad /niepełne wytrącenie, zależne od warunków współstrącania i natury związków organicznych / ma bardzo ograniczone zastosowanie.

1.4.2.3. Wymrażanie /50-57/.

Zatężanie substancji organicznych w roztworze wodnym poprzez wymrażanie jest metodą popularną i często stosowaną. Polega ona na powolnym zamrażaniu próbki wody, zawartej w obracającym się naczyniu. W warunkach tych zanieczyszczenia organiczne pozostają w fazie wodnej. Jako pierwszy metodę tę do badania związków organicznych w wodach naturalnych zastosował Shapiro /50/, natomiast dokładnie opracował ją Baker /52-55/.

Badania Bakera pozwoliły na wysunięcie następujących wniosków:

- odzysk substancji organicznych nie jest pełny, i wynosi średnio ok. 70%,
- nie ma istotnych różnic w odzysku pomiędzy pojedynczymi składnikami organicznymi w złożonych mieszaninach,
- stopień odzysku składników organicznych zależy od szybkości mieszania wody; wzrasta wraz ze wzrostem szybkości mieszania,
- obecność soli nieorganicznych w wodzie wpływa ujemnie na odzysk substancji organicznych, oraz powoduje pewne zróżnicowanie wydajności odzysku poszczególnych składników,
- stopień zatężenia substancji organicznych w wodzie nie jest w zasadzie ograniczony; zależy tylko od budowy samej aparatury. Nie jest również ograniczona objętość wody zużytej do zamrażania.

W celu oznaczania w wodzie stężeń poszczególnych składników, Baker proponuje dokonać przed zamrożeniem tzw. wzorca wewnętrznego /tj. znanej substancji organicznej

w znanej ilości/. Stężenia oznaczonych w wodzie składników mogą być obliczone zgodnie z odzyskiem wzorca wewnętrznego. Po zateżeniu próbki wody, substancje organiczne mogą być analizowane po wyekstrahowaniu ich rozpuszczalnikami organicznymi, lub bezpośrednio, metodami chromatograficznymi /51/. Mimo szeregu zalet, metoda zagęszczania substancji organicznych w wodzie przez wymrażanie na pewne wady. Jest to metoda dość kłopotliwa w obsłudze, kosztowna, wymagająca dość długiego okresu czasu, zwłaszcza przy zateżaniu dużych objętości wody/57/.

1.4.2.4. Ekstrakcja /12, 58-60/,

Ekstrakcja wody za pomocą rozpuszczalników organicznych jest b. skuteczną metodą wyodrębniania i zateżania niektórych grup zanieczyszczeń organicznych. Czynnikiem określającym efektywność odzysku substancji organicznych jest współczynnik podziału substancji pomiędzy fazę wodną a fazę rozpuszczalnika. Dlatego odzysk substancji organicznych z wody zależy w dużym stopniu od zastosowanego rozpuszczalnika. Zastosowanie rozpuszczalników niepolarnych, takich jak heksan czy eter naftowy pozwala na efektywną ekstrakcję z wody takich zanieczyszczeń niepolarnych, jak produkty naftowe, oleje, insektycydy chloroorganiczne. Zastosowanie rozpuszczalników bardziej polarnych, takich jak chloroform lub eter etylowy rozszerza zakres ekstrahowanych efektywnie zanieczyszczeń organicznych. Rozpuszczalniki polarne, takie jak alkohol butylowy pozwalają na skuteczną ekstrakcję z wody /po zasoleniu NaCl i zakwaszeniu/ kwasów karboksylowych /63/ i związków humusowych /⁽⁴³⁾54/. /Tabela 1 podaje szereg eluotropowy najczęściej stosowanych rozpuszczalników organicznych/.

Duży wpływ na efektywność ekstrakcji ma zasolenie roztworu wodnego oraz jego odczyn. Zwiększenie stężenia soli zwiększa efektywność ekstrakcji, /zmniejsza rozpuszczalność substancji organicznych w wodzie/. Obniżenie pH wpływa dodatnio na ekstrakcję z wody substancji o charakterze kwasów.

Ekstrakcja penodyczna małych objętości wody znalazła zastosowanie do oznaczania w wodzie zawartości takich substancji jak produkty naftowe i oleje mineralne /61,62/, fenole /63,64/, pestycydy /65/, węglowodory wielopierścieniowe /66/, kwasy karboksylowe /48/ i inne. Zastosowanie ekstrakcji pojedynczej do badania ogólnej zawartości zanieczyszczeń organicznych w wodzie i ich systematycznej analizy jest utrudnione, przez brak odpowiedniego rozpuszczalnika ekstrahującego w znacznym stopniu wszystkie zanieczyszczenia, oraz trudności związane z koniecznością ekstrahowania dużych objętości wody. Trudności te są eliminowane w dużym stopniu przez zastosowanie ekstrakcji ciągłej. Działanie aparatury do ekstrakcji ciągłej oparte jest na zasadzie przeciwprądu ekstrahowanej wody i rozpuszczalnika oraz jego recyrkulacji. Rozpuszczalnik jest stale odparowywany i ekstrakcja zachodzi nie do stanu równowagi, wynikającego z prawa podziału, a z wydajnością znacznie większą, zależną głównie od czasu kontaktu rozpuszczalnika z wodą.

W literaturze opisanych jest kilka typów ekstraktów ciągłych ciecz-ciecz /67, 68^{or}/ . Kehn i Wayman /67/ zbudowali trójkomorowy ekstraktor ciągły do ekstrakcji insektycydów z wody eterem naftowym, pozwalający na osiągnięcie prawie 100% wydajności ekstrakcji. Komory ekstrakcyjne stanowiły pojedyncze, szeregowo połączone ze sobą kolby stożkowe, przez które przepływała woda, z szybkością regulowaną za pomocą skiskacza.

W komorach umieszczone były mieszadła magnetyczne w celu mieszania wody z rozpuszczalnikiem. Każda komora połączona była z chłodnicą i wyparką w postaci kolby okrągłodennej, w której zawarty był rozpuszczalnik.

Podobną aparaturę do ciągłej ekstrakcji insektycydów z wody zbudowali Sanderson i Ceresia /68/. Ekstrakcja odbywała się w dwukomorowym ekstraktone z jedną wspólną wyparką.

W opisanych wyżej typach ekstrakcji ciągłej, objętość ekstrahowanej wody nie jest w zasadzie ograniczona, i zależy tylko od czasu prowadzenia ekstrakcji i szybkości przepływu wody.

1.4.2.5. Wymiana jonowa i sorpcja /69-70/.

Wyodrębnianie z wody i zagęszczanie zanieczyszczeń organicznych za pomocą wymienniczy jonowych jest metodą efektywną w odniesieniu do niektórych grup związków, takich jak: związki humusowe /6,69,70/, aminokwasy /71/, kwasy karboksylowe /72,73/, fenole /73,74/, substancje powierzchniowo-czynne anionosaktywne /70/ lub herbicydy pochodne kwasów alkilofenoksyoctowych /74/.

Metoda polega na przepuszczeniu odpowiedniej objętości wody przez kolumnę z żywicą jonowymienną, i wyeluowaniu zanieczyszczeń organicznych roztworami soli nieorganicznych, najczęściej roztworem NaCl, z dodatkiem NaOH.

Do wyodrębnienia w.w. związków, w szczególności substancji humusowych największe zastosowanie znalazły anionity szerokoporowate, które dzięki swej porowatej strukturze, zdolne są do zatrzymywania bardzo dużej ilości substancji organicznych.

Związki organiczne zatrzymywane są przez anionity szerokoporowate nie tylko za pośrednictwem sił jonowymiennych, ale również poprzez adsorpcję fizyczną /75-77/.

Do badania substancji organicznych w wodach naturalnych znalazły zastosowanie szerokoporowate syntetyczne żywice niejonowe, takie jak Amberlit XAD2 i XAD7 /78/, oraz ostatnio Amberlit XAD-4, XAD-8 i XAD-12 /79/. Żywice te szczególnie dobrze adsorbują z roztworu wodnego związki organiczne słabo polarne, gorzej natomiast związki o budowie jonowej /78/. Desorpcję zanieczyszczeń organicznych z żywic niejonowych przeprowadza się poprzez eluowanie w warunkach dynamicznych, rozpuszczalnikami organicznymi. Zastosowanie eteru etylowego daje blisko 100% odzysk zaadsorbowanych na żywicy substancji organicznych, takich jak węglowodory aromatyczne /78/, natomiast alkohol etylowy eluuje z podobną wydajnością m.in. anilinę i fenole /78/. Zastosowanie roztworu NaOH powoduje wyeluowanie zaadsorbowanych na żywicy kwasów organicznych i związków humusowych /78/. Żywica sorpcyjna Amberlit XAD-4 została ostatnio z powodzeniem zastosowana do wyodrębnienia z wody niektórych insektycydów chloroorganicznych /79/.

1.4.2.6. Metoda adsorpcji na węglu aktywnym /40-41, 80-83/

Metoda adsorpcji na węglu aktywnym i desorpcji za pomocą rozpuszczalników jest obecnie najczęściej stosowaną metodą wyodrębniania z wody zanieczyszczeń organicznych. Metoda ta została już częściowo omówiona w p.1.3, podczas omawiania tzw. wskaźnika CCE- ekstraktu węglowo-chloroformowego.

Podstawowymi zaletami tej metody są: prostota w obsłudze, oraz możliwość zastosowania b. dużych objętości wody.

Czynnikami decydującymi o przydatności tej metody do badania substancji organicznych w wodach naturalnych są:

- stopień adsorpcji substancji organicznych na węglu aktywnym,

- chemiczny i biochemiczny rozkład substancji organicznych, w czasie trwania procesu adsorpcji,
- rozkład i utlenianie się zanieczyszczeń organicznych podczas suszenia węgla,
- stopień desorpcji substancji organicznych z węgla aktywnego za pomocą rozpuszczalników,
- zmiany chemiczne substancji organicznych podczas procesu desorpcji.

Wymienione wyżej czynniki określają wydajność odzysku substancji organicznych metodą adsorpcji na węglu aktywnym, i zostaną one szerzej omówione.

- Adsorpcja substancji organicznych z wód naturalnych nie zachodzi na węglu aktywnym nigdy ze 100% wydajnością. Szereg badań przeprowadzonych nad wielkością ekstraktu węglowo-chloroformowego /CCE/ i węglowo-alkoholowego /CAE/ wykazało, że wielkości te zależą w dużym stopniu od czasu kontaktu węgla z roztworem wodnym, od pH wody, ilość przepuszczonej wody, jej mętność, oraz rodzaje i wielkości ziaren węgla /41,80-82/.

Both, English i McDermott /80/ stwierdzili, że dla maksymalnego wydzielenia z wody substancji organicznych, niezbędny, minimalny czas kontaktu węgla z wodą powinien wynosić 5 minut. Dłuższy czas kontaktu dawał wartości CCE i CAE niewiele większe.

Przy zastosowaniu filtra węglowego wg oryginalnej metody Middletona /41/, odpowiada to szybkości przepływu wody 120 ml/min / ok. 3cm/min/. Całkowita objętość przepuszczonej wody nie powinna być większa niż 400 galonów /ok. 1960 l/.

Podobne badania przeprowadzili Greenberg, Machler i Cornelius /81/. Stosując 5 jednakowych, szeregowo połączonych kolumn węglowych, stwierdzili oni, że na 1 kolumnie zatrzymuje się od

67 do 42 % substancji organicznych wchodzących w skład CCE /w stosunku do sumarycznego CCE z 5 kolumn/, przy ilościach przefiltrowanej wody odpowiednio od 1500 do 6900 galonów. Dla ekstraktu węglowo-alkoholowego /CAE/ ilości te wahały się odpowiednio w granicach 49-29%.

Stosowano szybkość przepływu wody 0,5 galona /minutę.

Na podstawie swych badań autorzy stwierdzają, że do pewnej objętości wody /"punkt nasylenia"/ występuje proporcjonalność pomiędzy ilością zaadsorbowanych substancji organicznych a objętością wody. Po przekroczeniu "punktu nasylenia" ilość zaadsorbowanych zanieczyszczeń wzrasta wolniej od wzrostu objętości przefiltrowanej wody.

Te same badania pozwoliły stwierdzić, że przy zwiększaniu ilości przepuszczonej wody, zwiększa się stosunek CCE do CAE. Daje się to łatwo wytłumaczyć tym, że substancje o mniejszej polarności, wchodzące w skład CCE, sorbuja się na węglu aktywnym lepiej od substancji bardziej polarnych, wchodzących w skład CAE.

Duży wpływ na stopień adsorpcji substancji organicznych z wód naturalnych na węglu aktywnym ma odczyn wody. Stwierdzono, że obniżenie pH do 2-3 zwiększa znacznie ilość substancji ekstrahowanych z węgla zarówno chloroformem jak i etandem /41/. Zjawisko to można wytłumaczyć następująco: Większość substancji organicznych występujących w wodach naturalnych /związki humusowe i kwasy karboksylowe/ ma charakter słabych kwasów. Obniżenie pH do 2-3 powoduje całkowite cofnięcie dysocjacji tych związków przejście ich w postać niejonową i zmniejszenie ich rozpuszczalności w wodzie. Powoduje to następnie wzrost stopnia adsorpcji tych związków z roztworu wodnego. Utrata ładunku elektrycznego przez cząstki adsorbo-

wane powoduje zanik sił odpychania między nimi, co również korzystnie wpływa zarówno na zwiększenie pojemności sorpcyjnej węgla, jak i na szybkość adsorpcji.

Pewien wpływ na adsorpcję substancji organicznych na węglu aktywnym ma mętność wody. Rock i inni /82/ stwierdzili, że usunięcie z wody mętności powoduje wzrost odzysku substancji organicznych. Wzrost ten jest znaczny w przypadku adsorpcji przy obniżonym pH, natomiast niewielki przy naturalnym pH wody. Usunięcie mętności powodowała znacznie większy wzrost ilości ekstraktu węglowo-alkoholowego /CAE/ niż ekstraktu węglowo-chloroformowego /CCE/. Oba te spostrzeżenia świadczą o tym, że mętność wody wywiera przede wszystkim niekorzystny wpływ na adsorpcję substancji o charakterze kwasów.

Badania nad adsorpcją na węglu aktywnym niektórych najczęściej spotykanych zanieczyszczeń, takich jak fenole /83, 84/ insektycydy chloroorganiczne /85, 86/, węglowodory wielopierścieniowe /45/ wykazały, że substancje te absorbują się b.dobrze, prawie ze 100% wydajnością, w warunkach stosowanych do oznaczania CCE /41/. Inne substancje organiczne obecne w wodach naturalnych, lepiej rozpuszczalne w wodzie, np. aminokwasy /45/ adsorbują się w stopniu znacznie mniejszym.

Weber i Morris /87, 88/ badali kinetykę procesu adsorpcji na węglu aktywnym, oraz pojemności sorpcyjne węgla aktywnego odniesieniu do takich zanieczyszczeń wód jak alkilobenzenosulfoniany fenole, DDT, oraz orto- i para nitrochlorobenzen. Wyjaśniają oni szczegółowo zależność efektywności sorpcji tych składników na węglu w zależności od wielkości ziaren węgla, pH, i temperatury.

Substancje organiczne, zaadsorbowane na węglu aktywnym w czasie dalszego prowadzenia procesu filtracji, mogą ulegać

powolnemu rozkładowi na drodze chemicznej i biochemicznej. Powodem przyspieszonego rozkładu biochemicznego może być powstanie na powierzchni węgla cienkiej błonki biologicznej. W celu zapobieżenia temu proponuje się umieścić na początku warstwy węgla aktywnego ziaren srebra, traktowanych przedtem za pomocą HNO_3 /83/.

W literaturze brak jest danych dotyczących stopnia rozkładu najczęściej występujących w wodach naturalnych zanieczyszczeń organicznych, podczas ich adsorpcji na węglu aktywnym.

Obecność w wodach różnych mikroorganizmów, różna zawartość tlenu powodują, że stopień rozkładu zanieczyszczeń organicznych będzie zależny od badanej wody i trudny do ustalenia. Wiądomo np. /86/, że niektóre insektycydy fosforoorganiczne rozkładają się na węglu aktywnym w czasie 4 dniowego procesu adsorpcji prawie całkowicie /malation, metyloperation/, a dla niektórych odzysk tą metodą wynosi tylko 30%.

Po skończonym procesie adsorpcji i przed ekstrakcją rozpuszczalnikami organicznymi węgiel aktywny powinien być wysuszony. Niezbędne jest to, szczególnie przy ekstrakcji rozpuszczalnikami nie mieszającymi się z wodą np. benzenem lub chloroformem.

Woda otaczająca ziarno węgla utrudnia jego zatknięcie z rozpuszczalnikiem, utrudniając tym samym proces ekstrakcji.

W standartowej metodzie oznaczenia CCE /41/ węgiel aktywny po skończonej adsorpcji jest suszony w zamkniętej komorze, w temperaturze $40^\circ \pm 1^\circ \text{C}$, okresie 24 godzin. W czasie suszenia węgiel z jego powierzchni ulatnia się nie tylko woda, ale również zaadsorbowane substancje organiczne o stosunkowo niskiej temperaturze wrzenia, jak również substancje lotne z parą wodną.

Wielkość strat tych substancji organicznych będzie zależęć przede wszystkim od ich lotności /temperatury wrzenia/,

Po wysuszeniu węgiel aktywny jest poddawany ekstrakcji w aparacie Soxleta. Naczęściej stosowanymi rozpuszczalnikami do ekstrakcji zaadsorbowanych substancji organicznych są chloroform i etanol /41/. Po 35 godzinnej ekstrakcji chloroformem węgiel powtórnie suszono i ekstrahowano 20 godz. 96% etanolem. Wybór chloroformu jako rozpuszczalnika wynika z faktu, że większość zanieczyszczeń organicznych pochodzących ze ścieków przemysłowych jest dobrze rozpuszczalna w chloroformie, natomiast większość autphtonicznych substancji organicznych wód naturalnych rozpuszcza się w chloroformie bardzo słabo. Dalsze badania nad zastosowaniem różnych rozpuszczalników do ekstrakcji zanieczyszczeń z węgla aktywnego, oraz nad efektywnością ekstrakcji wybranych substancji organicznych pozwoliły na pewną ocenę efektywności i celowości zastosowania w.w.rozpuszczalników. Hamilton /90 / zbadał 1500 różnych rozpuszczalników, i stwierdził, że największy stopień ekstrakcji zaadsorbowanych substancji organicznych daje zastosowanie azeotropowej mieszaniny chlorku propylenu i metanolu w stosunku wagowym 47:53. Stopień desorpcji substancji organicznych z węgla aktywnego był tym większy im większa polarność zastosowanego rozpuszczalnika. Rozpuszczalniki niepolarne, takie jak eter naftowy czy heksan dawały bardzo mały odzyski zaadsorbowanych substancji. Chloroform jak wykazały badania, również nie desorbuje ze 100 % wydajnością najczęściej występujących zanieczyszczeń organicznych wód naturalnych. Fenole np. desorbują się średnio w 80%, po 35 godzinnej ekstrakcji chloroformem /83/. Stopień odzysku insektycydów chloroorganicznych wahał się w granicach od 40 % dla DDT, do 88 % dla lindanu /86/.

Również niecałkowicie desorbują się węglowodory wielopierścieniowe /45/. Substancje powierzchniowo-czynne anionoaktywne prawie w ogóle nie desorbują się chloroformem, stopień ich desorpcji wyniósł tylko od 0,12 do 0,2 % po 6 godzinach w procesie ekstrakcji /91/.

Semenow, Semenowa i Morozowa /92/ badając widma w podczerwieni ekstraktów węglowo-chloroformowych dla wód nie zanieczyszczonych zauważyli, że widma te są b.podobne do widm substancji humusowych. Na podstawie wyników swych badań autorzy doszli do wniosku, że substancje organiczne wód naturalnych pochodzenia autochtonicznego, mogą stanowić znaczną część ekstraktu węglowo-chloroformowego, w szczególności w wodach słabo zanieczyszczonych. Mimo to, substancje organiczne autochtoniczne, przechodzące do ekstraktu węglowo-chloroformowego stanowią tylko małą część tych substancji obecnych w wodzie. Pewna część jak już było wspomiane wyżej, w ogóle nie ulega adsorpcji na węglu aktywnym. Duża część substancji organicznych zaadrobowanych na węglu aktywnym nie ulega ekstrakcji chloroformem, przechodząc następnie w dużym stopniu do ekstraktu węglowo-alkoholowego. W standartowej metodzie oznaczania CCE czas ekstrakcji węgla chloroformem wynosi 35 godz./41/. Jak wykazały bowiem badania w czasie 35 godz. ekstrahuje się 90% ilości substancji ekstrahujących się chloroformem w czasie 72 godzin.

Jak więc widać ponad dwukrotne zwiększenie czasu ekstrakcji wpływa w niewielkim stopniu na wzrost ilości ekstraktu węglowo-chloroformowego. Wyniki te nie znalazły pełnego potwierdzenia w innych badaniach.

Myrick i Ryckman /93/ badając wodę rzeki Missisipi, stwierdzili, że po 35 godzinnym okresie ekstrakcji chloroformem i po

20 godz. okresie ekstrakcji etanolem, dalsza ekstrakcja węgla benzenem, i następnie acetonem powoduje wyekstrahowanie dalszej ilości substancji organicznych. Ponieważ benzen jako rozpuszczalnik mniej polarny od chloroformu jest mniej efektywny w ekstrakcji zanieczyszczeń organicznych z węgla, wyniki powyższych badań świadczą o tym, że przedłużenie czasu ekstrakcji chloroformem powinno spowodować wyraźny wzrost wartości ekstraktu węglowo-chloroformowego.

Zastosowanie do desorpcji substancji organicznych z węgla aktywnego etanolu /po 35 godzinach ekstrakcji chloroformem/ powoduje wyekstrahowanie dalszej ilości tych substancji. Ilość ta jest na ogół od kilku do kilkunastu razy większa od ilości wyekstrahowanej chloroformem /93-94/. Stosowany na ogół 20 godz. czas ekstrakcji etanolem wydaje się jednak dość krótki na wyekstrahowanie znacznej - ilości zaadsorbowanych zanieczyszczeń organicznych. Świadczą o tym wspomniane wyżej badania Myricka i Ryckmana /93/, oraz badania Robinsona i innych /94/, którzy po 20 godz. ekstrakcji 96% etanolem, wyekstrahowali jeszcze znaczne ilości substancji organicznych 1% roztworami NH_3 oraz HCl w etanolu.

Badania wykazały, że etanol wyekstrahuje z węgla w ciągu 6 godzin tylko od 20 do 28% anionoaktywnych substancji powierzchniowo-czynnych /91/.

Podczas ekstrakcji węgla aktywnego rozpuszczalnikami organicznymi, niektóre wyekstrahowane substancje organiczne, ulegać mogą w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika dalszym, niewielkim przemianom chemicznym, głównie utlenianiu i polimeryzacji.

Zjawisko to, nie było dotychczas w ogóle brane pod uwagę w badaniach nad zastosowaniem metody adsorpcji na węglu aktywnym

do wyodrębniania substancji organicznych z wody.

1.4.3. Metody rozdzielania i identyfikacji wyodrębnionych z wody substancji organicznych

1.4.3.1. Rozdział substancji przy pomocy ekstrakcji przy różnym pH

Wyodrębnione z wody substancje organiczne stanowią złożoną, mieszaninę związków chemicznych o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Rozdział takiej mieszaniny na grupy związków o zbliżonych do siebie właściwościach ułatwia w dużym stopniu ich późniejszą identyfikację. Oryginalna metoda rozdzielania opracowana i opisana przez Middletona /41/ oparta jest na ekstrakcji roztworu eterowego wyodrębnionych substancji, roztworami wodnymi o różnym pH. Ekstrakt węglowo-chloroformowy /CCE/ po odparowaniu i zważeniu, Middleton rozpuszczał w eterze etylowym, i za pomocą ekstrakcji otrzymywał następujące grupy związków chemicznych: Substancje nierozpuszczalne w eterze, zasady organiczne, słabe kwasy, mocne kwasy, związki obojętne i amfoteryczne. Schemat tego rozdzielania przedstawiony jest na rys. 1.

W schemacie tym podział na kwasy mocne i słabe jest oczywiście umowny. Kwasami mocnymi są te związki, które przejdą podczas ekstrakcji do roztworu NaHCO_3 / kwasy sulfonowe niższe kwasy karboksylowe alifatyczne i niektóre aromatyczne/, natomiast kwasami słabymi te, które dają się wyekstrahować z eterem stężonym roztworem NaOH ; należą do nich m.in. fenole. Podany wyżej schemat rozdzielania ma jeszcze inne pewne mankamenty i nieścisłości. Substancje nierozpuszczalne w eterze mogą stanowić złożoną mieszaninę zarówno kwasów, zasad jak i substancji

obojętnych, które również częściowo znajdują się w roztworze eterowym /roztwór nasycony względem nich/ i traktowaniem ich jako oddzielnej grupy związków jest niecelowe.

Podczas ekstrakcji roztworem HCl, do warstwy wodnej mogą przejść nie tylko zasady organiczne, ale także związki obojętne i kwasy organiczne, których rozpuszczalność w roztworze wodnym NaCl jest zbliżona do rozpuszczalności w eterze. Może się więc zdarzyć, że niektóre związki organiczne będą znajdowały się we wszystkich otrzymanych frakcjach, a nawet w małej ilości w roztworach wodnych pozostałych po ekstrakcji.

Badania nad zastosowaniem powyższego schematu rozdzielu do oznaczenia fenoli wykazały, że większość fenoli przechodziła do frakcji słabych kwasów z wydajnością 87-95 % /83/. 6-nitrofenol jako trochę mocniejszy kwas wykazał 82% odzysku, 4-etylofenol 80%, 2,5 - kaylen-1-ol - 78% a 2,4-kaylen-1-ol tylko 54% odzysku we frakcji słabych kwasów.

Mimo swych wielu niedoskonałości, schemat rozdzielu wyodrębnionych substancji organicznych opracowany przez Middletona był bardzo często stosowany w badaniach ekstraktów węglowo-chloroformowych różnych wód naturalnych /93-98/.

1.4.3.2. Chromatografia kolumnowa /99/

W analizie substancji organicznych wód naturalnych, chromatografia kolumnowa jest metodą stosowaną głównie do rozdzielu mieszaniny substancji organicznych na frakcje związków o zbliżonej polarności, przed końcową identyfikacją zabezpieczającą innymi metodami chromatograficznymi i spektroskopowymi. Możliwość doboru odpowiednich adsorbentów i rozpuszczalników / lub ich mieszanin/ o różnej polarności, stwarza możliwość

otrzymania dowolnej frakcji.

Chromatografia kolumnowa jako metoda wstępnego rozdzielu może być zastosowana bezpośrednio do całego ekstraktu substancji organicznych z wody, lub po ich rozdzieleniu za pomocą ekstrakcji przy różnym pH. W ten sposób rozdzielono frakcję obojętną ekstraktu węglowo-chloroformowego na kolumnie z tleny glinu/93/. Podczas eluowania kolejno izooktanem, benzenem i mieszaniną chloroform - metanol 1:1 otrzymano 3 frakcje zawierające odpowiednio: węglowodory alifatyczne, związki aromatyczne i substancje "utlenione".

1.4.3.3. Chromatografia bibułowa i cienkowarstwowa /100/133/

Chromatografia bibułowa i cienkowarstwowa są metodami służącymi do rozdzielu i identyfikacji związków organicznych. Zastosowanie obu wymienionych technik chromatograficznych do rozdzielu i analizy surowych ekstraktów substancji organicznych z wód daje na ogół wyniki negatywne. Powodem tego są zbyt niskie stężenia oznaczonych związków, oraz niekorzystny wpływ pozostałych substancji obecnych w mieszaninie. Powodują one często zmiany położenia, zniekształcenia oraz "rozmycie" plamek oznaczanych związków. Dlatego też zastosowanie chromatografii bibułowej lub cienkowarstwowej powinno być poprzedzane wydzieleniem frakcji zawierającej oznaczone składniki / za pomocą ekstrakcji lub chromatografii kolumnowej / z jak najmniejszą ilością substancji przeszkadzających.

Chromatografia cienkowarstwowa jest na ogół metodą efektywniejszą od chromatografii bibułowej /100/ i dlatego częściej jest stosowana w analizie substancji organicznych wód naturalnych. Metoda ta znalazła szerokie zastosowanie do oznaczenia w wodzie takich zanieczyszczeń jak insektycydy chloroorganiczne /101/ i

fosforoorganiczne /102/, herbicydy /103/, fenole i chlorofenole /63,64/, produkty naftowe i oleje mineralne /104/, węglowodory wielopierścieniowe /zakotwórcze//66/, detergenty niejonowe /105/, aminokwasy /106/, kwasy karboksylowe /107/, oraz wiele innych związków. Stosując chromatografię cienkowarstwową Hollata /95/ wykrył w wodzie Renu /po wyodrębnieniu metodą adsorpcji węglowej i podziale na frakcje wg Middletona/ szereg zanieczyszczeń organicznych, m.in. indol, skatol, produkty naftowe, floroglucyn

Zastosowanie chromatografii cienkowarstwowej pozwoliło wyjaśnić budowę i strukturę substancji humusowych /6/.

Jeśli, mimo zastosowania chromatografii kolumnowej, analizowana mieszanina jest zbyt skomplikowana, aby mogła być poddana identyfikacji składników, chromatografia cienkowarstwowa może być skuteczną metodą służącą do dalszego rozdzielenia mieszaniny, przed zastosowaniem chromatografii gazowej. W ten sposób chromatografia cienkowarstwowa została zastosowana do oczyszczenia ekstraktów przed oznaczeniem pestycydów metodą chromatografii gazowej /108/.

1.4.3.4. Chromatografia gazowa /109-111/, 112-113/.

Chromatografia gazowa jest metodą mającą największe zastosowanie w identyfikacji i ilościowym oznaczeniu zanieczyszczeń organicznych wód naturalnych /111/. Jest ona ze wszystkich znanych metod najbardziej czuła i najdokładniejsza. Metodą chromatografii gazowej można oznaczać w wodzie większość najczęściej występujących w wodzie zanieczyszczeń organicznych, takich jak kwasy karboksylowe /48,49/, aminy /112/, insektycydy chloroorganiczne /113,114/ i fosforoorganiczne /102/, herbicydy /115/, fenole /83,84,116/, węglowodory /117-118/, sterole /25/, substancje powodujące smak i zapach wód /18,19/, oraz wiele

innych zanieczyszczeń.

Możliwości zastosowania różnego rodzaju kolumn i wypełnień, czułych detektorów oraz programowania zmian temperatury, sprawiły, że za pomocą chromatografii gazowej można rozdzielać nawet mieszaniny b.skomplikowane, których rozdział metodą chromatografii bibułowej lub cienkowarstwowej byłby niemożliwy. Zastosowanie chromatografii gazowej wymaga jednak wcześniejszego przygotowania próbki /jest często poprzedzone chromatografią kolumnową/ która polega na wyizolowaniu z badanej próbki frakcji zawierającej oznaczone składniki i jak najmniej zanieczyszczeń przechodzących w oznaczeniu. Bezpośrednie wstrzyknięcie do kolumny całego ekstraktu z wody jest możliwe tylko wtedy, gdy oznaczone składniki znajdują się w dostatecznie dużym stężeniu, przewyższającym szułość stosowanego typu detektora.

Czynione również były próby bezpośredniego wstrzyknięcia do kolumny chromatograficznej, zateżonej przez zamrażanie próbki wody. Nie dały one jednak pozytywnych wyników, z powodu zbyt niskich stężeń badanych związków.

Chromatografia gazowa jest przede wszystkim metodą ilościowego oznaczenia substancji. Identyfikacja związków w oparciu o porównanie czasów retencji "pików" badanych substancji i wzorów, może doprowadzić do fałszywych wniosków, ze względu na możliwość występowania identycznych lub bardzo zbliżonych czasów retencji dla dwóch lub więcej związków. W wątpliwych przypadkach celowe jest dwukrotne przeprowadzenie chromatografii przy zastosowaniu dwóch różnych faz nieruchomych.

Jeszcze lepsze wyniki w identyfikacji składników daje zastosowanie chromatografii gazowej sprzężonej ze spektroskopią masową /119/. Zgodność czasów retencji oraz widm masowych

substancji badanej i wzorca, pozwala na dokonanie identyfikacji ze 100% pewnością.

Dobór faz ruchomych w chromatografii gazowej zależy od rodzaju rozdzielanych substancji. Substancje niepolarne /węglowodory, insektycydy chloroorganiczne/ najlepiej rozdzielają się przy zastosowaniu faz nieruchomych niepolarnych, takich jak SE 30, Apiezon L, lub słabo polarnych, jak FFAP /rozdział następuje głównie na zasadzie różnic w lotności substancji/. Substancje polarne, takie jak kwasy organiczne, fenole najlepiej rozdzielają się na wypełnieniach polarnych, takich jak m.in. Carbowax 20M /rozdział substancji na zasadzie różnic w polarności/.

W przypadku analizy frakcji substancji wyodrębnionych z wody, o nieznanym składzie, celowe jest zastosowanie 2-krotnej chromatografii przy wypełnieniu polarnym /Carbowax 20M/ oraz niepolarnym /Apiezon L/35/.

Możliwość otrzymania metodą chromatografii gazowej, wyraźnych i ściśle określonych "pików" czyni z tej metody jeszcze jedno narzędzie, bardzo użyteczne w badaniach wód, nawet wtedy, gdy zidentyfikowanie "pików" wchodzących w skład chromatogramu jest niemożliwe. Zmiany chromatogramów /ilość, położenie i powierzchnie "pików"/ ekstraktów próbek wody pobieranych z punktów leżących wzdłuż pewnego odcinka rzeki, względnie z tego samego punktu w pewnym okresie czasu, mogą dawać cenne wskazówki o procesach zanieczyszczenia lub samoczyszczenia się wód. Jakubowska /12/, opierając się na koncepcji Caruso /59/ wykonywała analizę chromatograficzną ekstraktów chloroformowych z wody Wisły na odcinku: ujście Przemszy - ujście Raby. Jako miarę stopnia zanieczyszczenia rzeki przyjmowała sumaryczne pole wszystkich "pików" znajdujących się na chromatogramie. Zmiany tej wiel-

kaści dość dobrze zgadły się ze zmianami takich wskaźników zanieczyszczenia wód substancjami organicznymi, jak BZT, ChZT i utlenialność.

Największym mankamentem chromatografii gazowej w zastosowaniu do analizy substancji organicznych wód naturalnych jest możliwość zastosowania jej tylko do oznaczenia substancji posiadających w temperaturze pracy kolumny /na ogół do 300°C/ pewne minimalne prężności pary nasyconej. Substancje b. mało lotne /o b. wysokiej temperaturze wrzenia/ albo nie "przejdą" przez kolumnę chromatograficzną, albo ich czas retencji będzie tak długi, że otrzymany pik będzie b. szeroki i niski, utrudniając w dużym stopniu identyfikację. Z tego powodu chromatografia gazowa jest nieefektywna do oznaczenia w wodzie takich zanieczyszczeń organicznych jak węglowodory rakotwórcze /3,4-benzopiren i inne/ i w ogóle nie jest stosowana do oznaczania anionoaktywnych substancji powierzchniowo-czynnych, wyższych kwasów karboksylowych czy substancji humusowych.

1.4.3.5. Chromatografia cieczowa /120/

Chromatografia cieczowa jest jedną z najmłodszych technik chromatograficznych, i jej stosowanie do badania zanieczyszczeń organicznych wód naturalnych datuje się od niedawna. Metoda ta jest pewną odmianą udoskonalonej chromatografii kolumnowej. Zasada wysokosprawnej chromatografii cieczowej jest następująca /120/127/. Substancje analizowane wstrzykiwane są na kolumnę o średnicy od 1 do 6 mm i wysokości od 1 do kilku metrów. Kolumna napełniona jest adsorbentem o b. dobrzym ziarnie, lub nośnikiem z naniesionym filtrem fazy ciekłej stacjonarnej. W celu zapewnienia odpowiedniej szybkości przepływu przez

kolumnę fazy ruchomej, faza ta jest tłoczona pod ciśnieniem sięgającym nawet 200 atm.

Niektóre typy chromatogramów cieczowych posiadają urządzenie do programowego mieszania różnych rozpuszczalników wchodzących w skład fazy ruchomej /technika elucji gradientowej/.

Substancje badane po wyjściu z kolumny wykrywane są za pomocą różnego typu detektorów, których działanie jest oparte najczęściej o pomiar absorpcji światła nadfioletowego, lub pomiar refrakcji molowej. Możliwość zastosowania kolumn o małej średnicy i dużej długości, podwyższonej temperatury, oraz odpowiednich faz nieruchomych i ruchomych / o zmiennym składzie/ sprawia, że rozdział substancji jest tu bez porównania lepszy, niż przy zastosowaniu klasycznej chromatografii kolumnowej, i dorównuje pod tym względem chromatografii gazowej. Możliwość stosowania detektorów o odpowiedniej konstrukcji sprawia, że i czułość analizy metodą chromatografii cieczowej jest zbliżona do czułości uzyskanej przy pomocy chromatografii gazowej. Detektor musi tu być jednak dobrany w zależności od typu rozdzielanych substancji. Nie można np. stosować detektora opartego na absorpcji promieniowania UV do analizy substancji nie absorbujących w tym zakresie. Dlatego, w przypadku analizy mieszaniny substancji nieznanego celu jest stosowanie kilkakrotnego rozdziału chromatograficznego, z zastosowaniem różnych detektorów.

Najważniejszą zaletą chromatografii cieczowej /w odróżnieniu od chromatografii gazowej/ jest możliwość jej zastosowania do oznaczania wszystkich substancji. Jedynym warunkiem jest, aby substancje te rozpuszczały się w stosowanych rozpuszczalnikach. Zastosowanie chromatografii cieczowej do badania zanieczyszczeń

organicznych wód naturalnych ograniczało się dotychczas do oznaczania substancji powierzchniowo-czynnych /121/ oraz węglowodorów wielopierścieniowych /122/. Anionoaktywne substancje powierzchniowo-czynne /alkilobenzenosulfoniany/ rozdziela się na żywicy jonowymiennej Amberlit CG-50, 40% roztworem wodnym metanolu z dodatkiem 0,5 mola/l NaCl. Do rozdzielania węglowodorów wielopierścieniowych stosuje się najczęściej chromatografię podziałową, przy użyciu jako fazy stacjonarnej oktadecylosilanu, oraz mieszaniny metanol - woda 70:30 jako fazy ruchomej /123/. Chromatografie prowadzi się w podwyższonej temperaturze.

1.4.3.6. Chromatografia żelowa /124/, 125, 126/.

Zasada chromatografii żelowej polega na filtracji roztworu rozdzielanych składników przez kolumnę wypełnioną usieciowanym dekstranem-sefadeksem. Podczas sączenia roztworu rozdzielanych składników, cząstki o małych rozmiarach wnikają w usieciowaną strukturę żelu, podczas gdy cząstki o dużych rozmiarach przechodzą przez kolumnę bez przeszkód. Substancje o większym ciężarze cząsteczkowym wędrują więc przez kolumnę szybciej, niż substancje o mniejszym ciężarze cząsteczkowym. Rodział substancji następuje tu w oparciu o malejące ciężary cząsteczkowe. Jakość rozdzielania zależy od usieciowania- stopnia pęcznienia sefadeksu, oraz od stosunku wysokości kolumny do jej średnicy; im stosunek ten wyższy, lepszy rodział. Sefadeksy G10 i G15 służą do frakcjonowania składników niskocząsteczkowych / o ciężarach cząsteczkowych nie przekraczających odpowiednio 700 i 1500/. Dla pozostałych sefadeksów: G25, G50, G75, G100 i G200, graniczne ciężary cząsteczkowe rozdzielanych substancji nie mogą przekraczać

odpowiednio: 4500, 10000, 15000.

Eluentem w chromatografii żelowej może być woda lub roztwór wodny elektrolitu.

Chromatografia żelowa znalazła duże zastosowanie do badania substancji humusowych wód naturalnych /9-11/. Na podstawie swych badań Gjessing /9/ ustalił ciężar cząsteczkowy tych związków. Chromatografia żelowa bywa b. pomocna w wyjaśnieniu natury wiązań łączących związki humusowe z kationami metali, obecnych w wodach naturalnych /żelaza i manganu//10/.

1.4.3.7. Spektroskopia w świetle widzialnym /153, 154/.

Spektroskopia w świetle widzialnym jest najdawniejszą, i najczęściej stosowaną metodą oznaczania niektórych grup zanieczyszczeń organicznych w wodach naturalnych, w szczególności fenoli /34/ i substancji powierzchniowo-czynnych /125, 126/, a także aminokwasów /71/, cukrów /126/, amin /30/126/, pochodnych pirydyny /126/ i innych związków.

Zastosowanie spektroskopii w świetle widzialnym do oznaczania substancji organicznych bezpośrednio w wodzie ograniczone jest czułością i selektywnością danej metody. Dlatego też dużo lepsze efekty daje kolorymetryczne oznaczenie substancji po wydzieleniu ich z wody, zateżeniu i usunięciu substancji przeszkadzających w oznaczeniu. Potokolorymetria jest b. często sprzężona z chromatografią bibułową i cienkowarstwową. Służy ona wtedy do ilościowych oznaczeń poszczególnych substancji bezpośrednio na chromatogramach /densytometria/ lub po wycięciu względnie zeszkrobaniu "plamek" i wyluowaniu oznaczonych substancji /100/.

1.4.3.8. Spektroskopia w podczerwieni /127/

Spektroskopia w podczerwieni jest b. użyteczną i często stosowaną metodą w badaniach substancji organicznych wód naturalnych. metoda ta oparta jest na pochłanianiu promieniowania podczerwonego przez cząsteczki zmieniające poziom energetyczny ruchu drgającego i obrotowego. Stosowana jest ona zarówno do określania jakościowego układu substancji organicznych w mieszaninie, jak i do oznaczeń ilościowych.

Wykonując widmo w podczerwieni wyodrębnionej z wody mieszaniny substancji organicznych można określić w przybliżeniu jakiego typu substancje znajdują się w tej mieszaninie. Ocena ta oparta jest na przypisaniu otrzymanych pasm absorpcji promieniowania podczerwonego odpowiednim wiązaniom i ugrupowaniom atomów /127/.

Wykaz najczęściej spotykanych pasm absorpcji wraz z odpowiadającymi im ugrupowaniami cząsteczkowymi przedstawiony jest w Tabl. 2.

badanie widma w podczerwieni całego ekstraktu substancji organicznych z wody nie daje na ogół żadnych użytecznych informacji o składzie tej mieszaniny. Powodem tego jest obecność wielu dość silnych pasm absorpcji, spowodowanych obecnością w mieszaninie autochtonicznych substancji organicznych, głównie związków humusowych. Podawane w lekturze widma w podczerwieni ekstraktów węglowo-chloroformowych /92 - 94/ są bardzo podobne do typowych widm substancji humusowych /7, 8/. Pasma absorpcji spowodowane obecnością innych substancji są albo słabe i niewyraźne co utrudnia ich identyfikację, albo pokrywają się z pasmami absorpcji substancji humusowych. Pasmami absorpcji, występującymi regularnie w widmach ekstraktów węglowo-chloroformowych oraz w widmach substancji humusowych są:

- 1710-1745 cm^{-1} - grupy $\text{C} = \text{O}$ w kwasach i złożonych estrach
- 1290 cm^{-1} i 1130 cm^{-1} - grupy $\text{C} - \text{O} - \text{C}$
- grupa pasm o różnej intensywności / na ogół słabo / w pobliżu: 1602, 1583, 1455, 1170, 1080, 1045 i 750 cm^{-1} - odpowiadające pierścieniom aromatycznym, z podstawnikami w położeniu orto-
- 2950, 2885, 2830, 1470 i 1380 cm^{-1} - odpowiadające wiązaniom C-H
- 710 i 725 cm^{-1} - grupom $-\text{CH}_2/\text{n}-$
- szerokie i silne pasma 3600-3200 cm^{-1} odpowiadające grupom hydroksylowym kwasów i fenoli.

Na rys. 2 przedstawiono widmo w podczerwieni ekstraktu węglowo-chloroformowego substancji organicznych z wody rzeki Missouri /109/, oraz typowe widmo fulwokwasów /8/.

Więcej informacji o składzie substancji organicznych wód naturalnych można uzyskać badając widma w podczerwieni poszczególnych frakcji, otrzymanych przy pomocy ekstrakcji przy różnym pH lub otrzymanych za pomocą chromatografii kolumnowej. Ponieważ więcej informacji o składzie zanieczyszczeń organicznych pochodzących ze ścieków może dać badanie widm w podczerwieni substancji wyekstrahowanych bezpośrednio z wody rozpuszczalnikami słabo polarnymi, np CCl_4 . Voegelé i Vanesche /128/ badając widma ekstraktów eterochloroformowych silnie zanieczyszczonych wód stwierdzili, że głównymi zanieczyszczeniami były oleje i produkty naftowe. Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do oznaczeń ilościowych opiera się, podobnie jak w spektroskopii w świetle widzialnym, na pomiarze absorpcji promieniowania przy określonej długości fali. Do pomiaru absorpcji wybiera się charakterystyczną dla oznaczonego związku długość fali, przy której występuje silna absorpcja.

Największe zastosowanie znalazła spektroskopia w podczerwieni do oznaczania w wodzie olejów mineralnych i produktów naftowych. Istnieje wiele modyfikacji tej metody [61, 62, 129], lecz wszystkie opierają się na ekstrakcji próbki wody za pomocą CCl_4 , i pomiarze sumy absorpcji przy trzech długościach fali: 2958 cm^{-1} , 2848 cm^{-1} , 2823 cm^{-1} / wszystkie pasma spowodowane absorpcją wiązania C-H /. Metoda ta, podobnie jak metoda wagowa, polegająca na ekstrakcji suchej pozostałości eterem naftowym [34] na tę wadę, że oznaczane są nie tylko oleje mineralne i produkty naftowe, ale wszystkie związki ekstrahowane CCl_4 . W porównieniu z metodą wagową jest ona jednak bardziej czuła /można oznaczać stężenia $0,1 \text{ mg/l}$ / i dokładniejsza, gdyż uwzględnia również substancje lotne.

Spektroskopia w podczerwieni jest też stosowana do oznaczania w wodzie małych zawartości anionoaktywnych substancji powierzchniowo- czynnych /alkilobenzenosulfonianów/ [130-133]. W tym celu badaną próbkę wody przepuszcza się przez filtr węglowy, i zaadsorbowane alkilobenzenosulfoniany desorbuje się roztworem: metanol- benzen = MH_3 - 50 + 50 + 1. Po usunięciu przeszkadzających substancji, do odparowanego ekstraktu dodaje się roztworu buforu fosforanowego, następnie aminy alifatycznej /n-heptyloaminy n-oktyloaminy lub 3-metyloheptyloaminy/ i powstaje kompleks ekstrahuje CCl_4 . Po odparowaniu CCl_4 i aminy mierzą się absorpcje przy 1642 cm^{-1} /podstawnik przy pierścieniu aromatycznym/ i 1010 cm^{-1} /grupa sulfonowa/. Metodą tą można również oznaczać obok siebie liniowe alkilosulfoniany i alkilobenzenosulfoniany [133],

Sinard i inni [134] proponują zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do oznaczania w wodzie fenoli. Metoda oparta jest

na bromowaniu w wodzie fenoli, ekstrakcji powstałych bromofenol za pomocą CCl_4 i pomiarze absorpcji przy 3520 cm^{-1} . Metoda ta jest b. czuła $/0,01 \mu\text{g/l}/$ i dokładniejsza od metody kolorymetrycznej z 4-aminoantypiryną.

1.4.3.9. Spektroskopia w nadfiolecie $/127,135/$.

Zastosowanie spektroskopii w nadfiolecie do badania substancji organicznych w wodach naturalnych jest niewielkie, i stanowi zazwyczaj uzupełnienie do innych metod spektroskopowych. Promieniowanie nadfioletowe absorbowane jest przez związki zawierające tzw. "labilne" elektrony, zdolne do zmiany swego stanu energetycznego; elektrony te występują najczęściej w wiązaniach nienasyconych. Typowymi grupami absorbującymi w nadfiolecie są: nitrowa przy $366 \text{ m}\mu$, dwuferylowa - $310 \text{ m}\mu$, azowa- $350 \text{ m}\mu$, fenyłowa- $265 \text{ m}\mu$, merkaptanowa- $228 \text{ m}\mu$.

Substancje organiczne autochtoniczne wód naturalnych wykazują silną absorpcję promieniowania UV w okolicy $220 \text{ m}\mu$; absorpcja ta zmniejsza się do $245 \text{ m}\mu$ i przy większych długościach fali ustala się $/135/$. Obecność pasm absorpcji powyżej $220 \text{ m}\mu$ świadczy o zanieczyszczeniu wody substancjami organicznymi pochodzącymi ze ścieków, a położenie pasm absorpcji może dostarczyć pewnych wskazówek o rodzaju występujących zanieczyszczeń.

1.4.3.10. Inne metody spektroskopowe

Innymi metodami spektroskopowymi, mającymi zastosowanie w badaniach zanieczyszczeń organicznych wód naturalnych są: magnetyczny rezonans jądrowy $/NMR/$ i spektroskopia masowa $/MS/$

oraz fluorymetria. Stosuje się je zazwyczaj jako metody uzupełniające spektroskopię w podczerwieni. Pierwsza z nich /NMR/ podobnie jak spektroskopia w podczerwieni dostarcza uzupełniających danych o ugrupowaniach cząsteczkowych występujących w związkach organicznych. Mniejsze zastosowanie tej metody spowodowane jest głównie dużą ilością substancji, niezbędną do wykonania widma /40 mg a w nowych typach spektrometrów 8 mg substancji /127/. Druga z wymienionych metod /spektroskopia masowa/ jest bardzo użyteczna w identyfikacji substancji /127/. Identyfikacja oparta jest na określeniu ciężaru cząsteczkowego związków, oraz na interpretacji tzw. obrazu fragmentacji cząsteczek. Niezbędnym warunkiem do tego jest jednak badanie widm masowych, pojedynczych czystych związków chemicznych. Z tego powodu spektroskopia masowa bywa często stosowana w sprzężeniu z chromatografią gazową.

Fluorymetria jest metodą często stosowaną do identyfikacji węglowodorów wielopiersścieniowych /rakotwórczych/, najczęściej w połączeniu z chromatografią cienkowarstwową /29/.

Obiecującą metodą zastosowaną ostatnio do badania zanieczyszczeń wód naturalnych wydaje się być spektroskopia Ramanowska /136/.

Metoda ta została zastosowana do oceny zanieczyszczeń wód olejami

1.4.4. Ogólna ocena metod badania substancji organicznych wód naturalnych.

Wybór najważniejszej metody wyodrębniania substancji organicznych z wód naturalnych jest w chwili obecnej zadaniem dość trudnym. Brak jest przede wszystkim pełnych porównawczych badań nad efektywnością różnych metod wyodrębniania i zagęszczania

nia, w szczególności metodami: wymrażania, ekstrakcji ciągłej, adsorpcji na węglu aktywnym i ekstrakcji rozpuszczalnikami, oraz adsorpcji na sorbentach syntetycznych.

Metoda wymrażania wydawała się być najefektywniejszą z metod, gdyż zgodnie z wynikami badań Bakera /52-55/ pozwalała na duży stopień odzysku, mało zależny od natury substancji, oraz nie powodowała zmian chemicznych wyodrębnianych substancji.

Badania Sikorowskiej i Kolus /57/ nad wyodrębnieniem zanio-
czyszczeń organicznych z wody wiślanej metodą wymrażania po-
zwoliły na wyciągnięcie nieco mniej optymistycznych wniosków.
Autorzy na podstawie swych badań stwierdzają, że metoda ta jest
dość ^{odzysku} trudna i pracochłonna, a stopień (substancji organicznych
nie jest zbyt wysoki. Dodatkową trudność stanowi wyekstraho-
wanie wszystkich substancji organicznych z zateżonej próbki
wody.

Metoda adsorpcji na węglu aktywnym ma tę przewagę nad metodą
wymrażania i ekstrakcji ciągłej, że jest stosunkowo prosta
w obsłudze i pozwala na stosowanie dużo większych ilości wody.
Biodegradacja substancji organicznych w czasie procesu adsorpcji
może być wyeliminowana przez zastosowanie środków bakteriobój-
czych /np. srebro /83//. Przemiany chemiczne badanych substancji
zarówno w czasie adsorpcji jak i desorpcji są niemożliwe do
usunięcia i trudne do ustalenia. Stopień odzysku badanych sub-
stancji wydaje się być nieco niższy od stopnia odzysku metodą
wymrażania. Wapomiane wyżej zalety metody adsorpcji na węglu
aktywnym tj. prostota w obsłudze oraz możliwość otrzymania dużej
ilości substancji organicznych, które mogą być poddane dalszym
badaniom sprawiły, że metoda ta była najczęściej stosowana w

badaniu zanieczyszczeń organicznych różnych wód naturalnych. Metoda ekstrakcji ciągłej wydaje się być nieco mniej efektywna od omówionych wyżej obu metod. Stosowanie rozpuszczalników słabo polarnych nie zapewnia dobrego stopnia odzysku wszystkich substancji, natomiast zastosowanie rozpuszczalników polarnych np. butanolu jest dość kłopotliwe /wysoka temperatura wrzenia, rozpuszczalność soli nieorganicznych i wody w rozpuszczalniku/. Metoda ta nie jest również wolna od rozkładu i innych przemian chemicznych badanych składników.

Bardzo interesujące do wyodrębnienia substancji organicznych z wód wydaje się być zastosowanie syntetycznych sorbentów - szerokoporowatych anionitów i sorbentów niejonowych. Badania porównawcze nad zastosowaniem szerokoporowatych anionitów Aamit 259 N i Wofatyt ES oraz węgla aktywnego Carbopol 24 do usuwania substancji organicznych z wód wykazały, dużo większą przydatność sorbentów syntetycznych /137/. Badania te nie są jednak w pełni miarodajne, gdyż węgiel aktywny stosowany był w postaci ziaren o dość dużych wymiarach /4-8 mm/, a jednym kryterium efektywności usuwania substancji organicznych było obniżenie utlenialności wody.

Brak jest w literaturze danych dotyczących odzysku za pomocą w.w. anionitów substancji o budowie niejąkowej, takich jak insektycydy, odczynniki, węglowodory aromatyczne i inne.

Badania nad sorbentami niejonowymi dały bardzo obiecujące wyniki, jednak badania te nie są pełne i trudno na ich podstawie w sposób pełny ocenić ich efektywność.

Najefektywniejszą metodą identyfikacji wyodrębnionych z wody substancji organicznych /po ew. rozdzieleniu na frakcje omówionymi

wyżej metodami/ wydaje się być chromatografia gazowa w sprzężeniu ze spektroskopią masową. Zastosowanie tej metody identyfikacji pozwoliło na wykrycie w wodach naturalnych i analizę ilościową wielu, związków organicznych, w stężeniu poniżej $0,1 \mu\text{g/l}$ /78/ 96, 97, 138/. Wysoka cena takiego zestawu uniemożliwia jego szerokie zastosowanie. Chromatografia cienkowarstwowa jako metoda rozdzielenia i identyfikacji zanieczyszczeń nie może być tu metodą efektywną z uwagi na konieczność posiadania wzorców badanych zanieczyszczeń, dużej ilości czasu oraz pracochłonność oznaczania.

2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest opracowanie metody wyodrębnienia i oznaczania związków organicznych zanieczyszczających wody naturalne, na podstawie opisanej we wstępie adsorpcji na węglu aktywnym.

Przyjęty program badań można przedstawić następująco:

- 1. Badania nad efektywnością wyodrębniania zanieczyszczeń organicznych z wód naturalnych za pomocą krajowych węgli aktywnych,
 - a/ badania nad stopniem adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na węglu aktywnym w zależności od prędkości przepływu wody, ilości zaadsorbowanych na węglu zanieczyszczeń oraz ich stężenia w wodzie,
 - b/ Badania nad stopniem desorpcji zaadsorbowanych zanieczyszczeń, w zależności od stosowanego rozpuszczalnika i czasu ekstrakcji,
- 2. Badania nad frakcjonowaniem wyodrębnionych z wody zanieczyszczeń organicznych za pomocą ekstrakcji przy różnym pH- badania nad efektywnością i optymalnymi warunkami ich frakcjonowania.
- 3. Badania nad znalezieniem optymalnych warunków rozdzielenia frakcji otrzymanych w p.2, za pomocą chromatografii kolumnowej.
- 4. Badania nad zastosowaniem chromatografii cienkowarstwowej i gazowej do identyfikacji zanieczyszczeń organicznych /po ich uprzednim rozdzieleniu na frakcje/.

Badania wyżej wymienione będą prowadzone z wodą wiślaną,

pobraną z Wodociągu Praskiego /woda wiślana po filtrach popieszonych/. Następnie badania powyższe prowadzone będą z wodą Wiślaną z dodatkiem związków organicznych, stanowiących najczęstsze zanieczyszczenia wód naturalnych, takich jak - węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe, insektycydy chloroorganiczne, fenole, substancje powierzchniowo-czynne anionoaktywne, chinolinę i indol.

Oppócz węgli aktywnych, zbadana będzie efektywność wyodrębnienia z wody zanieczyszczeń organicznych za pomocą anionitów szerokoporowatych.

Przyjęty i przedstawiony wyżej program badań wynikał z następujących faktów:

- Przyjęta do wyodrębniania zanieczyszczeń organicznych z wód metoda adsorpcji na węglu aktywnym wydawała się metodą stosunkowo najprostszą, dająca duże ilości wyodrębnionych składników-zanieczyszczeń, które mogą być następnie przedmiotem dalszych badań jakościowych i ilościowych. Z tego powodu metoda ta mogłaby być na szerszą skalę stosowana w Polsce, w rutynowych badaniach zanieczyszczeń organicznych wód naturalnych.
- Metoda adsorpcji na węglu aktywnym, mimo iż była przedmiotem bardzo szerokich badań teoretycznych, posiada jednak wiele zagadnień dotychczas niezbadanych, lub zbadanych w stopniu niepełnym. Zagadnieniami tymi są zależność efektywności adsorpcji na węglu aktywnym zanieczyszczeń organicznych od zaadsorbowanej ich ilości, zależność stopnia adsorpcji niektórych zanieczyszczeń od szybkości przepływu wody, zależność efektywności desorpcji niektórych zanieczyszczeń organicznych z węgla aktywnego od czasu.

- Brak jest w ogóle badań dotyczących efektywności wyodrębniania z wody zanieczyszczeń organicznych za pomocą krajowych węgli aktywnych.
- Brak jest podanego w literaturze optymalnego schematu postępowania analitycznego z wyodrębnionymi z wody substancjami organicznymi. W większości prac, wyodrębnione substancje były rozdzielane na klasy związków za pomocą ekstrakcji przy różnym pH, i następnie za pomocą chromatografii kolumnowej na Al_2O_3 . Autorzy nie podają jednak dokładnych warunków pracy chromatografii kolumnowej.
- Przyjęty i przedstawiony wyżej program badań daje możliwość określenia składu jakościowego i ilościowego substancji organicznych zawartych w wodzie wiślanej, stanowiącej źródło zaopatrzenia ludności miasta Warszawy.

Po opracowaniu metody wyodrębniania i oznaczania substancji organicznych zawartych w wodach naturalnych, metoda ta zostanie zastosowana do oznaczania substancji organicznych w wodzie wiślanej, pobranej na terenie Wodociągu Centralnego/ woda surowa po osadniku w filtrze pośpiesznym/.

3. Część doświadczalna

3.1. Badania wstępne

Celem badań wstępnych było scharakteryzowanie ogólnego składu jakościowego i ilościowego substancji organicznych zawartych w wodzie wiślanej, pobranej na terenie Wodociągu Praskiego w W-wie. Cel powyższy wynikał z przyjętego programu badań; program badań przewidywał m.in. ocenę metody adsorpcji na węglu aktywnym do wyodrębnienia z wody substancji organicznych, a badania te przeprowadzone były na przykładzie wody wiślanej. Wynik wstępnych badań mogły być podstawą do oceny efektywności tej metody.

Ocenę ogólnej zawartości substancji organicznych w wodzie wiślanej dokonano po wyodrębnieniu ich z wody metodą odparowania i ekstrakcji suchej pozostałości oraz metodą adsorpcji na szeroko porowatym silnie zasadowym anionicie Asmit 259 H.

3.1.1. Metodyka badań

Wyodrębnienie substancji organicznych z wody za pomocą odparowania i ekstrakcji suchej pozostałości przeprowadzono w następujący sposób: 50 l wody odparowano do sucha na łożni wodnej. Suchą pozostałość ekstrahowano alkoholem izobutylovym w ilości: 1 x 100 ml i 3 x 50 ml alkoholu izobutylowego. Ekstrakt izobutanolowy osuszono bezw. Na_2SO_4 i zstężono pod zmniejszonym ciśnieniem /ok. 20 mm Hg/ do obj. 50 ml. Wytrącony osad soli nieorganicznych oddzielono od pozostałego roztworu izobutanolowego i prze-myto małą ilością izobutanolu, który dołączono do pozostałego roztworu substancji organicznych. Następnie roztwór izo-

butanolowy odperowano do sucha w strumieniu zimnego powietrza. Powstały osad zważono i z części oznaczono zawartość substancji mineralnych przez wyprażenie w tyglu platynowym w czasie 2 godz. w temp. 800°C . Dla pozostałej części osadu wykonano widmo w podczerwieni w KBr, za pomocą aparatu URlo f-my Carl-Zeiss Jena oraz widmo w nadfiolecie w części widzialnej za pomocą aparatu Unisem SP.

Wyodrębnianie substancji organicznych z wody wiślanej za pomocą anionitu Asmit 259N przeprowadzono w następujący sposób: Przez kolumnę o średnicy $\phi 5,8\text{cm}$, wypełnioną warstwą jonitu o wysokości $h = 45,5\text{ cm}$ filtrowano wodę ze średnią prędkością objętościową $V = 48\text{ ml/min}$ /objętość warstwy jonitu $V = 1,2\text{ l}$, czas kontaktu wody ze złożem $t = 25\text{ min}$ prędkość liniowa przepływu wody $u = 6,6\text{ m/godz.}$ Wodę filtrowano w okresie 10.I - 1.II.1972 r; ogólna ilość przefiltrowanej wody wynosiła 1518 l. W czasie badań oznaczono codziennie w wodzie surowej i przefiltrowanej barwę i utlenialność.

Desorpcję związków organicznych przeprowadzano roztworem NaCl/NaOH 10%/2%, zgodnie z zaleceniami dotyczącymi regeneracji anionitu /13p/. Zbierano 100 ml objętości eluatu; ogółem zebrano 7,2 l eluatu. Do każdej 100 ml objętości eluatu mierzono absorpcję promieniowania przy długości fali 420 nm za pomocą fotokolorymetru "Spekol" firmy Carl-Zeiss Jena. Ostatnie 2,2 l eluatu odrzucono /ponieważ było b.słabo zabarwione i zawierało znikomą ilość substancji organicznych/, natomiast pozostałe 5,0 l eluatu zakwaszono za pomocą HCl do $\text{pH} = 1$ i pozostawiono do następnego dnia.

Wytrącony w środowisku kwaśnym osad oddzielono od pozostałego

roztworu i dodano 100 ml C_2H_5OH . Alkoholowy roztwór kwasów hymatomelanowych oddzielono od pozostałego osadu kwasów humusowych i odparowano do sucha. Otrzymane frakcje kwasów humusowych i hymatomelanowych zważono, i zbadano ich widma w podczerwieni, w warunkach podanych wyżej.

Część wodnego roztworu substancji organicznych, po oddzieleniu kwasów humusowych i hymatomelanowych poddano ekstrakcji eterem etylowym. Ekstrakcję prowadzono przez wysuszanie w rozdzielaczu 1,5 l próbki roztworu wodnego eterem etylowym w ilościach 1x150 ml i 3 x 75 ml. Drugą 1,5 l próbkę roztworu wodnego wyodrębnionych substancji organicznych ekstrahowano analogicznie chloroformem. Pozostały po ekstrakcji eterem etylowym roztwór ekstrahowano dalej n-butanolem w ilości 1x100 ml i 5x50 ml butanolu.

Otrzymane wyżej ekstrakty osuszano nad bezw. Na_2SO_4 , rozpuszczalniki odparowano a otrzymane frakcje brązowych substancji organicznych oznaczono wagowo i wykonano widma w podczerwieni i nadfiolecie.

Pozostały po ekstrakcji butanolem wodny roztwór substancji organicznych zobojętniano $NaHCO_3$, odparowano do sucha i suchą pozostałość ekstrahowano n- butanolem w ilościach 1x100 ml i 2x50 ml. Roztwór butanolowy odparowano do sucha, pozostały osad zważono i wykonano widma w podczerwieni i nadfiolecie.

W ekstraktach butanolowych oznaczono dodatkowo zawartość soli nieorganicznych /NaCl/.

3.1.2. Otrzymane wyniki i wnioski

Substancje organiczne otrzymane w wyniku ekstrakcji alkoholem izobutylovym suchej pozostałości z 50 l wody wiślanej miały barwę żółto-brunatną, słaby zapach i bezpost-

ciowy wygląd. Ogółem otrzymano 227,0 mg osadu, w którym zawartość substancji mineralnych wynosiła 17,6 mg tj. 7,8%. Zatem stężenie substancji organicznych wyekstrahowanych z suchej pozostałości wody wiślanej wynosiło ok. 4,2 mg/l.

Substancje organiczne zawarte w wodzie wiślanej i zadsorbowane na żywicy jonowymiennej Asmit 259N, podczas elucji roztworem NaCl /NaOH 10%/2% przechodziły do tego roztworu zabarwiając go na kolor żółto-brunatny. Zależność natężenia barwy otrzymanych frakcji od objętości roztworu NaCl/NaOH przedstawiona jest na rys. 3. Z zależności tej widać, że zastosowanie objętości roztworu eluującego 4-krotnie większej od objętości złoża jonitu powoduje wydzielanie prawie wszystkich, możliwych do wydzielania barwnych substancji organicznych.

Po zakwaszeniu eluatu i rozdzieleniu wytrąconych substancji na kwasy humusowe i hymatomelanowe, otrzymane ich ilości wynosiły odpowiednio: 108,0 i 73,5 mg. Odpowiada to następującym stężeniom tych związków w wodzie surowej:

kwasy humusowe - 0,072 mg/l

kwasy hymatomelanowe - 0,049 mg/l

Ekstrakcje: chloroformem, eterem etylowym, butanolem / po ekstrakcji eterem/ oraz ekstrakcja butanolem suchej pozostałości dały następujące wyniki:

- substancje ekstrahowane chloroformem - 25,2 mg - odpowiada to stężeniu tych substancji w wodzie surowej - 0,056 mg/l.
- substancje ekstrahowalne eterem etylowym - 195,7 mg - odpowiada to stężeniu - 0,435 mg/l.
- substancje wyekstrahowane butanolem - 551 mg - po uwzględnieniu 8,5 % substancji mineralnych odpowiada stężeniu 1,120 mg/l.
- substancje wyekstrahowane butanolem z suchej pozostałości -

- 477 mg- po uwzględnieniu 9,6% substancji mineralnych odpowiada stężeniu 1.062 mg/l.

Całkowite stężenie substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej za pomocą adsorpcji na szerokoporowatym anionicie Asmit 259N i desorpcji roztworem NaCl/NaOH 10%/2% wynosi więc: 2.738 mg/l/.

Z wykresu na rys. 4 przedstawiającego zmiany utlenialności i barwy wody przed filtrem i po filtrze Asmitowym wynika, że na żywnicy jonowymiennej uległo adsorpcji ok. 60-65% substancji organicznych obecnych w wodzie wiślanej. Uwzględniając ten fakt, oraz wyniki poprzednich badań /metoda odparowania/ można ocenić, że zawartość substancji organicznych w wodzie wiślanej, pobranej na terenie Wodociągu Frankiego w W-wie wynosiła w badanym okresie 4,2 do 4,5 mg/l.

Substancje organiczne z wody wiślanej, zawarte we wszystkich frakcjach były barwne; barwa ich zmieniała się od jaśnie-brązowej, dla substancji ekstrahowalnych chloroformem i eterem etylowym, poprzez brązową dla ekstraktów butanowych i ciemno-brązowe ^{dla} kwasów humusowych, do czarno-brunatnej dla kwasów humusowych. Barwa roztworów wodnych tych związków była zależna od pH roztworu; im wyższe pH tym barwa mocniejsza.

Widma w podczarwieni wyodrębnionych frakcji substancji organicznych przedstawione są na rys.5 a występujące w nich pasma absorpcji zestawione są w Tabel.3. Widma wszystkich frakcji są do siebie zbliżone i b. podobne do opisanych w literaturze widm kwasów fulwowych /5, 8/. Ugrupowaniami cząsteczkowymi, powtarzającymi się regularnie w widmach badanych frakcji są: grupa karboksylowa -COOH /3200-3600 cm^{-1} / w zasolejowanych cząsteczkach kwasów, grupa karbonylowa -C=O /1720 cm^{-1} /,

Grupa eterowa C-O-C, estrowa. C-O⁰ oraz pierścienie aromatyczne /absorpcja ok. 1600 cm⁻¹ i poniżej 900 cm⁻¹/. Charakter aromaty-
czny zaznaczony jest bardziej w widmach frakcji posiadających
bardziej intensywną barwę. Występujące pasma absorpcji są na
ogół szerokie i nakładają się na siebie, co świadczy o złożonym
składzie chemicznym badanych frakcji.

Widno w podczerwieni kwasów humusowych /rys.5/ różni się znacznie
od widna pozostałych frakcji i od widna tych związków podanych w
literaturze /9/. Ilość obecnych pasm absorpcji jest tu mniejsza
i są one słabsze. Ogólny charakter widna /brak silnych pasm
absorpcji/ świadczy o b. wysokim ciężarze cząsteczkowym tych
związków oraz o możliwości występowania połączeń kompleksowych
kwasów humusowych z metalami obecnymi w wodzie.

Widna UV wyodrębnionych substancji, przedstawione narys.6,
wykazują tylko jedno silne pasmo absorpcji, przy długości fali
ok. 220 nm; są one identyczne z opisanymi w literaturze /135/
widnami naturalnymi substancji organicznych, wyodrębnionych z
wód nie zanieczyszczonych.

3.2. Badania nad wyodrębnieniem substancji organicznych z wód
naturalnych za pomocą anionitów szerokoporowatych.

3.2.1. Metodyka badań

W badaniach nad efektywnością wyodrębniania substancji
organicznych z wód naturalnych zastosowano słabo zasadowy szero-
koporowaty anionit Amberlit IR 93 oraz silnie zasadowe anionity:
Ammit 259N, Asmit 229N, Wofatyt IA60, Zerolit FF530 oraz Varior
AT 400. Badania przeprowadzono na terenie budowy Wodociągu
Północnego w Bębna, z zastosowaniem wody z Jeziora Żegrzyńskiego,
w której stężenie związków humusowych jest znacznie wyższe niż w

wodzie wiślanej. Badania powyższe przeprowadzono w następujący sposób: przez warstwę jonitu o wysokości $h = 25,2$, zawartej w kolumnie o średnicy $\phi = 4,2$ cm /objętość złoża $V = 350$ ml/ filtrowano wodę z szybkością objętościową $v = 15$ ml/min /szybkość liniowa $v = 2,56$ m/godz. czas kontaktu wody ze złożem $t = 23$ min/. Wodę filtrowano jednocześnie przez równoległe 3 filtry zawierające różne anionity. W dniach 25.I - 9.II.1973 do badań zastosowano Wafatył KA60, Asmit 259N i Zerolit FF530, a w dniach 1.IV - 12.IV.1973 Asmit 259 N, Asmit 229N i Amberlit IR93. W dniach 5.VI-19.VI.1973 przeprowadzono badania z zastosowaniem anionitów Asmit 229N i Varian AT 400 w nieco innych warunkach. Przez jeden filtr wypełniony Varionem AT400 filtrowano wodę z prędkością $v = 15$ ml/min, a przez 2 następne wypełnione Varionem AT400 i Asmitem 229N z prędkością $v = 50$ m/min /czas kontaktu wody ze złożem $t = 7$ min/.

W trakcie badań oznaczano codziennie barwę i utlenialność wody surowej i przefiltrowanej.

Po skończonym procesie filtracji warstwę jonitu wyjmowano z kolumny, mieszano, suszono 2 dni w temperaturze pokojowej i poddawano procesowi desorpcji.

Desorpcję prowadzono eluując rozpuszczalnikami kolejne 25 cm^3 porcje jonitu, zawartego w biurecie, stosując szybkość przepływu rozpuszczalnika 1 ml/min. Stosowano następujące rozpuszczalniki: NaCl/NaOH 10%/2%, NaCl/NaOH 5%/2%, NaCl/NaOH 10%/1%, NaCl 10 %, NaCl 5%, NH_4Cl 5%, HCl 5%, roztwór NaCl/NaOH 10%/2% + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ w stosunku obj. 1+1 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96 %. Zbierano 5 ml frakcje eluatu i oznaczano w nich zawartość substancji organicznych mierząc absorpcję promieniowania przy 420 nm , za pomocą fotokolorymetru Spekol firmy Carl-Zeiss Jena.

Ponieważ Varian AT 400 okazał się najefektywniejszym do wyodrębniania z wód naturalnych substancji humusowych, zbadano jego przydatność do wyodrębniania z wód niektórych substancji organicznych występujących w wodach pochodzących ze ścieków przemysłowych. W tym celu przez warstwę jonitu o obj. 100 ml, umieszczoną w kolumnie szklanej o średnicy $\phi = 2,2$ cm / wysokość warstwy jonitu $h = 25$ cm/przefiltrowano z szybkością $v = 20$ ml/min 10 l roztworu wodnego następujące substancje: fenol, tetrapopylenobenzenosulfonian sodowy o stężeniu 0,5 mg/l, oraz DDT, naftalen i heksadekan o stężeniu 0,1 mg/l. Po skończonej adsorpcji w wycieku oznaczono fenol metodą z 4-aminooantypiryną /125/, FBS metodą z błękitem metylowym /125/. DDT, naftalen i heksadekan oznaczono za pomocą chromatografii gazowej, po ekstrakcji 1,5 l próbki wycieku eterem naftowym /2x150 ml eteru naftowego/.

Analizę wykonano za pomocą chromatografu f-my Varian, w następujących warunkach = kolumna SE30, długość $l = 1$ m, średnica $\phi = 3$ mm, szybkość przepływu azotu 20 ml/min, detektor płomieniowy- jonizacyjny, temperatura pracy kolumny programowana 140-260°C z szybkością 10°C/min. Zadsorbowane substancje eluowano za pomocą 5 l roztworu NaCl/NaOH 10%/2%. W zebrnym eluacie oznaczono badane składniki metodami podanymi wyżej.

2.2. Otrzymane wyniki i wnioski

Przebieg zmian barwy i utlenialności wody z Jeziora Zegrzyńskiego - surowej i przefiltrowanej przez złoża anionitów szerokoporowatych przedstawiony jest na wykresach rys. 7-9. Z rys.7 wynika, że z trzech zastosowanych, silnie zasadowych anionitów szerokoporowatych - Wofatyt EA60, Asmit 259 N i Zerolit PF530, najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi odznacza się Asmit 259N, a Zerolit

wanie najsłabszymi Zerolit FF530. W zastosowanych warunkach pracy /czas kontaktu wody ze złożem $t = 23$ min, oraz stosunek objętości przefiltrowanej wody do objętości złoża - 860 / Asmit 259 N zaadsorbował ok. 65 % substancji organicznych biorąc za podstawę zmniejszenie się barwy i użenialności wody z Wolfatyt BA60 ok. 78-80 % tych substancji. Z wykresu przedstawionego na rys. 8 wynika, że szerokoporowaty anionit Asmit N²²⁹ ma nieco lepsze właściwości adsorpcyjne od Asmitu 259N i adsorbuje ok. 90% substancji organicznych. Słabo zasadowy, szerokoporowaty anionit Amberlit IR93 odznacza się dużo słabszymi właściwościami adsorpcyjnymi; ilość zaadsorbowanych substancji organicznych wynosiła tu tylko ok. 75-80%.

Najlepszymi właściwościami adsorpcyjnymi wśród badanych anionitów, w stosunku do zanieczyszczeń organicznych zawartych w wodzie, Jeziora Zegrzyńskiego odznaczał się Varion AI400. Jak widać z wykresu przedstawionego na rys. 9, zaadsorbował on ponad 90% substancji organicznych.

Pewien wpływ na adsorpcję substancji humusowych na szerokoporowatych anionitach ma prędkość przepływu wody przez warstwę jonitu / czas kontaktu wody ze złożem/. Jak widać z rys. 9 zwiększenie szybkości przepływu wody z 15 do 50 ml/min /czas kontaktu zmniejszył się z 23 do 7 min/ spowodowało, że ilość substancji humusowych zaadsorbowanych na anionicie Varion AI400 zmniejszyła się z ponad 90% do ok 80 %.

Z porównania wykresów przedstawionych na rys. 8 i 4 można zauważyć że stopień adsorpcji substancji humusowych na szerokoporowatych anionitach silnie zasadowych jest większy w przypadku wód o większej ich zawartości. Badania nad adsorpcją substancji orga-

nicznych na anionicie Asmit 259N, przeprowadzone z zastosowaniem wody wiślanej / na terenie Wodociągu Praskiego/, oraz wody z Jeziora Zegrzyńskiego wykazały, że prawie dwukrotny wzrost zawartości substancji organicznych /w wodzie wiślanej utlenialność od 6,0 do 6,7 w wodzie Jeziora Zegrzyńskiego od 9,2 do 10,5/ spowodował wzrost ich stopnia adsorpcji od ok. 70% do ok. 85%.

Wykresy na rys. 10, 11 przedstawiają krzywe elucji badanych anionitów roztworami: $\text{NaCl} + \text{NaOH}$, NaCl , NH_4Cl , HCl oraz $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Dla wszystkich badanych anionitów krzywe te są do siebie b. podobne.

Najlepsza desorpcja substancji organicznych zachodzi roztworem NaCl/NaOH 10%/2% a efektywność desorpcji maleje w szeregu:

NaCl/NaOH 10%/2% NaCl/NaOH 10%/1% NaCl 10% NaCl/NaOH 5%/2% NaCl 5% NaCl/NaOH 10%/2% + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1+1 NH_4Cl 5% NaOH 2%.

Zastosowanie do desorpcji substancji organicznych roztworów:

HCl 5%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ oraz 50% roztworu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ w wodzie destylowanej pozwoliło na uzyskanie tylko b. niewielkiego stopnia desorpcji.

Charakter przebiegu krzywych elucji pozwala na dokonanie następujących spostrzeżeń:

- składnikiem najlepiej desorbującym substancje organiczne z szerokoporowatych anionitów jest NaCl ,
- im wyższe stężenie NaCl tym lepszy efekt desorpcji. Obniżenie stężenia NaCl z 10% do 5% powoduje pewien spadek ilości zaadsorbowanych substancji, oraz wyraźne "rozciągnięcie" krzywej elucji /znaczna część zaadsorbowanych substancji znajduje się w znacznie wyższej objętości eluatu/.
- dodatek NaCl do NaOH poprawia znacznie efekt desorpcji substancji organicznych. Zachodzi tu prawdopodobnie lepsza desorpcja kwasów humusowych i hymetamelenowych, które są słabo rozpuszczalne w roztworze objętym a dobrze rozpuszczalne w roztworze NaOH /.

- ponad 95% zaadsorbowanych, barwnych substancji organicznych znajduje się w objętości eluentu równej 4-krotnej objętości złoża jonitu. Dalsza elucja powoduje desorpcję dalszych ilości substancji organicznych; spadek ich zawartości w kolejnych porcjach eluentu jest jednak b. niewielki i eluat jest jeszcze zabarwiony po odebraniu jego objętości przekraczającej 10-krotnie objętość warstwy jonitu.
- dla zbadanych anionitów, desorpcja substancji organicznych zachodzi najlepiej w przypadku Varionu AT400. Krzywe elucji są tu najmniej "rozciągnięte", a ponad 95% substancji organicznych desorbuje się objętością roztworu NaCl/NaOH 10%/2% ok. 3 krotnie przewyższającą objętość jonitu. Zmniejszenie stężenia NaCl z 10% do 5 % powoduje tu mniejszy spadek ilości zaadsorbowanych substancji organicznych oraz mniejsze "rozciągnięcie" krzywej elucji.

Wyniki tych badań są w zasadzie zgodne z wynikami innych badań /76/ przeprowadzonych z innymi silnie zasadowymi anionitami szerokoporowatymi. Występują jedynie różnice w ocenie efektywności desorpcji substancji organicznych roztworem 10% NaCl w stosunku do roztworu NaCl/NaOH 5%/2%. Badania Saldadze i innych /76/ wykazały większą skuteczność desorpcji substancji organicznych roztworem NaCl/NaOH 5%/2%. Ponieważ jednak zawartość substancji organicznych oznaczyli oni w oparciu o pomiar absorpcji promieniowania przez badany roztwór bez jego zobojętnienia, /absorpcja ta jest zależna od pH roztworu /5/. Wyniki tych badań obarczone są pewnym błędem.

Najlepszym anionitem do wyodrębnienia substancji humusowych z wód naturalnych okazał się Varion AT400- ilość wyodrębnionych z wody Jeziora Żegrzyńskiego substancji humusowych była

największa. Wyodrębnione substancje humusowe mogą być rozdzielane na frakcje metodami opisanymi w p.3.1.1. i poddane dalszym badaniom fizycznym i chemicznym.

Wyniki badań adsorpcji i desorpcji wzorcowych substancji organicznych, przeprowadzone z zastosowaniem Varionu AT400 przedstawione są w Tabl. 4.

Z przedstawionych wyników wynika że:

- substancje niejonowe o b. małej polarności, takie jak DDT, naftalen i heksadekan sorbują się w żywicy jonowymiennej prawie ilościowo. Desorpcja tych substancji roztworem NaCl/NaOH 10%/2% zachodzi w b. małym stopniu.
- substancje o budowie anionowej, takie jak fenol i TBS odsorbują się na żywicy jonowymiennej ilościowo, natomiast desorpcja tych substancji roztworem NaCl/NaOH 10%/2% nie zachodzi całkowicie, i wynosi dla fenolu 67,2% dla TBS- 86,2%.

3.3. Badania nad wyodrębnieniem substancji organicznych z wody wiślanej za pomocą węgla aktywnych.

3.3.1. Metodyka badań

3.3.1.1. Badania adsorpcji substancji organicznych z wody wiślanej na węglach aktywnych

Badania nad adsorpcją substancji organicznych zawartych w wodzie wiślanej na węglach aktywnych prowadzono stosując kolumny adsorpcyjne, których schemat przedstawiony jest na rys.12. Przedstawioną część kolumny stanowi rurę z pleksiglasu o średnicy $\phi = 60\text{mm}$ i długości $l = 52,5\text{ cm}$ /objętość kolumny $V = 1,5\text{ l}$ w której umieszczony jest węgiel. Kierunek przepływu wody w filtrach był od dołu do góry.

Do badań zastosowano następujące węgle aktywne: Carbopol 24S, Carbopol 235 i Akweryt; wszystkie o wymiarach ziaren 0,5 -1,0 mm. Charakterystyka stosowanych węgli aktywnych przedstawiona jest w Tabel.5 /139/. Wymienione wyżej węgle aktywne stosowane są w procesach uzdatniania wód i dlatego zostały one zastosowane do badań.

Pierwszą serię badań przeprowadzono w dn.14.II-28.II.1972r na terenie Wodociągu Praskiego. Wodę wiślaną filtrowano przez 2, opisane wyżej filtry wypełnione węglem aktywnym Carbopol 24S. Wypływające swobodnie z drugiego filtra woda kierowana była na trzeci filtr szklany o średnicy $\phi = 42$ mm, wypełniony takim samym węglem aktywnym w ilości 500 ml /230 g/ o wysokości warstwy $h = 36,0$ cm. Schemat instalacji do adsorpcji zanieczyszczeń organicznych z wody wiślanej przedstawiony jest na rys.126. Prędkość objętościowa przepływu wody przez 2 pierwsze filtry wynosiła średnio $v_1 = 123$ ml/min /prędkość liniowa $u = 2,7$ m/godz/ przez filtr trzeci $v_2 = 41$ ml/min / $u = 1,8$ m/godz/. Czas kontaktu wody z warstwą węgla, znajdującą się w każdym filtrze był jednakowy i wynosił $t = 12,2$ min, a sumaryczny czas kontaktu wody z węglem $3t = 36,6$ minut. Podczas trwania procesu filtracji wody oznaczano codziennie barwę i utlenialność wody surowej oraz wody pobranej po przejściu przez filtr drugi i trzeci. Ogółem przefiltrowano 2480 l wody/przez litr trzeci 827 l/.

Drugą serię badań przeprowadzono na terenie Wodociągu Praskiego w dniach 16.II-2.III.1973 r. Zastosowano 2 opisane wyżej pracujące równoległe filtry węglowe, wypełnione węglem aktywnym Carbopol 24S. Wodę wiślaną filtrowano przez filtr nr 1 z prędkością objętościową $v_1 = 200$ ml/min / $u_1 = 4,4$ m/godz/, a przez filtr nr 2 z prędkością $v_2 = 400$ ml/min / $u_2 = 8,8$ m/godz/. Czasy kontaktu wody ze złożem wynosiły odpowiednio $t_1 = 7,50$ min,

$t_2 = 3,75$ min, a objętość przefiltrowanej wody $V_1 = 4030$ l,
 $V_2 = 8060$ l.

Dla porównania efektywności adsorpcji substancji organicznych z wody wiślanej za pomocą węgla aktywnego Carbopol 24S oraz za pomocą anionitów szerokoporowatych zastosowano trzeci, dodatkowy filtr szklany o średnicy ϕ 58 mm, wypełniony Asmitem 259NW ilości 750 cm³ /objętość równa połowie objętości węgla zawartego w filtrach z pleksiglasu/, przez który filtrowano wodę z prędkością $v_3 = 200$ ml/min / $u_3 = 4,4$ m/godz, $t_3 = 7,5$ min/. W czasie pracy filtrów oznaczono jak poprzednio barwę i utlenialność wody surowej i przefiltrowanej.

Trzecią serię badań przeprowadzono na terenie Wodociągu Praskiego w dniach 24.IV-8.V.1973 r. Jeden filtr wypełniony był węglem aktywnym Carbopol 24S, a drugi węglem ^kaktywnym Carbopol 233. Wodę wiślaną filtrowano równolegle przez oba filtry z jednakową prędkością $v = 500$ ml/min / $u = 11,0$ m/godz/; czas kontaktu wody z warstwą węgla wynosił $t = 3,0$ min. Ogółem, przez oba filtry przepuszczono po ok. 10070 l wody. Podobnie jak poprzednio oznaczono barwę i utlenialność wody surowej i przefiltrowanej.

Zastosowanie dwóch różnych węgli aktywnych, Carbopolu 24S i Carbopolu 233 miało na celu porównanie ich właściwości sorpcyjnych w warunkach dynamicznych, w stosunku do substancji organicznych zawartych w wodzie wiślanej. Przyjęta prędkość przepływu wody $v = 500$ ml/min. wynikała z badań zależności stopnia adsorpcji tych substancji od prędkości przepływu wody, za pomocą węgla aktywnego Carbopol 233 /w poprzednich badaniach stosowano szybkość 123, 200 i 400 ml/min/.

Podobny cel miała czwarta seria badań, przeprowadzona w dniach 9.X-23.X.1973 r, w której do adsorpcji substancji organicznych z wody wiślanej zastosowano węgle aktywne Carbolpol 243 i Akwaryt. Dla obu filtrów zastosowano jednakową prędkość przepływu wody, równą 450 ml/min / $u=9,9$ m/godz/, czas kontaktu wody z węglem $t=3,37$ min objętość przefiltrowanej wody $V=9060$ l. Podobnie jak w poprzednich badaniach oznaczono barwę i utlenialność wody surowej i przefiltrowanej.

3.3.1.2. Badania nad desorpcją substancji organicznych z węgla aktywnego

Desorpcję substancji organicznych z węgla aktywnego przeprowadzono za pomocą aparatów Soxleta produkcji krajowej o pojemności kolby /odpowiednik 1 l/. Rys.13 przedstawia fotografie zestawu 3 aparatów Soxleta, w czasie ekstrakcji węgla aktywnego chloroformem. Ilość węgla aktywnego znajdująca się w jednym aparacie Soxleta wynosiła za każdym razem 470 ml /215 g/. Węgiel aktywny po wyjęciu z filtru przenoszony był małymi porcjami na lejek Büchnera o średnicy $\phi = 20$ cm, podłączony pod próżnię w celu usunięcia nadmiaru wody pozostającej między ziarnami węgla. Następnie węgiel aktywny umieszczono na tacy w termostacie w temp. 30°C na okres 24 godz /grubość warstwy węgla nie przekraczała 1 cm/.

Po wysuszeniu węgiel aktywny przenoszono do aparatów Soxleta i ekstrahowano rozpuszczalnikami organicznymi. Objętość rozpuszczalnika reperykuluwającego w aparacie Soxleta wynosiła 500 ml. Kolby z rozpuszczalnikiem ogrzewano na łaźni wodnej z taką intensywnością, aby ilość cykli ekstrakcyjnych w ciągu 1 godz wynosiła 10-11. Badania procesu desorpcji substancji organicznych z węgla aktywnego miały m.in. na celu ustalenia zależności

między ilością wyekstrahowanych substancji a czasem ekstrakcji, oraz zbadanie efektywności ekstrakcji za pomocą różnych rozpuszczalników.

Po zakończeniu każdej ekstrakcji /lub etapu ekstrakcji/ ekstrakt pochodzące od węgla znajdującego się w tym samym filtrze oraz otrzymane za pomocą tego samego rozpuszczalnika łączono razem, suszono 48 godz bezw. Na_2SO_4 i zateżone pod zmniejszonym ciśnieniem do obj. 50 ml. Z objętości tej pobierano po 5 ml roztworu i odparowano rozpuszczalnik w naczynku wagowym, w strumieniu zimnego powietrza /odparowywano do zaniku zapachu rozpuszczalnika/, następnie naczynka wstawiano na 24 godz do eksykatora i ważono. Z różnicy ciężarów obliczano ilość substancji wyekstrahowanych danym rozpuszczalnikiem.

Węgiel aktywny Carbopol 24S, z pierwszej serii badań procesów adsorpcji /14-28.II.1972 r./ poddawano ekstrakcji najpierw chloroformem w czasie 35 godz /czas zalecany do oznaczania CCE /36,37/, następnie acetonem - 20 godz i etanolem - również 20 godz. Po zakończonej ekstrakcji za pomocą jednego rozpuszczalnika węgiel aktywny wysypywano z aparatu Soxleta, suszono przez pozostawienie na 24 godz w temperaturze pokojowej i poddawano ekstrakcji następnym rozpuszczalnikiem.

Węgiel aktywny Carbopol 24S z drugiej serii badań procesu adsorpcji /16.II-2.III.1973r/ ekstrahowano większą ilością rozpuszczalników w różnej kolejności.

Po jednej, 470 ml porcji węgla aktywnego, z obu filtrów adsorpcyjnych, ekstrahowano najpierw 40 godz chloroformem, następnie 30 godz benzenem, 30 godz acetonem i 30 godz etanolem.

Następnie takie same porcje węgla aktywnego z obu filtrów

ekstrahowano kolejno: chloroformem - 70 godz, octanem etylu - 30 godz, metanolem - 30 godz.

Trzecia i ostatnia para porcji węgla aktywnego ekstrahowana była kolejno: eterem naftowym - 30 godz, benzenem - 40 godz, chloroformem - 30 godz, etanolem - 30 godz.

Otrzymane frakcje zateżano i oznaczano w nich zawartość wyestrahowanych substancji organicznych w sposób opisany wyżej.

Węgle aktywne Carbopol 24S i Carbopol 23S z trzeciej serii badań procesów adsorpcji /24.IV-8.V.1973/ ekstrahowano chloroformem w czasie 120 godz. Ekstrakcję przerywano po upływie następujących czasów: 14 godz, 35 godz, i 72 godz, zmieniając chloroform na czysty. Z wielkości ekstraktów węglowo-chloroformowych, otrzymanych dla różnych czasów ekstrakcji określono zależność pomiędzy czasem ekstrakcji a ilością substancji wyekstrahowanych.

Podobnie ekstrahowano węgle aktywne Carbopol 24S i Akweryt z czwartej serii badań procesu adsorpcji /9.X-24.X.1973/.

Ekstrakty węglowo-chloroformowe zbierano po upływie 10,32 i 73 godz.

3.3.2. Otrzymane wyniki badań

Wyniki badań zmian utlenialności i barwy wody w czasie procesu adsorpcji zanieczyszczeń organicznych zawartych w wodzie wiślanej przedstawione są na rys. 14-17.

Z przedstawionych wykresów widać, że wszystkie badane węgle aktywne /Carbopor 24S, Carbopol 23S i Akweryt/ wykazują dużo słabsze właściwości adsorpcyjne /w stosunku do substancji organicznych zawartych w wodzie wiślanej/ od właściwości adsorpcyjnych szerokoporowatych anionitów. Ilość zaadsorbowanych substancji organicznych wynosiła znacznie poniżej 50% ilości obecnych

w wodzie surowej, a w niektórych badaniach nawet poniżej 30%. Różnice w efektywności adsorpcji substancji organicznych z wody wiślanej pomiędzy węglem aktywnym Carbopol Z4S a szeroko-porowatym anionitem Asmit 259N przedstawia wykres na rys. 15 z którego wynika, że ilość substancji organicznych zaadsorbowanych na Asmicie 259N jest ok. dwukrotnie większa od ilości zaadsorbowanej na węglu aktywnym.

Z trzech badanych węgli aktywnych najsilniejszymi właściwościami adsorpcyjnymi odznacza się Carbopol Z33 a naj słabszymi Carbopol Z4S. Kolejność ta zgodna jest z podanymi właściwościami adsorpcyjnymi tych węgli, wyrażonymi za pomocą tzw. liczby miligramowej /139/.

Bardzo ważnym zagadnieniem jest efektywność badanych węgli aktywnych do wyodrębniania z wód naturalnych substancji organicznych pochodzących ze ścieków przemysłowych, które jak już wspomiano na wstępie przechodzą podczas ekstrakcji w dużym stopniu do ekstraktu węglowo-chloroformowego. Wyniki badań nad desorpcją substancji organicznych z węgli aktywnych za pomocą chloroformu przedstawione są w Tabl. 6 i na rys 18,19 /badania nad adsorpcją tych substancji prowadzone były w dniach 24.IV-8.V 1973 i 9.X-24.X.1973/. Wyniki tych badań wskazują, że wartości ekstraktów węglowo-chloroformowych, otrzymanych przy zastosowaniu węgla aktywnego Carbopol Z4S znacznie przewyższają wartości ekstraktów otrzymanych przy zastosowaniu pozostałych dwóch węgli, mimo iż Carbopol Z4S zaadsorbował z wody wiślanej najmniej substancji organicznych.

Wyniki te mają nasuwać następujące spostrzeżenia:

- adsorpcje z wód naturalnych substancji organicznych pochodzenia autochtonicznego /związków humusowych/ zachodzi na węglu

aktywnym Carbopol 24S w znacznie mniejszym stopniu niż na pozostałych dwóch węglach, natomiast adsorpcja mniej polarnych, zawartych w ekstrakcie węglowo-chloroformowym jest zbliżona dla wszystkich trzech badanych węgli aktywnych.

- adsorpcja substancji organicznych wchodzących w skład ekstraktu węglowo-chloroformowego jest silniejsza na węglach aktywnych Carbopol 23S i Akwaryt niż na węglu aktywnym Carbopol 24S i desorpcja tych substancji organicznych² obu w.w węgli za pomocą chloroformu zachodzi znacznie trudniej.
- przedłużenie czasu ekstrakcji w aparacie Soxhleta nie powoduje zmniejszenia się różnicy wartości ekstraktów węglowo-chloroformowych pomiędzy węglami Carbopol 24S i Carbopol 23S, a wprost przeciwnie, różnica ta się nawet zwiększa.
- kształt krzywych desorpcji, tj zależności pomiędzy ilością zdesorbowanych substancji organicznych a czasem prowadzenia procesu ekstrakcji, jest zbliżony do kształtu krzywej reakcji I rzędowej.

Przedstawione wyżej wyniki badań pozwalają stwierdzić, że najodpowiedniejszym węglem aktywnym do wyodrębniania z wód naturalnych zanieczyszczeń organicznych pochodzenia przemysłowego jest Carbopol 24S; jego zastosowanie pozwala na osiągnięcie największego stopnia odzysku z wód naturalnych badanych substancji.

Wykresy przedstawione na rys. 18,19 dostarczają również ciekawych spostrzeżeń dotyczących zależności efektywności desorpcji substancji organicznych chloroformem, od czasu prowadzenia procesu ekstrakcji. Jeżeli przyjąć, że 100% desorpcja chloroformem substancji organicznych z węgla aktywnego Carbopol 24S następuje po 120 godz ekstrakcji w aparacie Soxhleta to 95 % desorpcji następuje po ok. 72 godz. ekstrakcji, a po 57 godz ekstrakcja

pozwała na uzyskanie 90% desorpcji substancji organicznych.

Czas prowadzenia procesu ekstrakcji, zalecany do oznaczenia CCE i wynoszący 35 godz / ⁽³⁶⁾47 / pozwala na wyekstrahowanie ok. 77%

substancji organicznych, ekstrahujących się w ciągu 120 godz.

Wyniki badań wielkości ekstraktów węglowo-chloroformowych, otrzymanych po pierwszej serii badań procesów desorpcji /14-28.II.1972/

przedstawione są w Tabel. 7. Sumaryczna wartość ekstraktu

węglowo-chloroformowego /EWC/, otrzymana z trzech pracujących

szerogowo filtrów węglowych wyniosła EWC = 0,379 mg/l. Dla pier-

wszego filtra wartości EWC₁ wyniosła 0,306 mg/l dla danego filtra

EWC₂ = 0,066 mg/l, i dla trzeciego EWC₃ = 0,007 mg/l. Jeżeli

przyjmujemy EWC₁ + EWC₂ + EWC₃ = 100%, to procentowe wartości ekstra-

któw węglowo-chloroformowych, otrzymane dla poszczególnych

filtrów wyniosły = EWC₁ - 81,0%, EWC₂ - 17,4%, EWC₃ - 1,6 %.

Jak widać z powyższych danych, czas kontaktu wody wiślanej z

warstwą węgla aktywnego, równy 12,2 min nie zapewni jeszcze

wydzielenie z wody znacznej części substancji organicznych,

wchodzących w skład ekstraktu węglowo-chloroformowego, nato-

miast jeżeli czas ten zwiększymy do ok. 24 minut, substancje te

absorbują się prawie w 100%.

Jeżeli przyjmujemy, że w ciągu 35 godz chloroform ekstrahuje 77%

substancji organicznych, które mogą być wyekstrahowane w czasie 120

godz, to całkowite stężenie w wodzie wiślanej substancji orga-

nicznych, które mogą być zaadsorbowane na węglu aktywnym Carbo-

pol 245 i wyekstrahowane chloroformem wynosi = $0,379 \times \frac{100}{77} =$

= 0,492 mg/l. Ponieważ całkowite stężenie substancji organicz-

nych w wodzie wiślanej wynosi ok. 4,2-4,5 mg/l /zgodnie z wy-

nikami badań, opisanymi w p.3.1.1./, substancje wchodzące w

skład ekstraktu węglowo-chloroformowego stanowią tylko niewielką część ogółu substancji obecnych w wodzie wiślanej.

Wyniki badań wartości EWC, otrzymanych dla Carbopolu Z46 przy różnych prędkościach przepływu wody przez filtr węglowy / różnych czasach kontaktu/ i różnych czasach trwania ekstrakcji przedstawione są na Tabel. 8. Z wyników tych widać, że podwyższenie szybkości filtracji wody ze 123 ml/min do 500 ml/min / zmniejszenie czasu kontaktu wody z węglem z 12,2 do 3,0 min/ powoduje ponad dwukrotne obniżenie wartości EWC, dla czasu ekstrakcji 35 godz /wniosek ten nie jest ścisły, ponieważ woda wiślana, filtrowana z prędkością $v = 123 \text{ ml/min}$ zawierała więcej substancji organicznych /utlenialność 6,0-6,7/ od wody wiślanej filtrowanej z prędkością $v = 500 \text{ ml/min}$ /utlenialność 4,0-4,7//.

Tablica 7 przedstawia wyniki badań desorpcji acetonem i etanolem substancji organicznych z węgla aktywnego. Carbopol Z46 /węgiel z pierwszej serii badań procesów adsorpcji w dn.14-28 II.1972 r/. Wyniki te niosą następujące spostrzeżenia:

- aceton i alkohol w trakcie 20 godzin czasów ekstrakcji wyekstrahowały duże ilości związków organicznych, znacznie przewyższające ilości wyekstrahowane za pomocą chloroformu,
- stosunki wartości ekstraktów : węglowo-acetonowych /EWA_{Ac}/ i węglowo-alkoholowych /EWA/, otrzymanych z poszczególnych filtrów są znacznie mniejsze od stosunku wartości ekstraktów węglowo-chloroformowych, i wynoszą odpowiednio: $EWA_{Ac1} = EWA_{c2}$
 $EWA_{c3} = 0,725 = 0,542 = 0,331$
 $EWA_1 = EWA_2 = EWA_3 = 0,463 = 0,358 = 0,233$
- całkowite stężenie w wodzie wiślanej substancji organicznych, zaadsorbowanych na węglu aktywnym.

Carbopol 243 przy zastosowaniu czasu kontaktu wody z węglem 26,6 min, i wyekstrahowanych rozpuszczalnikami organicznymi wynosi 3,00 mg/l. Mimo bardzo dobrych warunków procesu adsorpcji substancji organicznych, wartość ta jest dużo mniejsza od ilości substancji wyodrębnionych z wody wiślanej na pomocą anionitów szerokoporowatych.

Brak dużych różnic w wartościach ekstraktów węglowo-acetonowych i węglowo-alkoholowych, otrzymanych z poszczególnych, pracujących szeregowo filtrów węglowych, świadczy o tym, że substancje organiczne, wchodzące w skład tych ekstraktów adsorbują się na węglu aktywnym znacznie słabiej od substancji wchodzących w skład ekstraktu węglowo-chloroformowego.

Wyniki badań wielkości ekstraktów z węgla aktywnego Carbopol 243, uzyskanych przy zastosowaniu różnych rozpuszczalników i różnych czasów trwania ekstrakcji przedstawione są w Tabl.9 i na wykresach na rys.20. Przedstawione wyniki niosą następujące spostrzeżenia:

- eter naftowy ekstrahuje z węgla aktywnego Carbopol 243 b.male ilości zadsorbowanych substancji organicznych,
- benzen, rozpuszczalnik o polarności nie wiele większej od polarności eteru naftowego /stała dielektryczna benzenu 2,2 eteru naftowego 1,9/ powoduje duży wzrost ilości wyekstrahowanych substancji. Ekstrakcja węgla aktywnego benzenem, po 40 godz ekstrakcji chloroformem powoduje wyekstrahowanie się dużych ilości substancji organicznych,
- chloroform, jako rozpuszczalnik bardziej polarny od benzenu jest bardziej efektywny w desorpcji substancji organicznych z węgla aktywnego Carbopol 243. Różnica pomiędzy ilością

substancji organicznych wyekstrahowanych z węgla aktywnego chloroformem i benzenem jest jednak niewielka.

- wzrost polarności rozpuszczalnika czyni go bardziej efektywnym w desorpcji substancji organicznych z węgla aktywnego. Stosowane rozpuszczalniki można uszeregować w następującej kolejności pod względem ich właściwości desorpcyjnych: eter naftowy benzen chloroform octan etylu alkohol etylowy,
- z porównania wartości ekstraktów otrzymanych z węgla aktywnego Corbopol 248 zawartego w obu filtrach, przy różnych prędkościach przepływu wody wiślanej /200 ml/min i 400 ml/min/wynika, że wzrost prędkości przepływu wody przez filtr węglowy powoduje tym większe obniżenie ilości wyodrębnionych z wody substancji organicznych im bardziej jest polarny rozpuszczalnik / zwiększenie prędkości przepływu wody przez filtr węglowy powoduje większy spadek adsorpcji substancji organicznych o większej polarności/.
- ilości substancji organicznych wyekstrahowanych eterem naftowym z węgla zawartego w obu filtrach nie zgadza się z prawidłowością podaną wyżej, eter naftowy wyekstrahował nawet nieco więcej substancji organicznych z węgla zawartego w filtrze nr 1 /mniejsza prędkość przepływu wody/.

3.4. Badania nad efektywnością węgla aktywnego Corbopol 248 do wyodrębniania z wód substancji organicznych, będących najczęstszymi zanieczyszczeniami pochodzenia przemysłowego

3.4.1. Metodyka badań

3.4.1.1. Badania nad adsorpcją w.w. substancji

Do badań zastosowano następujące substancje wzorcowe: węglowodory alifatyczne n-tridekan, n-heksadekan, węglowodory aromatyczne - naftalen i chryzen, insektycydy chloroorganiczne - DDT, linden, metyksychlor, fenole- fenol, m-krezol, o-chlorofenol, α -naftol, rezprocyę, anionoaktywne substancje powierzchniowo- czynne - tetrepropylenobenzenosulfonian sodowy i n- alkilobenzenosulfonian sodowy oraz chinolinę i indol.

Roztwory tych związków w wodzie wiślanej przepuszczono przez kolumnę szklaną o średnicy $\phi = 4,2$ cm, wypełnioną węglem aktywnym Carbopol 248 w ilości 500 ml /-230 g// wysokość warstwy $h = 36$ cm/. Stosowano dwie szybkości przepływu roztworów badanych substancji- 65 ml/min i 130 ml/min /prędkości liniowe 2,85: 5,70 m/godz/. Szybkości te odpowiadają czasem kontaktu roztworów z węglem aktywnym 7,5 i 3,75 min oraz prędkościom 200 ml/min i 400 ml/min stosowanym w przypadku badań z wodą wiślaną.

Stosowano następujące roztwory wodne badanych substancji:

- roztwór mieszaniny węglowodorów alifatycznych i aromatycznych o stężeniu każdego składnika 0,5 mg/l,
 - roztwór mieszaniny insektycydów o stężeniu 0,5 mg/l,
 - roztwory poszczególnych fenoli o stężeniach 0,5:5,0 mg/l
 - roztwory TBS i n-ABS /oddzielne/ o stężeniach 0,5: 5,0 mg/l,
 - roztwory chinoliny i indolu /oddzielne/ o stężeniu 5,0 mg/l,
- przygotowane w wodzie destylowanej 10 litrowe objętości podanych wyżej roztworów filtrowano przez warstwę węgl^{1a}

aktywnego z podanymi wyżej prędkościami. Do oznaczenia w wycieku stężenia badanych substancji pobierano 1 l frakcje, po przefiltrowaniu 2i9 1 roztworu. Stężenia fenoli w wycieku oznaczono metodą z 4 -aminoantypiryną /125/, TBS i n-ABS metodą z błękitem metylowym /125/. Węglowodory oraz insetycydy chloro-^{en}organiczne oznaczono metodą chromatografii gazowej, po ekstrakcji eterem naftowym z 1 l próbki wody. Oznaczenia wykonano za pomocą chromatografu f-my Varian, w warunkach opisanych w p.3.9. Stopień adsorpcji chinoliny i indolu oznaczono mierząc ChZT tych roztworów przed adsorpcją i po adsorpcji. Po zakończeniu badań przez węgiel aktywny filtrowano wodę wiślaną /na terenie Wodociągu Praskiego/ ze średnią prędkością $v = 130 \text{ m /min.}$ Po 5, 10 i 15 dniach filtracji wody wiślanej, powtarzano badania nad adsorpcją wzorcowych substancji organicznych, w sposób identyczny jak opisano wyżej. W czasie trwania procesu filtracji wody wiślanej oznaczano codziennie barwę i utlenialność wody surowej i przefiltrowanej.

4.1.2. Badania nad desorpcją substancji wzorcowych

Badania powyższe przeprowadzono w następujący sposób:

W 1 l wody destylowanej przygotowano roztwory /ew. zawiesiny/ badanych substancji organicznych.

Do roztworu badanych substancji wsypanyo 450 ml /ok. 200g / węgla aktywnego Carbopol 243, zawiesinę mieszano energicznie w ciągu 5 min i następnie przenoszono porcjami do kolumny szklanej o średnicy $\phi 4,2 \text{ cm.}$ Warstwę wodną odfiltrowano od węgla aktywnego pozostałego w filtrze/ i po oddzieleniu dwukrotnie przefiltrowano przez pozostałą w filtrze warstwę węgla.

Po całkowitym odfiltrowaniu wody od warstwy węgla aktywnego, oznaczono w niej zawartość adsorbowanych substancji metodami podanymi w p.3.4.1.1. Węgiel aktywny po wyjęciu z filtru suszono w warunkach opisanych w p.3.3.1.2 i poddawano ekstrakcji chloroformem w aparacie Soxhleta, w czasie 70 godz. W czasie ekstrakcji 2 krotnie zmieniano chloroform /po 15-30 godz./, oznaczając w każdej ekstrakcji zawartość badanych substancji.

Do badań zastosowano następujące mieszaniny substancji:

- a/ n-tridekan, n-heksadekan, naftalen, fluoren, fluorescenten, fenantren,
- b/ antracen, chryzen, 3,4-benzopiren, indal, chinolina,
- c/ DDT, lindan, metoksychlor,
- d/ o-chlorofenol, o-krezol, 2,4 dwuchlorofenol, p-chlorofenol, rezorcyna,
- e/ o-nitrofenol, fenol, 3,5-ksylen-1-d, pirokatechina, hydrochinon, α -naftal,
- f/ TBS: n-ABS - mieszaniny tych substancji 1+1.

Badania powyższe przeprowadzono 3-krotnie, stosując za każdym razem zbliżone ilości badanych substancji/ ilości te podane są w Tabl.10 /.

Zawartość poszczególnych składników w ekstraktach /z wyjątkiem TBS i n-ABS/ oznaczono metodą chromatografii gazowej za pomocą aparatu f-my Varian, w warunkach podanych w p.3.9.

Czasy retencji, oraz pola powierzchni pików mierzone za pomocą integratora. Zawartość poszczególnych składników oznaczono stosując tzw. metodę wzorca wewnętrznego /którym dla fenoli był m-krezol, a dla pozostałych substancji dwufenyl/.

Obliczenia wykonane korzystając ze wzoru:

$$X_i = X_m \cdot \frac{S_i}{S_m} \cdot \frac{M}{I} \cdot \frac{m_i}{m_x}$$

w którym: X_i - ilość oznaczanego składnika w badanej mieszaninie

X_m - ilość wzorca wewnętrznego dodana do badanej mieszaniny

S_i - pole powierzchni pika oznaczanego składnika w badanej mieszaninie

S_m - pole powierzchni wzorca wewnętrznego w badanej mieszaninie

M - pole powierzchni pika wzorca wewnętrznego w mieszaninie z badanymi substancjami w znanych ilościach.

I - pole powierzchni pika substancji organicznej w mieszaninie badanych substancji ze wzorcem wewnętrznym, o znanym składzie /mieszanina wzorcowa/.

m_i - ilość substancji oznaczanej zawarta w mieszaninie wzorcowej

m_x - ilość wzorca wewnętrznego zawarta w mieszaninie wzorcowej.

Zastosowano następujące wzorcowe mieszaniny badanych substancji:

- DDT - 29,7 mg i dwufenyl 28,5 mg,
- lindan 97,4 mg, metoksychlor 46,8, dwufenyl -54,1 mg,
- naftalen 91,1 mg, fenantren 25,8 mg, dwufenyl 45,4 mg,
- n -tridekan 18,5 mg, n-heksadekan 23,1 mg, fluoren 21,5 mg, fluoranten ^k19,6 mg, dwufenyl 22,9 mg,

- o-chlorofenol 20,8 mg, o-krezol 19,4 mg, 2,4 dwuchlorofenol 20,5 mg, rezorcyna 20,5 mg, m-krezol 19,2 mg,
- fenol 20,2 mg, 9,5 -ksylen - 1 -ol 20,5 mg, pirokatechina - 22,9 mg, hydrochinon 21,3 mg, α -naftal 21,0 mg, m -krezol 19,7 mg,
- o-nitrofenol 21,2 mg, p-chlorofenol 21,5 mg, m-krezol 21,8 mg,

Ilości wzorca wewnętrznego /dwufenylu lub m-krezolu/ dodawane do otrzymanych ekstraktów były następujące: do ekstraktów otrzymanych po 15 godzinnej ekstrakcji chloroformem -20 mg do ekstraktów otrzymanych po czasie ekstrakcji 30 godz - po 10 mg, i do ekstraktów otrzymanych po czasie ekstrakcji 70 godz - po 5 mg wzorca wewnętrznego.

Badania nad desorpcją z węgla aktywnego Carbopol 24S mieszaniny TBS i n-ABS przeprowadzono różnymi metodami. Połowę objętości węgla aktywnego /250 ml/ z zaadsorbowaną mieszaniną TBS i n-ABS w ilości 53,6 mg ekstrahowano w aparacie Soxhleta najpierw 70 godz chloroformem, a następnie 80 godz etanolem.

Dwie porcje 100 ml węgla aktywnego, z zaadsorbowaną mieszaniną TBS i n-ABS w ilościach po 21,4 mg ekstrahowano mieszaniną metanol-benzen - NH_4OH 50+50+1 za pomocą dwóch różnych, opisanych w literaturze metod. W pierwszej metodzie ⁴³¹ /~~432~~ / 100 ml węgla aktywnego ogrzewano w 1 l kolbie pod chłodnicą zwrotną /w temperaturze wrzenia/ z 500 ml roztworu. Ekstrakcję prowadzono przez 3 godz, zmieniając co 1 godzinę rozpuszczalnik na nowy /po odsączeniu od węgla aktywnego/.

W drugiej metodzie ^(432, 433) /~~44, 42~~ / TBS i n-ABS eluowano, przepuszczając roztwór przez kolumnę o średnicy ϕ = 4,2 cm, wypełnioną węglem aktywnym, z szybkością ok. 10 ml/min. Zebrano 3 o,5 litrowe porcje eluatu.

W otrzymanych ekstraktach TBS i n-ABS oznaczono po odparowaniu rozpuszczalnika metodą z błękitem metylenowym /125/.

Opisane wyżej badania desorpcji określonych substancji organicznych z węgla aktywnego Carbopol 24S przeprowadzono z innymi badanymi substancjami, bez substancji humusowych, obecnych zawsze w wodach naturalnych. Ponieważ substancje humusowe, zaadsorbowane na węglu aktywnym mogą mieć wpływ na efektywność desorpcji pozostałych, zaadsorbowanych na węglu substancji przeprowadzono dodatkowe badania.

W tym celu zaadsorbowane na węglu aktywnym Carbopol 24S o objętości /230g/ 500 ml mieszaninę substancji: n-heksadekan - 51,1 mg, naftalen - 48,8 mg, DDT-43,0 mg, fenol - 47,7 mg, chinolina - 44,5 mg /adsorpcję przeprowadzono w warunkach opisanych wyżej/. Następnie przez węgiel aktywny umieszczony w filtrze szklanym o średnicy ϕ 4,2 cm filtrowano wodę wiślaną /na terenie Wodociągu Praskiego/ w okresie 5 dni, z szybkością $v = 100$ ml/min. Po skończonej filtracji zbadano efektywność desorpcji zaadsorbowanych substancji w warunkach opisanych wyżej.

3.4.2. Otrzymane wyniki badań i wnioski

Wyniki badań adsorpcji wzorcowych substancji organicznych na węglu aktywnym Carbopol 24S przedstawione są w Tabl. 11. Otrzymane wyniki wskazują, że wszystkie badane substancje adsorbują się na węglu aktywnym dobrze, i w znacznie lepszym stopniu niż większość substancji organicznych, obecnych w wodzie wiślanej. Stopień adsorpcji badanych substancji na węglu aktywnym jest różny i zależy od stężenia i szybkości przepływu wody.

Substancje niepolarne takie jak węglowodory oraz insektycydy chloroorganiczne adsorbują się na węglu aktywnym praktycznie w 100% /powyżej 99,9% adsorpcji/ przy wszystkich zastosowanych warunkach procesu adsorpcji /szybkości przepływu wody oraz ilości zaadsorbowanych na węglu substancji organicznych z wody wiślanej/. Na stopień adsorpcji na węglu aktywnym pozostałych, badanych substancji organicznych w widocznym już stopniu wpływa stężenie tych substancji w wodzie, szybkość filtracji wody, ilość zaadsorbowanych badanych substancji, oraz ilość zaadsorbowanych na węglu substancji organicznych z wody wiślanej. Wzrost wartości w.w. parametrów powoduje obniżenie się stopnia adsorpcji badanych substancji. Szczegółowo wyniki te przedstawiają się następująco:

- fenole jednowodorotlenowe adsorbują się na węglu aktywnym w b. wysokim stopniu, przekraczającym 99%. Spadek adsorpcji fenoli poniżej 99% następował dopiero po 15 dniowym okresie adsorpcji substancji organicznych, dla większych stężeń fenoli /5,0 mg/l/ i wyższej szybkości przepływu wody /130 ml/min/. Badane fenole można uszeregować w następującej kolejności, według ich następującego stopnia adsorpcji na węglu aktywnym:

fenol < o-chlorofenol < m-krezol < α-naftol

- fenole wielowodorotlenowe adsorbują się na węglu aktywnym nieco słabiej od fenoli jednowodorotlenowych. Stopień adsorpcji rezorcyny jest nieco mniejszy od stopnia adsorpcji fenolu, jednak nie był niższy od 96%, nawet dla wyższych stężeń i większych prędkości przepływu wody.
- adsorpcja na węglu aktywnym tetrapopylenobenzenosulfonienu i n-alkilobenzenosulfonienu jest dużo mniejsza od adsorpcji fenoli

Po 10 dniowym okresie adsorpcji na węglu aktywnym substancji organicznych z wody wiślanej oraz przy szybkości przepływu wody 130 ml/min, adsorpcja TBS i n-ABS spada już poniżej 90%. Po 15 dniowym okresie adsorpcji substancji organicznych z wody wiślanej, adsorpcja TBS i n-ABS spada poniżej 80%.

- adsorpcja indolu na węglu aktywnym Carbopol 245 zachodzi w nieco mniejszym stopniu od adsorpcji rezercyny,
- adsorpcja chinoliny jest trochę słabsza od adsorpcji TBS i n-ABS.

Tabl. 11 przedstawia średnie stopnie adsorpcji badanych substancji, obliczone dla 10 i 15 dniowego okresu adsorpcji substancji organicznych z wody wiślanej / są to średnie arytmetyczne z trzech i czterech pomiarów adsorpcji badanych substancji, dokonanych po przefiltrowaniu 9 l roztworu badanych substancji/. Po 10 dniowym okresie adsorpcji substancji organicznych z wody wiślanej, węgiel aktywny Carbopol 245 zadsorbował ok. 2820 mg O_2 /w przeliczeniu na utlenialność/ tych substancji. W tym samym czasie na węglu aktywnym uległo adsorpcji: po 15 mg badanych węglowodorów i insektycydów chloroorganicznych, po 150 mg chinoliny i indolu oraz po 165 mg badanych fenoli, TBS i n-ABS; razem ok. 1560 mg substancji. Odpowiada to hipotetycznemu składowi zanieczyszczeń organicznych wody, zawierającej substancje zawarte w wodzie wiślanej, oraz badane substancje o stężeniach: węglowodory i insektycydy - po 8,0 $\mu\text{g/l}$, fenole, TBS i n-ABS po 0,038 mg/l oraz indol i chinolina - po 0,080 mg/l. W ciągu 15 dniowego okresu adsorpcji ilości zadsorbowanych, wzorcowych substancji organicznych wzrosły o 1/3 /węglowodory i insektycydy - po 20 mg, chinolina i indol - po 200 mg oraz fenole, TBS i n-ABS po 220 mg, a ich

hipotetyczne stężenia wynosiły węglowodory i insektycydy - po 0,007 mg/l, indol i chinolina po 0,071 mg/l, fenole, TBS i n-ABS po 0,073 mg/l.

Średnie stopnie adsorpcji badanych substancji organicznych, dla 10 i 15 dniowego okresu adsorpcji, podane w Tabl.11 odnoszą się więc do wody wiślanej zawierającej badane substancje o stężeniach pośrednich, pomiędzy stężeniami stosowanymi w badaniach /0,5 i 5,0 mg/l/ a podanymi wyżej stężeniami hipotetycznymi.

Z danych w Tabl. 11 wynika, że średni stopień adsorpcji na węglu aktywnym węglowodorów, insektycydów chloroorganicznych i fenoli jest bliski 100% /powyżej 99%/. Adsorpcja TBS, n-ABS oraz chinoliny nie jest pełna, i zależy w dużym stopniu od ich stężenia oraz prędkości przepływu wody. Przy mniejszej prędkości przepływu wody /65 ml/min/ oraz mniejszym stężeniu /0,5 mg/l/ można przyjąć, że anionosektywne substancje powierzchniowo-czynne adsorbują się na węglu aktywnym Carbopol 243 co najmniej w 95%, w czasie 10 dniowego procesu adsorpcji.

Wyniki badań desorpcji badanych substancji organicznych chloroformem w aparacie Soxhleta przedstawione są w Tabl.10 oraz na wykresach na rys. 21. Przedstawione wyniki wskazują, że stopień desorpcji poszczególnych składników jest różny i w różny sposób zależy od czasu prowadzenia procesu ekstrakcji.

Szczegółowo, otrzymane wyniki przedstawiają się następująco:

- węglowodory alifatyczne desorbują się z węgla aktywnego w dość dużym stopniu, i znaczna ich część desorbuje się już po 15 godzinnym okresie ekstrakcji /ponad 77% desorpcji n-heksadekanu/. Otrzymany, mniejszy stopień desorpcji n-tridekanu może być spowodowany jego częściową stratą podczas procesu suszenia węgla/ temp.wrzenia n-tridekanu 230°C/.

- stopień desorpcji węglowodorów aromatycznych jest mniejszy od stopnia desorpcji węglowodorów alifatycznych i maleje wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego. Zjawisku zmniejszania się stopnia desorpcji wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego towarzyszy coraz bardziej równomierny przyrost w czasie ilości wyekstrahowanych substancji,
- desorpcja ^{*}insektycydów chloroorganicznych przebiega podobnie do desorpcji węglowodorów alifatycznych; znaczna ich część desorbuje się po 15 godzinnym okresie ekstrakcji. Z badanych insektycydów chloroorganicznych najlepiej desorbuje się metoksychlor /92,3% desorpcji po 70 godz czasie ekstrakcji/ a naj słabiej lindan /77% desorpcji/.
- desorpcja fenoli zachodzi w różnym stopniu zależnie od badanego związku. Fenol, o-krezo, o-chlorofenol, p-chlorofenol i 3,5 -ksylen-1-ol desorbuje się z węglem aktywnym w dużym stopniu /od 79% do 3,5 -ksylen-1-olu do 94,0 % dla o-krezolu/ podobnie do węglowodorów alifatycznych i insektycydów chloroorganicznych 2,4 dwuchlorofenol, o-nitrofenol, α naftal oraz pirokatechina, rezorcyna i hydrochinon desorbują się chloroformem znacznie słabiej /stopień odzysku hydrochinonu wynosi tylko ok. 30%, a pozostałych w.w fenoli poniżej 20%/.
- stopień desorpcji chinoliny w czasie 70 godz ekstrakcji chloroformem wynosi 58,2%; rośnie on systematycznie z czasem trwania procesu ekstrakcji /w czasie 15 godz stopień desorpcji wynosił tylko 21,2 %, po czasie 30 godz - 34,0%/.
- stopień desorpcji indolu jest niewielki i zależy od czasu powodzenia ekstrakcji.
- mieszanina TBS i n-ABS prawie w ogóle nie ulega desorpcji z

węgla aktywnego za pomocą chloroformu /0,145 % desorpcji w czasie 70 godz procesu ekstrakcji/.

Z wykresu na rys. 22 widać, że ilość zaadsorbowanych aniono-aktywnych SPC za pomocą chloroformu wzrasta z czasem w sposób liniowy. Z wykresów przedstawionych na rys. 21 wyznaczyć można dla każdego badanego związku jego stopień desorpcji chloroformem w ciągu 35 godzinnego /czas ekstrakcji polecany do oznaczania CCE/, oraz 57 godzinnego /czas ekstrakcji w którym desorbuje się chloroformem 90% substancji z wody wiślanej, ulegających desorpcji w ciągu 120 godz/ czasu ekstrakcji. Wyniki te, w-raz z niekórym stopniem desorpcji, osiągniętym po 72 godzinnej ekstrakcji chloroformem przedstawione są w Tabl.10

Substancje organiczne z wody wiślanej, zaadsorbowane na węglu aktywnym razem badanymi substancjami wzorcowymi, mają niewielki wpływ na ich desorpcję z węgla za pomocą chloroformu. 72 godzinna ekstrakcja chloroformem węgla aktywnego z zaadsorbowanymi substancjami wzorcowymi i substancjami z wody wiślanej pozwoliła na osiągnięcie następujących stopni desorpcji badanych substancji: n-heksadekan 79,8%, naftalen -79,4%, DDT - 60,8%, fenol -82,4%, chinolina 57,7% /Tabl.10/.

Ekstrakcja etanolem węgla aktywnego Carbopol 24S z zaadsorbowanymi na nim fenolami /po 72 godz ekstrakcji chloroformem/ powoduje wyekstrahowanie się dalszej, ale b.niewielkiej ilości tych związków. 25 godzinna ekstrakcja etanolem /po ekstrakcji chloroformem/ nie powoduje jednak pełnej ekstrakcji tych związków. Ilości wyekstrahowanych fenoli po 72 godz ekstrakcji chloroformem i ~~25 godz ekstrakcji etanolem~~ podane są w tabl.10.

Przebieg ekstrakcji węgla aktywnego Corbopol 24S, z zaadsorbowaną na nim mieszaniną TBS i n-ABS za pomocą etanolu /po 70 godz ekstrakcji chloroformem/ przedstawiony jest na wykresie na rys.

23. Jak widać z przedstawionego wykresu ekstrakcja TBS i n-ABS etanolem jest mało efektywna. Podczas 83 godzinnego czasu ekstrakcji uległo desorpcji tylko ok. 38 % zaadsorbowanej mieszaniny TBS i n-ABS, natomiast czas ekstrakcji równy 25 godz /czas polecany do oznaczenia CAE/ pozwala na desorpcję tylko ok. 16% zaadsorbowanych związków.

Znacznie lepsze rezultaty desorpcji z węgla aktywnego Carbopol 24S anionoaktywnych SPC daje ekstrakcja mieszaniny: benzen-metanol = NH_4OH 50:50=1.

Desorpcja TBS+n-ABS w warunkach dynamicznych, podana wyżej mieszanina dała następujące wyniki:

- pierwsze 500 ml eluatu zawierało średnio 18,2 mg tj. 85,0% zaadsorbowanych SPC,
- drugie 500 ml eluatu zawierało średnio 1,8 mg tj. 8,4 % zaadsorbowanych SPC,
- trzecie 500 ml eluatu zawierało średnio 0,45 mg tj. 2,1% zaadsorbowanych SPEC.

Ogółem desorpcja za pomocą 1,5 l roztworu: metanol+ benzen: NH_4OH 50:50=1 w warunkach dynamicznych pozwoliła na odzysk 95,5% zaadsorbowanej na węglu aktywnym mieszaniny TBS+ n-ABS.

Jeszcze lepsze wyniki osiągnięto podczas desorpcji z węgla aktywnego anionoaktywnych SPC za pomocą podanego wyżej roztworu w warunkach statycznych. Podczas pierwszego etapu ekstrakcji desorpcji uległo 18,4% tj. 85,8 %, podczas drugiego etapu 2,57 mg tj. 12.0 % a podczas trzeciego etapu ekstrakcji 0,38 tj

1,2 % zaadsorbowanych TBS i n-ABS. Ogółem w tych warunkach desorpcji uległo 99,5% zaadsorbowanej mieszaniny TBS + n-ABS; desorpcja była więc prawie pełna. Wyniki te wskazują, że już dwustopniowa ekstrakcja węgla aktywnego podana wyżej mieszanina rozpuszczalników pozwala na b. dużą, bo wynoszącą aż 97,7% desorpcję mieszaniny TBS + n-ABS.

W drugiej serii badań desorpcji z węgla aktywnego anionoaktywnych SPC, w której zastosowano znacznie mniejsze ilości badanych substancji /po 1mg TBS+n-ABS na 100 ml węgla aktywnego Carbopol 24S/ otrzymano następujące wyniki:

- w wyniku adsorpcji SPC w warunkach dynamicznych, w pierwszej 500 ml porcji elutu znajdowało się 77%, w drugiej 16,1 %, a w trzeciej 3 % zaadsorbowanych TBS+n-ABS. Całkowity stopień desorpcji wyniósł tu więc 95%.
- w warunkach statycznych, podczas ogrzewania roztworu z węglem aktywnym pod chłodnicą zwrotną, pierwszy etap ekstrakcji pozwolił na osiągnięcie 83, % desorpcji anionoaktywnych SPC, drugi etap - na 13 %, a trzeci etap na 2 % desorpcję w.w. substancji. Całkowity stopień desorpcji wyniósł tu więc 98 %, a stopień desorpcji uzyskiwany za pomocą dwustopniowej ekstrakcji - 96 %.

Wyniki badań desorpcji z węgla aktywnego Carbopol 24S, anionoaktywnych SPC przedstawione są w Tabl.12.

Przedstawione wyżej wyniki badań świadczą o tym, że desorpcja anionoaktywnych SPC w warunkach statycznych, podczas ogrzewania węgla aktywnego z rozpuszczalnikiem pod chłodnicą zwrotną, jest bardziej efektywna od adsorpcji w warunkach dynamicznych; ilość zastosowanego roztworu /metanol:benzen- NH_4OH 50:50=1

może być mniejsza a stopień desorpcji jest większy.

3.5. Badanie nad rozdzieleniem substancji organicznych, wyodrębnionych z wód naturalnych, na frakcje za pomocą ekstrakcji przy różnym pH

3.5.1. Metodyka badań

Badania powyższe przeprowadzono w oparciu o schemat rozdzielu zaproponowany przez Middletona /41/, i przedstawiany na rys.1.

Wyodrębnione z wody wiślanej substancje organiczne, obecne w roztworze chloroformowym, zależano pod zmniejszonym ciśnieniem do obj. 50 ml i poddawano procesowi ekstrakcji roztworami: NaCl/KaOH 20%/5% oraz NaCl/HCl 20%/5%.

Po opracowaniu optymalnego schematu rozdzielu substancji organicznych, wyodrębnionych z wody wiślanej, zbadano jego efektywność do rozdzielu na frakcje wzorcowych substancji organicznych, wymienionych w poprzedniej części pracy.

3.5.2. Przebieg badań i otrzymane wyniki

Jak wspomniano wyżej, punktem wyjścia do badań był schemat rozdzielu zaproponowany przez Middletona /41/. Wprowadzono jednak już na początku badań dość istotną zmianę. Otrzymanego ekstraktu węglowo-chloroformowego /BWC/ z wody wiślanej, nie odparowano w całości do sucha, a zależono tylko do 50 ml. Zmiana ta wynikała z następujących powodów: Odparowanie całego ekstraktu do sucha mogłoby spowodować pewne zmiany obecnych w nim zanieczyszczeń organicznych /utlenianie się substancji ew. utlenianie/. Powtórne rozpuszczenie tych substancji w 25 ml eteru etylowego mogłoby pociągnąć za sobą pozostanie części substancji nierozpuszczonych, które nie

mogłyby być dalej badane razem z substancjami obecnymi w roztworze. Oddzielne badanie tych substancji nie miałoby sensu, gdyż w osadzie nierozpuszczalnym w eterze etylowym mogą znajdować się związki które również znajdują się w roztworze eterowym. Zateżnienie otrzymanego ekstraktu węglowo-chloroformowego do obj. 50 ml nie powodowało wytrącania się osadu /dalsze zateżnienie do 25 ml powodowało wytrącenie się małej ilości osadu/, więc roztwór ten mógł być badany dalej zgodnie z przedstawionym schematem. Otrzymany roztwór chloroformowy, wyodrębnionych z wody wiślanej substancji organicznych /BWC/ o objętości 50 ml, poddano ekstrakcji roztworem NaCl/HCl 20%/5%. Ekstrakcję przeprowadzono 4-krotnie, 15 ml porcjami roztworu. W wyniku ekstrakcji warstwy wodne zabarwiły się na kolor żółto brązowy; natężenie barwy kolejno otrzymanych ekstraktów wodnych było jednak coraz słabsze /trzecia porcja ekstraktu była już b. słabo zabarwiona, a czwarta porcja prawie bezbarwna/. Ekstrakty wodne połączono i poddano ekstrakcji trzema 15 ml porcjami eteru etylowego /trzecia porcja eteru etylowego była po ekstrakcji już bezbarwna/. Zastosowanie tej ekstrakcji wynikało z następujących powodów: w trakcie wstępnych badań substancji organicznych występujących w wodzie wiślanej stwierdzono, że część kwasów fulwowych, rozpuszczalna w chloroformie rozpuszcza się również dobrze w roztworze wodnym zawierającym NaCl i HCl. Ponieważ kwasy fulwowe znajdują się również w ekstrakcie węglowo-chloroformowym /BWC/, jego ekstrakcja roztworem NaCl/HCl może spowodować wyekstrahowanie się z roztworu chloroformowego nie tylko związków o charakterze zasadowym i amfoterycznym jak to zakłada schemat na rys.1 ale również związków o charakterze kwasów organicznych,

oraz nawet związków obojętnych /w ilościach wynikających z prawa podziału tych substancji pomiędzy chloroform a roztwór NaCl/HCl 20%/5%/. Powtórna ekstrakcja otrzymanego ekstraktu wodnego za pomocą eteru etylowego umożliwiła usunięcie tych substancji z frakcji "zasad organicznych" i "związków amfoterycznych". Zastosowanie do tej ekstrakcji eteru etylowego /zamiast chloroformu/ wynikało z jego nieco większej polarności lotności. Otrzymane ekstrakty eterowe, po odparowaniu rozpuszczalnika dołączono do wyjściowego roztworu chloroformowego. Wyekstrahowanie eterem etylowym "zasad organicznych" i substancji amfoterycznych z roztworem NaCl/HCl jest mniej prawdopodobne, gdyż związki te w roztworze kwaśnym tworzą sole o budowie jonowej, trudniej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, a dużo lepiej w wodzie.

Roztwór wodny "zasad organicznych" i "substancji amfoterycznych" alkalizowano nadmierem stałego NaOH i ekstrahowano eterem etylowym /4x25 ml eteru etylowego/. Otrzymane ekstrakty eterowe były słabo zabarwione; natężenie barwy było coraz słabsze dla każdego, kolejnego otrzymanego ekstraktu. Ekstrakty te po wysuszeniu bezw. Na_2SO_4 odparowywano do sucha w słabym strumieniu zimnego powietrza i ważono /czwarta porcja ekstraktu eterowego nie zawierała już prawie ekstrahowanych substancji/.

Pozostały po ekstrakcji eter etylowy, alkaliczny, wodny roztwór substancji organicznych poddawano ekstrakcji za pomocą alkoholu izobutyloвого. Alkohol izobutylovery wyekstrahował /3x25 ml izobutyłu/ /po ekstrakcji eterem etylowym/ z wodnego roztworu dalszą ilość barwnych substancji organicznych. Otrzymane ekstrakty izobutanolowe suszono bezw. Na_2SO_4 , po czym rozpuszczalnik

odparowywano. Pozostały osad rozpuszczano w acetonie, nierozpuszczalny osad soli NaCl , Na_2SO_4 oddzielono od roztworu acetonowego, następnie aceton odparowano a pozostały żółto-brunatny osad substancji organicznych zważono.

W ten sposób otrzymano 2 frakcje "zasad organicznych" - eterową i izobutanolową, które oznaczono jako EWC-ZE i EWC-ZiB. Pozostały, po wyekstrahowaniu "zasad organicznych" alkaliczny, wodny roztwór substancji organicznych /roztwór ten miał nadal barwę żółto brązową/ zobojętniono nadmiarem CH_3COOH i poddano ekstrakcji eterem etylowym. Ekstrakcja ta nie dała jednak prawie żadnego efektu. Ilość wyekstrahowanych eterem etylowym substancji organicznych była znikoma /ok. 3mg, a ekstrakt eterowy był bezbarwny/. Zastosowanie do ekstrakcji alkoholu izobutyloвого pozwoliło na wyekstrahowanie dość znacznej ilości substancji organicznych: mimo to ekstrakcja była niepełna /roztwór wodny ekstrahowano pięciokrotnie porcjami po 25 ml izobutanolu i dopiero ostatecznie porcja ekstraktu izobutanolowego była wyraźnie bezbarwna/: pozostały po ekstrakcji izobutanolem roztwór wodny miał nadal słabą, jasno-żółtą barwę. Ekstrakt izobutanolowy po osuszeniu, odparowaniu rozpuszczalnika, rozpuszczono w acetonie, oddzielono nierozpuszczalny osad soli nieorganicznych, aceton odparowano, a pozostały żółto brązowy osad substancji organicznych zważono. Otrzymane frakcje /substancje amfoteryczne/ oznaczono jako EWC-A.

Pozostały /po oddzieleniu EWC-ZE, EWC-ZiB oraz EWC-ZA/ roztwór chloroformowy poddano drugiej ekstrakcji, tym razem roztworem NaCl/NaOH 20%/5%. Ekstrahowano 4 porcjami po 15 ml roztworu NaCl/NaOH /czwarta porcja ekstraktu była już bezbarwna,

w wyniku czego otrzymano żółto-brązowy, wodny roztwór substancji organicznych o charakterze kwasów. Otrzymany roztwór wodny ekstrahowano 2 x 20 ml eteru etylowego, a otrzymane ekstrakty eterowe /po osuszeniu i odparowaniu eteru/ zawrócono do pozostałego roztworu chloroformowego. Ekstrakcja ta miała na cel zawrócenie do roztworu chloroformowego ew. substancji obojętnych, które dzięki swej rozpuszczalności w wodzie mogłyby przejść częściowo do frakcji kwasów organicznych.

Otrzymany, wodny roztwór "kwasów organicznych" zakwaszono nadmiarem HCl i poddano ekstrakcji eterem etylowym. Ekstrahowano pięcioma 25 ml porcjami eteru etylowego, i dopiero ostatni ekstrakt eterowy był bezbarwny i zawierał znikome ilości /ok. 2mg/ żółtych substancji organicznych. Roztwór wodny, po ekstrakcji eterem etylowym był nadal zabarwiony, co świadczyło o niepełnym wyekstrahowaniu zawartych w nim substancji organicznych.

Dlatego też, roztwór ten poddano dalszej ekstrakcji, za pomocą alkoholu izobutyłowego. Ekstrahowano 4 porcjami po 20 ml izobutanolu /ostatni ekstrakt izobutanolowy był już bezbarwny/. Po odparowaniu izobutanolu pozostały osad rozpuszczono w acetonie, oddzielono nierozpuszczalny osad soli nieorganicznych, aceton odparowano, a pozostały osad dołączono do ekstraktu eterowego. Otrzymaną frakcję "kwasów organicznych" oznaczono jako EWC-K. Ekstrakcja wodnego roztworu "kwasów organicznych" alkoholem izobutyłowym nie pozwoliła na wyekstrahowanie wszystkich, obecnych w nim substancji organicznych; po skończonej ekstrakcji roztwór wodny był nadal lekko-żółty.

Zastosowany schemat rozdziału substancji organicznych, wyodrębnionych z wody wiślanej, wchodzących w skład ekstraktu węglowo-chloroformowego, przedstawiony jest na rys. 24,

natomiast wyniki zawartości poszczególnych frakcji, wchodzących w skład EWC podane są w Tabl. 13.

Wszystkie frakcje /"zasady organiczne, "związki amfoteryczne" "kwasy organiczne" oraz "substancje obojętne"/ otrzymane w wyniku rozdziału substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej, wchodzących w skład EWC miały barwę żółto-brunatną i charakterystyczny zapach. Wygląd i zapach ^{frakcji} EWC-K były b. podobne do wyglądu i zapachu frakcji kwasów fulwowych wyodrębnionych z wody wiślanej za pomocą Asmitu 259N, ekstrahującej się z zakwaszonego roztworu wodnego za pomocą eteru etylowego. Zapach frakcji EWC-ZE był b. intensywny, niepodobny do zapachu pozostałych frakcji i przypominał nieco zapach chinoliny. Zapach frakcji obojętnej /EWC-O/ był również dość intensywny i b. nieprzyjemny: nie przypominał on jednak zapachu żadnej ze znanych substancji organicznych. Zapachy frakcji EWC-A i EWC-Z i B były b. słabe.

Widma w podczerwieni oraz nadfiolecie /p.3.8/ otrzymanych frakcji były do siebie b. podobne i przypominały widma frakcji związków humusowych wyodrębnionych z wody wiślanej. Również widmo w podczerwieni frakcji EWC-O posiadało b. szerokie i intensywne pasmo absorpcji grupy karboksylowej.

Wyniki powyższe świadczą o tym, że zdecydowana większość substancji organicznych zawartych w wodzie wiślanej i wchodzących w skład ekstraktu węglowo-chloroformowego składa się ze związków o budowie i właściwościach podobnych do budowy i właściwości substancji humusowych.

Ciekawą grupę substancji stanowią wyodrębnione drogą ekstrakcji tzw. "zasady organiczne". Są to substancje, podobne jak związki humusowe o barwie żółto-brunatnej, dość dobrze rozpuszczalne w

wodzie, różnią się jednak od związków hamusowych charakterystycznym i intensywnym "śłodkim" zapachem, przypominającym zapach chinoliny. Ich zawartość w ekstrakcie węglowo-chloroformowym wynosiła za każdym razem ok. 3,5%. Ciekawym problemem było, czy tego typu substancje znajdują się również w ekstrakcie węglowo-alkoholowym /EWA/. W tym celu 500 mg substancji wchodzących w skład EWA /zastosowanego do badań ekstrakt EWA pochodził z obu filtrów węglowych, z pierwszej serii badań procesu adsorpcji w dn.14.II-28.II.1972/ rozpuszczono w 50 ml roztworu NaCl/HCl 20%/5%. Roztwór ten poddano ekstrakcji eterem etylowym w ilości 5 x 25 ml eteru etylowego, następnie zakwaszono i ekstrahowano eterem etylowym w ilości 4 x 25 ml eteru etylowego /czwarta porcja ekstraktu eterowego była już bezbarwna/. Po osuszeniu ekstraktu i odparowaniu eteru etylowego otrzymano 6,3 mg żółto - brunatnych substancji, o wyglądzie i zapachu identycznym z frakcją EWC-ZE. Otrzymane 6,3 mg "zaseb organicznych" stanowi ok. 1,26% całego ekstraktu węglowo-alkoholowego, a więc ilość b. zbliżoną do zawartości EWC-ZE w całkowitym EWC /Tabl.13/.

Efektywność przedstawionego na rys. 24 schematu rozdzielu EWC na frakcje. w zastosowaniu do badanych wzorcowych substancji organicznych przedstawiona jest w tabl. 14. Jak widać z przedstawionych wyników wszystkie badane fenole przechodzą prawie całkowicie do frakcji "kwasów organicznych", i to już podczas ekstrakcji roztworu wodnego /NaCl i HCl/ dwoma porcjami eteru etylowego. Chinolina również przechodzi prawie w 100 % do frakcji EWC-ZE. Nieco inaczej od chinoliny zachowuje się w tych warunkach indol. Ok. 47 % jego ilości pozostaje we frakcji EWC-O, a tylko

ok. 9,3 % przechodzi do frakcji zasad organicznych.

3.6. Badanie nad zastosowaniem chromatografii kolumnowej do rozdzielenia wyodrębnionych zanieczyszczeń organicznych

3.6.1. Metodyka badań

Badaniem objęto substancje organiczne wyodrębnione z wody /po ich rozdzieleniu na frakcje wg.p.3.5/ oraz substancje wzorcowe. Ilości substancji wzorcowych, objętych tymi badaniami były większe niż w poprzednich badaniach, i obejmowały następujące związki:

- a/ węglowodory alifatyczne: n-tridekan, n-heksadekan, eikozan
- b/ węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe: naftalen, dwufenyl, fluoren, fluorant^en, piren, chryzen, perylen i 3,4 benzopiren
- c/ fenole: fenol, o-krezol, m-krezol, o-chlorofenol, p-chlorofenol, 2,4-dwuchlorofenol, 3,5-kajalen -1-ol, α -naftel, o-nitrofenol, rezorcyna, p-^rokatechina, hydrochinon i pirogalol
- d/ insektycydy chloroorganiczne : DDT, lindan, metoksychlor
- e/ tetrapopylenobenzenosulfonian, n-alkilobenzenosulfonian i kerylobenzynosulfonian sodowy
- f/ chinolinę i indol

Do badań tych zastosowano następujące adsorbenty:

/uszerokowane wg wzrastającej zdolności adsorpcyjnej /100 / /.

- węgiel magnezu f-my Woelm
- żel krzemionkowy f-my Merck, 0,05-0,2 mm
- tlenek glinu standaryzowany, wg Brockmana
- tlenek glinu o I stopniu aktywności f-my Woelm.

Rozdział chromatograficzny prowadzono z zastosowaniem kolumn

chromatograficznych o średnicy 20,14 i 12 mm /rys.25/. Wysokość warstw adsorbentów w kolumnie wynosiły 15 lub 12 cm.

Do badań chromatograficznych stosowano ok. 50-60 mg ilości w.w substancji wzorcowych. Zbierano 5 ml frakcje eluatów, w których zawartość substancji wzorcowych oznaczono metodą wagową.

3.6.2. Przebieg badań i otrzymane wyniki

3.6.2.1. Rozdział substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej, wchodzących w skład frakcji EWC-0

Rozdział substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej, za pomocą chromatografii kolumnowej rozpoczęto od frakcji EWC-0, otrzymanej w wyniku rozdziału ekstraktu węglowo-chloroformowego, pochodzącego z węgla aktywnego z pierwszej serii badań procesu adsorpcji /w dn.14-28.II.1972/. W tym celu 100 mg badanych substancji /w eterze naftowym/ naniesiono na kolumnę z SiO_2 o średnicy $\phi = 12$ mm, i wysokości warstwy $h = 12$ cm. Elucję kolumny rozpoczęto od eteru naftowego. Następnymi stosowanymi rozpuszczalnikami /o wzrastającej polarności/ były: benzen, chloroform, octan etylu, aceton, alkohol etylowy i woda. Elucję prowadzono 100 ml objętościami każdego rozpuszczalnika. Naniesione na kolumnę z SiO_2 substancje organiczne utworzyły u szczytu kolumny pasmo o szerokości ok. 5 mm i intensywnej brązowej barwie. Elucja eterem naftowym nie spowodowała widocznych zmian w kolumnie: brązowe pasmo u góry kolumny nie zostało naruszone, a warstwa żelu krzemionkowego znajdująca się pod pasmem była biała. Zbierany eluat eterowy /oznaczony jako EWC-OE/ był bezbarwny. Po odparowaniu eteru naftowego pozostały osad miał barwę jasno-żółtą, a ilość jego wynosiła 18,3 mg. Elucja benzenem spowodowała "przesuwanie się" części substancji znajdujących

się w brązowym pasmie u góry kolumny-żel krzemionkowy poniżej tego pasma stał się jasno-żółty. Otrzymany eluat benzenowy był słabo zabarwiony /barwa jasno-żółta/; natężenie jego barwy początkowo rosło do ok. 50 ml, następnie malało, a ostatnie 20 ml eluatu benzenowego było bezbarwne. Po odparowaniu benzenu, otrzymano żółty osad substancji organicznych, którego ilość wyniosła 18,1 mg/EWC-OB/. Elucja kolumny chloroformem spowodowała wyraźne naruszenie brązowego pasma u góry kolumny. Żółto-brunatne substancje organiczne zaczęły szybko przesuwad się ku dołowi, i po pewnym czasie cała warstwa żelu krzemionkowego przybrała intensywne zabarwienie żółto-brunatne. Pierwsze porcje eluatu chloroformowego miały intensywną żółto-brunatną barwę, następne coraz słabszą, a ostatnie 10 ml eluatu było prawie bezbarwne / w tym czasie część warstwy SiO_2 nieco się "rozjaśniła"/. Pozostały po odparowaniu chloroformu osad miał intensywną żółto-brunatną barwę, a jego ilość wynosiła 12,8 mg. Octan etylu spowodował wydłużenie się dalszych ilości barwnych substancji organicznych, których ilość wynosiła 6,2 mg /EWC-OO/. Zastosowanie do elucji kolumny acetonu spowodowało b. widoczne przesuwanie się ku dołowi kolumny barwnych substancji organicznych; w trakcie elucji można było zauważyć powstanie i przesuwanie się dość szerokiego pasma duowanych substancji. Ok. 70 ml acetonu spowodowało całkowite wydłużenie się "pasma" żółto-brązowych substancji organicznych i końcowe porcje eluatu acetonowego ^{były} b. słabo zabarwione. Ogółem aceton wydłużył 22,3 mg barwnych substancji organicznych /EWC-OAc/. Po elucji acetonem cała warstwa żelu krzemionkowego stała się znacznie jaśniejsza, jednak ok. 3 cm górnej warstwy SiO_2 była nadal b. silnie zabarwiona. Elucja następnym rozpuszczalnikiem 96% alkoholem

etylowym spowodowała wyelutowanie się żółto- brązowych substancji organicznych zawartych w górnej części kolumny, a otrzymany eluat alkoholowy był b. silnie zabarwiony. Ogółem alkohol etylowy spowodował wyelutowanie się 22,0 mg barwnych substancji organicznych /BWC-OA/. Woda wyelowała jeszcze 6,0 mg substancji organicznych /BWC-OW/, a reszta barwnych substancji organicznych pozostała w części górnej warstwy SiO_2 /dalejsza elucja wodą nie dała już żadnego rezultatu/.

Ogółem z kolumny wyelutowano ze pomocą rozpuszczalników 96,7 mg tj. 96,7% naniesionych na kolumnę substancji organicznych z wody, wchodzących w skład frakcji BWC-O.

Otrzymane wyniki świadczą o tym, że frakcja ta stanowi b.złożoną mieszaninę barwnych substancji organicznych o znacznej polarności. Przypuszczenia te potwierdzają widma w podczerwieni, wykonane dla każdej frakcji, otrzymanej z chromatografii kolumnowej /dokładne omówienie otrzymanych widm w podczerwieni znajduje się w p.3.8/. Frakcja BWC-OE zawiera znaczną ilość substancji posiadających grupy karbonylowe oraz eterowe i estrowe. Frakcja benzenowa /BWC-OB/ oprócz grup karbonylowej, estrowych i eterowych zawiera małą ilość grup karbonylowych natomiast frakcje: octanowa, acetonowa, alkoholowa i wodna zawierają już przede wszystkim substancje o charakterze kwasów karboksylowych /wyraźne pasmo ok. 3200 cm^{-1} , a widma tych frakcji podobne do widm frakcji kwasów fulwowych/.

Otrzymane wyniki świadczą również o tym, że żel krzemionkowy, stosowany w warunkach opisanych wyżej jest dobrym absorbentem do frakcjonowania większości substancji wchodzących w skład frakcji BWC-O, jest natomiast za słabym adsorbentem do frakcjonowania

substancji mało polarnych, takich jak węglowodory czy insektycydy chloroorganiczne /frakcja eterowa EWC-OE, zawierała substancje o większej polarności, zawierające grupy karbonyłowe/.

Otrzymane frakcje EWC-OE, EWC-OB i EWC-OC odznaczały się charakterystycznym, ostrym i nieprzyjemnym zapachem, w odróżnieniu od frakcji EWC-OO i EWC-oAc, które miały przyjemny, roślinny zapach, zbliżony do zapachu otrzymanej poprzednio frakcji kwasów fulwowych. Frakcje EWC-oA i EWC-OW miały zapach b. słaby.

Następne badania miały na celu zbadanie rozdzielności frakcji EWC-OE, EWC-OB i EWC-OC^{na} adsorbencie o większej zdolności adsorpcyjnej, jakim jest tlenek glinu 3 /standaryzowany wg Brockmana/. Rozdział^k na tlenku glinu 3 prowadzono stosując kolumnę o średnicy $\phi = 14$ mm i wysokości warstwy Al_2O_3 $h = 12$ cm. Do rozdzielania użyto 118,5 mg substancji wchodzących w skład frakcji EWC-OE, EWC-OB i EWC-OC otrzymanych w warunkach opisanych wyżej/z węgla aktywnego z pierwszej i drugiej serii badań procesów adsorpcji/. Elucję prowadzono następującymi rozpuszczalnikami + heksanem w ilości 100 ml, CCl_4 - 100 ml, benzenem - 150 ml, mieszaniną benzen-chloroform 1:1 - 100 ml, chloroformem - 100 ml i acetonem - 100 ml. Eluat heksanowy był bezbarwny. Po odparowaniu rozpuszczalnika, w strumieniu zimnego powietrza, pozostałość stanowił biały osad o konsystencji i zapachu parafiny, i stosunkowo niskiej temperaturze topnienia /w ten. - $50^{\circ}C$ cały osad zamienił się w ciecz/. Ilość otrzymanego osadu wynosiła 9,8 mg. Widma w podczerwieni otrzymanej frakcji nasuwało przypuszczenie, że główną część otrzymanej frakcji heksanowej /O-H/ stanowią węglowodory alifatyczne z małą ilością pierścieni aromatycznych oraz związków o charakterze eterów. Zastosowanie do elucji CCl_4 spowodowało powstanie b.słabego żółtego pasma, które w trakcie prowadzenia

procesu elucji przesunęło się b.powoli do dołu /pod wpływem 100 ml CCl_4 przesunęło się na odległość 5 cm/. Otrzymany eluat za pomocą CCl_4 /O-Cz/ był b.słaby żółty, a po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano 7,5 mg jasno-żółtych substancji o charakterystycznym, ostrym zapachu.

Elucja za pomocą benzenu spowodowała szybkie wydzielanie się powstałego uprzednio żółtego pasma. Dlatego też zebrano dwie frakcje benzenowe : O-B1 0-70 ml, zawierająca substancje wydzielane przed pasmem, oraz O-B2 70-150 ml, substancje tworzące pasmo oraz eluujące się za pasmem. Ilości barwnych substancji organicznych znajdujących się w obu frakcjach benzenowych wynosiły: O-B1 - 7,7 mg i O-B2 - 22,3 mg. Substancje zawarte w obu frakcjach benzenowych odznaczały się intensywnym i nieprzyjemnym zapachem; zapachy te były do siebie podobne, ale zapach frakcji O-B2 był trochę bardziej intensywny. Elucja benzenem spowodowała utworzenie się drugiego pasma, które po odebraniu całej ilości benzenu przesunęło się do ok. połowy długości kolumny. Pasma to zostało całkowicie wydzielone mieszaniną benzen-chloroform 1+1. Otrzymana frakcja O-BC, w ilości 14,0 mg miała wygląd i zapach zbliżony do frakcji O-B1 i O-B2. Kolejny rozpuszczalnik, chloroform, spowodował wydzielanie się dużej ilości substancji organicznych /42,8 mg/. Otrzymana frakcja chloroformowa /O-C/ miała charakterystyczny, ostry zapach, nieco inny i mniej ostry od zapachu frakcji poprzednich. Elucja acetonem pozwoliła na wydzielanie 11,3 mg barwnych substancji organicznych. Zapachu znacznie słabszym od zapachu poprzednich frakcji /O-Ac/. Widna w podczerwieni otrzymanych frakcji wykazały, że frakcje O-Cz i O-B1 składają się głównie ze związków tlenowych o charakterze obojętnym, zawierających dużą liczbę grup karbonylo-

wych i eterowych. Frakcje O-B2, OBC i O-C zawierały pewne ilości związków o charakterze b.słabych kwasów organicznych. Jak więc widać z przedstawionych badań chromatografia kolumnowa na tleni^K glinu S wg Brockmanna w opisanych wyżej warunkach pozwoliła na oddzielenie węglowodorów od związków tlenowych i b. słabych kwasów organicznych.

Chromatografia na tleni glinu S wg Brockmanna, podanych wyżej warunkach została następnie zastosowana do rozdzielania substancji wzorcowych, przechodzących do frakcji obojętnej w wyniku frakcjonowania BWC za pomocą ekstrakcji przy różnym pH.

Wyniki tych badań przedstawiają się następująco:

- n-tridekan, n-heksadekan i ekozan eluują się razem. Całkowite ich ilości zostały wydzielone w pierwszych 30 ml eluatu heksanowego, a największe ich ilości znajdowały się we frakcji 15-20 ml heksanu.
- naftalen - całkowicie został wydzielony za pomocą 40 ml heksanu. Największe jego stężenie występowało we frakcji heksanu 25-30 ml.
- acenafthen i dwufenyl eluują się razem w pierwszych 50 ml heksanu, a największe ich stężenie występuje we frakcji 35-40 ml heksanu.
- fluoren wydzielony jest w objętości 50-80 ml heksanu.
- DDT - początek jego elucji następuje po odebraniu 55 ml heksanu, a całkowita jego ilość została wydzielona za pomocą 90 ml heksanu. Największe jego stężenie występowało we frakcji heksanu 65-70 ml.
- lindan zaczyna być wydzielany dopiero po odebraniu ok. 130 ml heksanu i pasmo jego ciągnie się aż do ok. 190 ml heksanu /maximum ok. 150 ml heksanu/.

Lindan nie jest więc wyeluowywany za pomocą heksanu w warunkach rozdziału, substancji z wody wiślanej.

- antracen i fenantren zachowują się podczas chromatografii kolumnowej podobnie do lindanu; zostają one jednak wyeluowywane nieco wcześniej /we frakcji heksanu 120-180 ml/.
 - zastosowanie do elucji CCl_4 /po 100 ml/ heksanu/ powoduje natychmiastowe wyeluowanie się zarówno antracenu, fenantrenu i lindanu.
 - fluoranten i pren są wyeluowywane prawie całkowicie za pomocą 100 ml CCl_4 /po 100 ml heksanu/; pasma tych związków pokrywają się częściowo z pasmami antracenu, i fenantrenu i lindanu.
 - elucja chryzenu, perylenu i 3,4 benzenopirenu zaczyna się jeszcze przed zebraniem 100 ml elutu CCl_4 , a kończy po ok. 170 ml CCl_4 . Wszystkie 3 substancje przesuwają się wzdłuż kolumny b. blisko siebie, w pewnej odległości od fluorantenu, ale nakładają się częściowo na jego pasmo.
- Jak więc widać z przytoczonych wyników, zastosowanie do elucji kolumny CCl_4 po elucji 100 ml heksanu / w ilości tylko 100 ml jest niecelowe, gdyż frakcja ta nie będzie zawierała całkowitej ilości węglowodorów aromatycznych wielopierścieniowych.
- Zwiększenie ilości CCl_4 do 180 ml pozwala uzyskać frakcję związków, zawierającą obok innych substancji całkowite ilości lindanu oraz węglowodorów aromatycznych wielopierścieniowych, o 3 lub więcej pierścieniach benzenowych.
- metoksychlor nie znajduje się w 180 ml frakcji CCl_4 . Zaczyna on być wyeluowywany benzenem /po 100 ml heksanu i 180 ml CCl_4 /; Całkowite jego wyeluowanie następuje po ok. 70 ml benzenu.
 - elucja indolu rozpoczyna się po odebraniu 150 ml elutu benzeno-

wego. Zamiana benzenu na mieszaninę benzen-chloroform 1+1 pozwala na całkowite wydzielanie się indolu za pomocą 100 ml tej mieszaniny.

Zastosowane warunki chromatografii kolumnowej pozwalają na otrzymanie frakcji zawierającej węglowodory alifatyczne, niższe węglowodory aromatyczne skondensowane dwupierścieniowe oraz DDT, frakcji zawierającej węglowodory wielopierścieniowe i lindan oraz frakcji zawierającej metoksychlor. Wymienione związki mogą być bez trudu rozdzielane i oznaczane w poszczególnych frakcjach metodami chromatografii cienkowarstwowej i gazowej wg podanych w literaturze metod.

Chromatogram badanych substancji, przedstawiający wyniki opisanych wyżej badań przedstawiony jest na rys. 26.

W celu jeszcze lepszego rozdzielenia badanych związków /w szczególności oddzielenia węglodorów alifatycznych od aromatycznych/ przeprowadzono następne badania nad ich rozdzieleniem metodą chromatografii kolumnowej, stosując adsorbent o jeszcze większej zdolności sorpcyjnej, tlenek glinu f-mny Woelm o I stopniu aktywności. Pozostałe warunki pracy kolumny były takie same. Wyniki tych badań otrzymano chromatogramy przedstawione na rys. 27.

Jak widać z przedstawionego chromatogramu elucja kolumny heksanem w ilości 50 ml pozwala na pełne wydzielanie węglodorów alifatycznych. Elucja naftalenu zaczyna się dopiero po przekroczeniu objętości heksanu równej 75 ml. Zamiana heksanu na CCl_4 /po odebraniu 75 ml frakcji heksanowej/ powoduje wydzielanie się węglodorów aromatycznych i insektycydów chromatograficznych, wg kolejności takiej samej jak na kolumnie

z tlenkiem glinu S wg. Brockmanna. Zastosowanie CCl_4 w ilości 150 ml pozwala na wydzielanie się lżejszych węglowodorów aromatycznych wielopierścieniowych: naftalenu, acenaftenu, dwufenylu i fluorenu oraz DDT.

Benzen w ilości 300 ml /po 75 ml heksanu i 150 ml CCl_4 / powoduje wydzielanie się pozostałych węglowodorów aromatycznych wielopierścieniowych oraz insektycydów chloroorganicznych /rys. 28 a/. Elucja indolu następuje dopiero za pomocą chloroformu.

Metodą chromatografii kolumnowej nie można oddzielić insektycydów chloroorganicznych od węglowodorów aromatycznych wielopierścieniowych. Wynika to z dużej różnicy w polarności pomiędzy DDT a metoksychlorem, które wykazują dużą różnicę w objętości retencji /większość węglowodorów aromatycznych eluuje się pomiędzy DDT a metoksychlorem/. Dlatego też nie zawsze celowe jest rozdzielenie mieszaniny tych związków na 2 części, jak to ma miejsce w przypadku rozdziłu chromatograficznego opisanego wyżej. Zastosowanie do elucji badanych substancji 300 ml benzenu, bezpośrednio po 75 ml heksanu powoduje wydzielanie się wszystkich badanych węglowodorów aromatycznych i insektycydów chloroorganicznych /rys 28 /.

Chromatografię kolumnową na tlen^k glinu f-my Woelm I stopnia aktywności zastosowano następnie do rozdziłu substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej /substancje wchodzące w skład EWC po rozdziale za pomocą ekstrakcji przy różnym pH i chromatografii kolumnowej na SiO_2 w warunkach opisanych poprzednio/. Do rozdziłu zastosowano 87,4 mg substancji z wody wiślanej /z węgla aktywnego Carbopol Z4S z trzeciej serii badań procesów adsorpcji/.

W wyniku rozdzielu otrzymano następujące ilości frakcji wydzielanych substancji organicznych: frakcja heksanowa - O-H¹ - 7,0 mg, frakcja CH₂Cl₂ - O-C₂¹ - 4,6 mg, benzenowa - O-B¹ - 18,4 mg, benzenowo-chloroformowa - O-BC¹ - 12,7 mg, chloroformowa - 23,6 mg, acetonowa - 15,2 mg. Ogółem wydzielano 81,5 mg substancji organicznych; w kolumnie pozostało więc nie wydzielanych 5,9 mg tych substancji /Tabl.13/.

Widma w podczerwieni poszczególnych frakcji wydzielanych substancji są b.podobne do widm w podczerwieni analogicznych frakcji otrzymanych przy zastosowaniu kolumny Z Al₂O₃ S wg. Brockmana. zasadniczą różnicę stanowi fakt, że widmo całej frakcji benzenowej nie wykazuje pasma absorpcji grupy karboksylowej, natomiast w widmie frakcji O-BC¹ pasmo to jest b. słabe /słabsze od pasma występującego we frakcji O-B₂, otrzymanej z kolumny z Al₂O₃S wg. Brockmana/. Zatem benzen nie eluuje w ogóle z kolumny z tlenkiem glinu o I stopniu aktywności substancji o charakterze b. słabych kwasów organicznych.

3.6.2.2. Rozdział substancji organicznych wchodzących w skład frakcji EWC-K

Badania nad rozdziałem EWC-K metodą chromatografii kolumnowej przeprowadzono z zastosowaniem żelu krzemionkowego f-my Merck 0,05 - 0,2 mm, w kolumnie o średnicy ϕ = 12 mm i wysokości warstwy SiO₂ h = 12 cm. Do rozdzielu zastosowano 97,2 mg substancji / z węgla aktywnego Carbolpol 24S, z pierwszej serii badań procesu adsorpcji/.

Elucję kolumny rozpoczęto chloroformem, pod wpływem którego cała warstwa SiO₂ po pewnym czasie pokryła się żółto-brązowymi, rozdzielanymi substancjami organicznymi.

Eluat chloroformowy /EWC-KC/ był początkowo silnie zabarwiony, a późniejsze jego frakcje stawały się coraz jaśniejsze. W wyniku elucji za pomocą 300 ml chloroformu otrzymano po jego odparowaniu 24,7 mg żółto-brunatnych substancji organicznych, o charakterystycznym, przyjemnym zapachu roślinnym. Następnie kolumnę eluowano kolejno: eterem etylowym w ilości 100 ml, octanem etylu -100 ml, acetonem- 100 ml, alkoholem etylowym -100 ml i wody - 100 ml. W wyniku tego otrzymano następujące ilości frakcji substancji organicznych: eterową EWC-KEE -15,2 mg, octanową - EWC-KO- 10,0 mg, acetonową EWC-KAC- 7,5 mg, alkoholową EWC-KA-13,8 mg, oraz wodną EWC-KW- 0,7 mg. Ogółem wydzielano 96,8 mg substancji organicznych, na kolumnie pozostało więc nie wydzielanych tylko 0,4 mg substancji wchodzących w skład frakcji EWC-K.

Wygląd i zapach otrzymanych frakcji był b. podobny do wyglądu i zapachu analogicznych frakcji otrzymanych z rozdziału na kolumnie z SiO_2 frakcji EWC-O. zasadniczą różnicę stanowiła ilość substancji które mogą być wydzielane za pomocą chloroformu. W przypadku frakcji EWC-O sumaryczna ilość frakcji EWC-OK, EWC-OK, EWC-OB i EWC-OC wynosiła ok. 40% całości natomiast dla frakcji EWC-K ilość EWC-KC wynosiła tylko ok.25%. Widma w podczerwieni wszystkich frakcji otrzymanych z rozdziału frakcji EWC-K metodą chromatografii kolumnowej są również b.podobne do widm analogicznych frakcji otrzymanych z podobnego rozdziału frakcji EWC-O, oraz do widm otrzymanych wcześniej frakcji kwasów fulwowych.

Po przeprowadzeniu rozdziału chromatograficznego frakcji EWC-K na kolumnie z SiO_2 zbadano zachowanie się fenoli podczas pro-

wadzenia procesu chromatografii kolumnowej w warunkach opisanych wyżej. Wyniki tych badań przedstawiają się następująco:

- Fenol, o-krezol, m-krezol, 3,5 -ksylen-1-ol, o-chro¹⁶fenol, p-chlorofenol, 2,4 - dwuchlorofenol, α - naftol eluują się całkowicie za pomocą 50 ml chloroformu, a początek eluacji tych związków następuje po ok. 20 ml chloroformu.
- o-nitrofeno i pirokatechina eluują się całkowicie za pomocą 80 ml chloroformu, a początek ich eluacji następuje po ok. 30 ml chloroformu.
- rezorpyna, hydrochinon i pirogallol zaczynają eluować się po ok. 150 ml chloroformu, a całkowicie wydzielają się za pomocą 300 ml chloroformu. Najczęściej w wycieku pojawia się rezorcyne, następnie hydrochinon i pirogallol,

Jak widać z przedstawionych danych fenole jednowodorotlenowe oraz pirokatechina bardzo słabo ulegają adsorpcji na żelu krzemionkowym z roztworu chloroformowego i zostają łatwo wydzielane. Właściwość ta może być bardzo przydatna do oczyszczania ekstraktów zawierających fenole, przed ich identyfikacją metodami chromatografii gazowej i ciekwarstwowej. Fenole znajdujące się we frakcji "kwasów organicznych" EWC mogą być oczyszczone od nadmiaru zanieczyszczeń za pomocą chromatografii kolumnowej, poprzez wydzielanie ich z kolumny małą objętością chloroformu lub innym rozpuszczalnikiem o mniejszej polarności, w tym celu zbadano jeszcze proces eluacji badanych fenoli za pomocą benzenu.

Wyniki tych badań przedstawiają się następująco:

- fenole jednowodorotlenowe /z wyjątkiem o-nitrofenolu/ eluują się benzenem prawie tak samo łatwo jak chloroformem; wszystkie zostają wydzielane za pomocą 60 ml benzenu.

- pirokatechina i o-nitrofenol zaczynają się eluować dopiero po ok. 120 ml benzenu, a całkowite ich wyeluowanie następuje za pomocą 20 ml benzenu.

W celu porównania efektywności benzenu do eluowania z kolumny z SiO_2 fenoli jednowodorotleniowych oraz substancji zawartych we frakcji EWC-K, 52,0 mg tych substancji naniesiono na kolumnę i rozwijano benzenem. W pierwszych 60 ml eluatu otrzymano 3,7 mg tj. ok. 7 % tych substancji, a 200 ml benzenu wyeluowało 8,3 mg tj. 16 % naniesionych na kolumnę substancji wchodzących w skład frakcji EWC-K.

Jak wskazują powyższe dane "oczyszczanie" frakcji EWC-K metodą chromatografii kolumnowej, w celu oznaczania w niej zawartości fenoli jednowodorotlenowych pozwala na usunięcie z niej ok. 93% przeszkadzających w analizie zanieczyszczeń organicznych.

3.6.2.3. Rozdział substancji organicznych wchodzących w skład frakcji EWC-2

Badania nad rozdziałem frakcji EWC-2 metodą chromatografii kolumnowej przeprowadzono stosując kolumnę identyczną, jaką stosowano do badań rozdziału frakcji EWC-K. Do badań zastosowano 203,2 mg połączonych frakcji EWC-2 /z węgli aktywnych, ze wszystkich badań procesu adsorpcji/. Elucja kolumny za pomocą chloroformu spowodowała natychmiastowe powstanie wąskiego brązowego pasma, które powoli przesunęło się do dołu kolumny. Pasma to zaczęło się wyeluowywać po ok. 45 ml chloroformu. W związku z tym zebrano 3 frakcje eluatu chloroformowego: frakcja chloroformowa przed pasmem EWC-ZC1 o objętości 45 ml, pasmo EWC-ZC2, i substancje wyeluowane chloroformem o obj. 50-200 ml, eluujące się za pasmem EWC-ZC3. Wszystkie 3 frakcje chloroformowe miały

barwę żółto brunatną. Po odparowaniu chloroformu otrzymano następujące ilości barwnych substancji organicznych: frakcja EWC-ZC1 - 23,3 mg tj. 11,6 %, EWC-ZC2 15,0 mg tj. 7,5 %, EWC-ZC3 - 25,3 mg tj. 12,6%. Następnie kolumnę eluowano kolejno: eterem etylowym - 100 ml, octanem etylu - 100 ml, acetonem - 200 ml alkoholem metylowym - 100 ml i wodą - 100 ml. Każdy z zastosowanych rozpuszczalników spowodował wydzielanie się pewnej ilości barwnych /żółto-brunatnych/ substancji organicznych.

Zastosowana do eluacji większa ilość acetonu - 200 ml, wobec 100 ml pozostałych rozpuszczalników wynikała z tego, że objętość acetonu równa 100 ml nie spowodowała wydzielania wszystkich substancji, które mogą być acetonem wydzielane; eluat pobierany po przekroczeniu 100 ml acetonu był nadal intensywnie zabarwiony. W wyniku eluacji kolumny rozpuszczalnikami otrzymano następujące ilości substancji: frakcja eterowa EWC-ZE - 19,3 mg tj. 9,6 %, frakcja octanowa EWC-ZO - 23,0 mg tj. 11,5 %, frakcja acetonowa EWC-ZAc - 60,3 mg tj. 30,0 %, frakcja alkoholowa EWC-ZA - 8,4 mg tj. 4,2 %, i frakcja wodna - 12,0 mg tj. 5,9%. Ogółem wydzielano rozpuszczalnikami 195,4 mg substancji i na kolumnie pozostało więc nie wydzielane 9,8 mg tj. ok. 5,0% substancji.

Wszystkie 3 frakcje chloroformowe miały b. wyraźny "słodkawy" zapach, zbliżony do zapachu chinoliny. Zapach pozostałych frakcji był słaby i podobny do zapachu analogicznych frakcji, otrzymanych w wyniku rozdzielenia na kolumnie frakcji EWC-K.

Po przeprowadzeniu rozdzielenia chromatograficznego frakcji EWC-Z, zbadano jak w zastosowanych warunkach procesu chromatograficznego "zachowuje się" chinolina.

Badania wykazały, że chinolina eluuje się prawie całkowicie za

pomocą pierwszych 45 ml chloroformu /pomiędzy 20 a 40 ml chloroformu/, może więcej znajdować się we frakcji EWC-ZCl,

3.6.2.4. Rozdział substancji organicznych wchodzących w skład ekstraktów EWAc i EWA

Chromatografię kolumnową ekstraktów EWAc i EWA przeprowadzono na warstwie żelu krzemionkowego 0,05 - 0,2 mm, oraz na warstwie węglanu magnezu f-my Woelm. Do badań zastosowano kolumnę o średnicy ϕ 12 mm i wysokości warstwy absorbentu $h = 12$ cm. Elucję rozpuszczalnikami prowadzono identycznie jak podczas badania rozdziału frakcji EWC-K. Przebieg chromatografii obu ekstraktów /EWAc i EWA/, na obu rodzajach kolumn / SiO_2 i MgCO_3 / był b.podobny. Ilość wyeluowanych substancji podane są w Tabl.13. Otrzymane frakcje były b.podobne do analogicznych frakcji otrzymanych z ekstraktu EWC, a różnica polegała na różnych względnych ilościach poszczególnych frakcji otrzymanych za pomocą różnych rozpuszczalników. Ekstrakty EWAc i EWA zawierały b.mало substancji eluujących się z kolumny z SiO_2 chloroformem /tylko do 5 % wobec 25% we frakcji EWC-K/, natomiast b.dużo substancji eluujących się acetonem i etanolem. Widna w podczerwieni wszystkich frakcji ekstraktów EWAc i EWA były do siebie b.podobne i podobne do widm kwasów fulwowych wyodrębnionych z wody wiślanej za pomocą Asaitu 259N.

Ponieważ we frakcji EWA mogą znajdować się anionoaktywne SPC, zbadano "zachowanie się" n-alkilobenzenosulfonianu i tetrapopylnobenzenosulfonianu podczas opisanego wyżej procesu chromatografii.

Badane SPC zaczynają eluować się z kolumny z SiO_2 octanem etylu - 100 ml octanu etylu wyeluowało już ok.60% mieszaniny

1+1 nABS i TBS. We frakcji acetonowej znadawało się ok. 38,5 % mieszaniny n-ABS i TBS, reszta natomiast została wydzielona alkoholem etylowym. Zmiana warunków chromatografii kolumnowej, polegająca na zmniejszeniu ilości octanu etylu do 50 ml, a zwiększenie ilości acetonu do 250 ml powoduje wydzielanie się prawie całej ilości /ok.97%/ n-ABS i TBS za pomocą acetonu.

Powtórzenie chromatografii kolumnowej ekstraktu węglowo-alkoholowego /BWA/ w nowych warunkach pozwoliło na wydzielanie za pomocą 250 ml acetonu frakcji zawierającej 23,4 % całego ekstraktu BWA. Zastosowanie chromatografii kolumnowej na SiO_2 do oczyszczania ekstraktu substancji organicznych z wody wiślanej przed oznaczaniem anionoaktywnych SPC, pozwoliło więc na usunięcie ok. 76 % substancji przeszkadzających w oznaczeniu / Tabl.13/.

3.7. Badania nad zastosowaniem chromatografii cienkowarstwowej do oznaczania zanieczyszczeń organicznych w wodzie wiślanej

3.7.1. Metodyka badań

Badania powyższe przeprowadzone były w dwóch następujących kierunkach:

- znalezieniu optymalnych warunków rozdzielenia substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej, i rozdzielonych na frakcje metodą chromatografii kolumnowej.
- zbadanie wpływu wyodrębnionych z wody wiślanej substancji organicznych /po ich rozdzieleniu metodą chromatografii kolumnowej/ na oznaczenie metodą chromatografii cienkowarstwowej, niektórych zanieczyszczeń organicznych najczęściej występujących w wodach naturalnych.

Pierwszy kierunek badań polegał na znalezieniu takich warunków rozdziału chromatograficznego /dobór fazy ruchomej/, w których otrzymany chromatogram byłby najbardziej "rozciągnięty" tj. różnica współczynników R_f skrajnych plamek byłaby największa. Rozdział taki byłby optymalny z punktu widzenia możliwości oznaczania metodą chromatografii cienkowarstwowej poszczególnych substancji organicznych. Badania te przeprowadzono techniką wstępującą, stosując warstwę adsorbenta -żelu krzemionkowego S Wg Stahla o grubości 0,25 cm. Po naniesieniu żelu krzemionkowego aktywowanego na płytce w czasie 30 min w temp. 110°C. Jako fazy ruchome badano mieszaniny węglowodorów alifatycznych /n-heksan i cykloheksan benzen/ z alkoholami /metanol, izobutanol, alkohol amylowy. Chromatogramy rozwijano na drodze 15 cm w celu lepszego rozdziału nanoszonych substancji. Plamki obserwowano w świetle widzialnym i w świetle U.V. badaniami objęto następujące frakcje, otrzymane w wyniku rozdziału metodą chromatografii kolumnowej: EWC - OAc, O-Cz, O-B1, O-B2, oEC, O-C, O-Cz, O-B, O-BC, O-C, EWC-KC, EWC-KE, EWC-KO, EWC-KAc, EWC-KA, EWC-ZC1, EWC-ZC2, EWC-ZC3, EWC-ZE, EWC-ZO, EWC-ZAc, EWC-ZA, EWC-ZW.

Drugi kierunek badań miał na celu ocenę zastosowania chromatografii kolumnowej jako metody oczyszczania otrzymanych frakcji substancji organicznych z wody wiślanej, przed zastosowaniem chromatografii cienkowarstwowej do oznaczania węglowodorów wielopierścieniowych insektycydów chloroorganicznych. Badania te polegały na znalezieniu stosunku ilościowego pomiędzy badanymi substancjami wzorcowymi a substancjami z wody wiślanej, /występującymi w tych samych frakcjach otrzymanych metodą chromatografii kolumnowej/ przy którym możliwa jest identyfikacja na płytce badanych substancji wzorcowych.

W tym celu наносzono na płytkę 0,02% roztwory badanych substancji w ilościach ok. 5 μ l /ilość naniesionego związku - ok. μ g/, oraz na te same punkty różne ilości 0,02% i 0,1 % roztworów substancji wyodrębnionych z wody wiślanej. Stosunki ilościowe naniesionych substancji wzorcowych i substancji z wody wiślanej wynosiły kolejno: 1:0, 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40, i 1:50. Rozdział i identyfikacje składników prowadzono wg. metod:

- insektycydy chloroorganiczne /DDT, lindan, metoksychlor/ wg. metody polecanej przez Taylor /101/. Stosowano żel krzemionkowy G o grubości warstwy 0,25 mm, aktywowany w 110°C przez 30 min. Chromatogramy rozwijano za pomocą CCl₄ do wysokości 70 mm. Po wysuszeniu płytki spryskiwano monoetanolem, suszono 30 min w 120°C, spryskiwano roztworem AgNO₃ /0,1 roztwór z HNO₃ 3:1/ i naświetlano 15 min promieniami U.V.
- węglowodory wielopierścieniowe /piren, chryzen, perylen i 3,4 benzopiren/ na warstwie żelu krzemionkowego G, o grubości 0,25 mm, aktywowanego 30 min w tem. 110°C. Chromatogramy rozwijano roztworem cykloheksan-benzen 4:1. Plamki lokalizowano w świetle U.V.

3.7.2. Wyniki przeprowadzonych badań

3.7.2.1. Rozdział frakcji otrzymanych w wyniku rozdziału frakcji EWC-0 metodą chromatografii kolumnowej

Rozdział w.w. frakcji metodą chromatografii cienkowarstwowej na żelu krzemionkowym przeprowadzony za pomocą różnych układów rozwijających nie pozwolił na otrzymanie w żadnych warunkach ściśle określonych plamek, które mogłyby świadczyć o obecności pojedynczych związków organicznych. Chromatografowane

na płytce substancje organiczne układały się na warstwie żelu krzemionkowego w postaci ciągłych, żółtych pasm, o długości zależnej od stosowanego układu rozwijającego. Substancje te fluoryzowały pod wpływem promieniowania U.V. Barwa promieniowania fluorescencji zmieniała się w zależności od położenia na płytce, od żółtej, poprzez żółtozieloną, zielononiebieską, niebieską do niebiesko-fioletowej /" pasmo " substancji o odpowiedniej fluorescencji występowały nieregularnie. Substancje fluoryzujące tworzyły na płytce pasmo nieco dłuższe od żółtego pasma widocznego w świetle widzialnym gołym okiem. Świadczyło to może o istnieniu w rozdzielanej frakcji substancji białych, fluoryzujących w świetle U.V, lub o b. małej ilości substancji o barwie żółtej, niewidocznych na płytce gołym okiem /fluorescencja części pasma niewidzialnego gołym okiem była znacznie słabsza od fluorescencji reszty pasma/.

Przeprowadzone badania nad rozdziałem frakcji O-Cz, O-B1, O-B2, OBC, O-C, O-Cz', O-BC', O-C' pozwoliły na ustalenie składu układów rozwijających, dających najlepszy rozdział w.w. frakcji.

Wyniki tych badań przedstawiają się następująco:

- Frakcja O-Cz. Najlepszymi układami rozwijającymi okazały się:
heksan- alkohol izoprylowy 99:1, cykloheksan-benzen 3:1,
heksan-benzen 1:1.
- Frakcja O-B1. Heksan -metanol 98:2, heksan-izobutanol 95:5,
benzen- chloroform 4:1.
- Frakcja O-B2. Heksan-izobutanol 9:1 , heksan -metanol 95:5,
benzen- chloroform 2:1.
- Frakcja O-BC. Cykloheksan-izobutanol 9:1, benzen-chloroform 1:2,
- Frakcja O-C. Cykloheksan- izobutanol 9:1, chloroform.
- Frakcja O-Cz' - podobnie jak dla frakcji O-Cz.

- Frakcja O-B' - podobnie jak dla frakcji O-B1
- Frakcja O-BC' - podobnie jak dla frakcji O-B2
- Frakcja O-C'. Cykloheksan - izobutanol 9:1, benzen - chloroform 1:4.

Układy rozwijające o mniejszej polarności /o mniejszym stosunku w mieszaninie rozpuszczalnika bardziej polarnego do rozpuszczalnika mniej polarnego/ powoduje, że część rozdzielanych substancji pozostaje w miejscu startu, a czoło pasma rozdzielanych substancji jest znacznie oddalona od czoła rozpuszczalnika.

Układy o większej polarności powodują, że znaczna część substancji wędruje z czołem układu. Wyniki rozdzielania badanych frakcji za pomocą chromatografii cienkowarstwowej wskazują, że frakcje te są złożonymi mieszaninami substancji organicznych o zbliżonych właściwościach chemicznych.

3.7.2.2. Rozdział frakcji otrzymanych w wyniku rozdzielania frakcji EWC-K i EWC-Z za pomocą chromatografii kolumnowej.

Rozdział tych frakcji za pomocą chromatografii cienkowarstwowej podobnie jak rozdział frakcji EWC-O nie pozwolił na otrzymanie ściśle określonych plamek, pochodzących od pojedynczych związków organicznych. Otrzymane chromatogramy zawierały długie, żółto-brunatne pasma, fluoryzujące światłem o różnej barwie pod wpływem promieniowania U.V.

Otrzymane wyniki świadczą również o b. złożonym składzie chemicznym rozdzielanych substancji. Najlepszy rozdział badanych frakcji osiągnięto stosując następujące układy rozwijające:

- Frakcje EWC-KC i EWC-ZC2 i EWC-ZC3 - chloroform - aceton 4:1.
- Frakcja EWC-ZC1 - chloroform-benzen 2:1.
- Frakcje EWC-KE i EWC-ZE - chloroform - aceton 2:1.

- Frakcje EWC-KO i EWC-ZO-chloroform -aceton 1:1.
- Frakcje EWC-KAc i EWC-ZAc- aceton- etanol 9:1.
- Frakcje EWC-KA i EWC-ZA-metanol
- Frakcja EWC-ZW- woda

3.7.2.3. Wyniki badań nad oznaczeniem insektycydów chloroorganicznych i węglowodorów wielopierścieniowych metodą chromatografii cienkowarstwowej

Wyniki badań nad wpływem substancji organicznych w wodzie wiślanej na wykrywanie insektycydów chloroorganicznych za pomocą chromatografii cienkowarstwowej przedstawiają się następująco:

- DDT w ilości 1 ug wykrywany był w obecności substancji wchodzących w skład frakcji O-II przy zastosowaniu stosunku wagowego 1:40. Próby zmniejszenia tego stosunku do 1:50 dały wyniki negatywne; plamka DDT była była bardziej rozmyta i niewyraźna, a substancje wchodzące w skład frakcji O-II /węglowodory/ dawały z odczynnikiem wywołującą szarą smugę, nakładającą się na plamkę DDT /główna część smugi znajdowała się powyżej plamki DDT/.
- DDT, lindan i metoksychlor wykrywane były w obecności substancji wchodzących w skład frakcji O-Cz, O-B1, O-Cz', i O-B' przy zastosowaniu stosunku wagowego 1:20. Przy zmniejszeniu tego stosunku większa ilość substancji barwnych z wody wiślanej powoduje "rozmycie" plamek badanych insektycydów i zanik ich widoczności, z powodu nakładania się ich na pasmo żółtych substancji. Substancje organiczne z wody wiślanej powodowały dodatkowo niewielkie zwiększenie współczynnika

R_F dla metoksychloru.

- Zwiększenie w takim samym stopniu ilości naniesionych na płytkę insektycydów oraz substancji organicznych z wody wiślanej /np. z 1 µg : 20 µg do 2 µg: 40 µg/ nie poprawia jakości otrzymanych chromatogramów. Planki insektycydów naniesionych na płytkę w ilości po 2 µg są bardziej wyraźne niż przy ilościach 1 µg, ale większy jest też ujemny wpływ substancji organicznych z wody wiślanej.

Substancje organiczne wyodrębnione z wody wiślanej w podobny sposób wpływały na wykrywalność węglowodorów-wielopierścieniowych za pomocą chromatografii cienkowarstwowej .

Substancje organiczne zawarte we frakcji O-Cz, wskutek swojej fluorescencji utrudniały identyfikację plamek badanych węglowodorów w świetle U.V. Z badanych węglowodorów najłatwiej wykrywany był 3,4 benzopiren, którego słaba fluorescencja, spowodowana obecnością 1 µg tego związku, była widoczna w obecności na płycie 30 µg substancji pochodzących z frakcji O-Cz. Fluorescencja plamek pozostałych badanych węglowodorów naniesionych w ilości po 1 µg, widoczna była w obecności 20 µg substancji pochodzących z frakcji O-Cz.

3.8. Badania spektroskopowe substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej

3.8.1. Metodyka badań

Do badań składu zanieczyszczeń organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej zastosowano następujące metody: spektroskopowe: spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni, spektroskopię absorpcyjną w nadfiolecie oraz spektroskopię masową. Widma w podczerwieni wykonywano dla wszystkich frakcji substancji

humusowych, otrzymanych metodami opisanymi w p.3.1, całkowitych ekstraktów otrzymanych z węgla aktywnego /węglowo-chloroformowy, węglowo-benzenowy, węglowo-acetonowy i węglowo-alkoholowy/, frakcji ekstraktów węglowo-chloroformowych, otrzymanych z ekstrakcji EWC przy różnym pH, oraz wszystkich frakcji otrzymanych za pomocą chromatografii kolumnowej. Widma wykonano techniką KBr, za pomocą aparatu UR 10 f-rmy Carl-Zeiss Jena.

Widma w nadfiolecie wykonano dla frakcji substancji humusowych, frakcji EWC-K i EWC-Z oraz frakcji otrzymanych z rozdziału obojętnej części EWC metodą chromatografii kolumnowej na tlen^K glinu S_W Brockmana. Stosowano roztwory alkoholowe /substancje humusowe EWC-K i EWC-Z/ oraz cykloheksanowe /EWC-O/ tych substancji o stężeniach 5 mg/100 ml, oraz kłuwety o grubości 1 cm.

Widma U.V wykonywano za pomocą aparatu Unicam SP.

Widma masowe wykonywano dla "pików" otrzymanych w wyniku rozdziału badanych frakcji, za pomocą chromatografii gazowej.

Badania wykonywano za pomocą spektrometru masowego IKB 9000

Spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni zastosowano również do badań nad oznaczaniem w otrzymanych ekstraktach anionoaktywnych SPC, w oparciu o metodę opisaną w literaturze /¹³⁰129/. Widma w podczerwieni tych substancji w rozpuszczalniku CCl₄, wykonywano za pomocą aparatu UR20 f-rmy Carl-Zeiss Jena, stosując kłuwetę o grubości 1 cm.

3.8.2. Otrzymane wyniki badań

3.8.2.1. Charakterystyka widm w podczerwieni związków humusowych wyodrębnionych z wody wiślanej za pomocą Asmitu 259N

Widma tych substancji /Tabl.3 i rys. 5/ były już częściowo omówione w p. 3.1. Bardziej szczegółowa charakterystyka otrzymanych widm przedstawia się następująco:

- Ekstrakt chloroformowy /substancje ekstrahujące się chloroformem z zakwaszonego roztworu wodnego/. - Najwybitniejszym pasmem adsorpcji występującym w widnie tej frakcji jest szerokie pasmo ok. 1720 cm^{-1} , związane z obecnością grup karboksylowych $\text{C}=\text{O}$. Pasma spowodowane obecnością w cząsteczce wiązań $\text{C}-\text{H}$, występujące w zakresie $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ oraz ok. 1385 i 1465 cm^{-1} są tu nieco słabsze, co świadczy, że związki wchodzące w skład mieszaniny zawierają duże ilości tlenu związanego bezpośrednio z węglem. Pasma spowodowane obecnością wiązań $\text{C}-\text{O}$ są tu dość szerokie i świadczą o złożonym składzie chemicznym mieszaniny. Wiązania te występują w grupach eterowych $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ /średnie pasmo ok. 1120 cm^{-1} charakterystyczne dla eterów alifatycznych oraz pasma 1025 i $1270-80\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla eterów aryloalkilowych /oraz estrowych /szerokie pasmo ok. 1190 cm^{-1} /. Szeroka, o średniej intensywności adsorpcja powyżej 3200 cm^{-1} świadczy o obecności wiązań $-\text{OH}$; a kształt tego pasma sugeruje, że wiązanie to pochodzi od grupy karboksylowej /możliwa jest też pewna ilość wiązań alkoholowych i fenolowych/. Pasma o małej intensywności przy 1520 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} , oraz b. słabe pasma 1540 cm^{-1} , i ok. 1650 cm^{-1} świadczą o obecności w mieszaninie związków zawierających pierścienie aromatyczne. Nie znajduje to jednak potwierdzenia obecnością wyraźnych pasm adsorpcji poniżej 900 cm^{-1} . Brak wyraźnego pasma ok. 720 cm^{-1} świadczy o nieobecności w mieszaninie związków o długich łańcuchach alifatycznych, $1-\text{C}/n$, gdzie $n \geq 4$.

- Ekstrakt eterowy /substancje ekstrahujące się eterem etylowym z zakwaszonego roztworu wodnego/ - widma w podczerwieni tej

frakcji jest b. podobne do widma ekstraktu chloroformowego i występują tu identyczne pasma absorpcji; nieco inne jest natomiast względne natężenie tych pasm. Pasma spowodowane obecnością grup karbonylowych $C=O$ ok. $1720-30\text{ cm}^{-1}$ jest tu jeszcze bardziej intensywne niż w ekstrakcie chloroformowym. Widmo ekstraktu eterowego wykazuje też mocniejsze pasma absorpcji ok. 1075 cm^{-1} , $1280-90\text{ cm}^{-1}$, występujące w widmach eterów aryloalkrylowych.

Charakter aromatyczny związków występujących we frakcji jest słabo zaznaczony b. słabymi pasmami absorpcji ok. 1520 , 1560 i 1600 cm^{-1} /"garb" na pośmie $C=O$ / oraz 750 i 780 cm^{-1} .

Ekstrakt butanolowy- Widmo w podczerwieni tej frakcji jest również b. podobne do widma ekstraktu chloroformowego i występują tu podobne pasma absorpcji. Pasma te są jednak znacznie szersze niż w obu poprzednich frakcjach; występuje tu właściwie jedno b. szerokie i mocne pasmo od ok. 1000 cm^{-1} do ok. 1400 cm^{-1} , spowodowane obecnością grup eterowych i estrowych. Charakter aromatyczny związków występujących we frakcji jest tu słabo zaznaczony słabymi pasmami ok. 1640 cm^{-1} i 880 cm^{-1} .

Ekstrakt butanolowy z suchej pozostałości- widmo tej, frakcji jest b. podobne do widm frakcji poprzednich.

Kwasy humatmelanowe - Widmo tych substancji jest znacznie słabiej zidentyfikowane od widm frakcji poprzednich. Brak tu jest nowych pasm absorpcji, świadczących o obecności innych ugrupowań cząsteczkowych substancji będących w mieszaninie /w stosunku do frakcji poprzednich/. Pasma związane z obecnością wiązań $C-H$ są tu dość słabe. Mniej jest pasm związanych z występowaniem w cząsteczce grup eterowych i estrowych; występuje tu tylko b. szerokie pasmo ok. 1200 cm^{-1} i znacznie słabsze pasmo ok. 1040 cm^{-1} . Silniejsze, i szerokie pasmo ok. 1600 cm^{-1} i bliskie pasmo

ok. 1510 cm^{-1} mogą być związane z obecnością w cząsteczce pierścieni aromatycznych; nie jest to jednak potwierdzone wyraźnymi pasmami absorpcji poniżej 900 cm^{-1} .

- Kwasy humusowe - Widmo tej frakcji jest znacznie bardziej ubogie w mocne pasma absorpcji od widm frakcji poprzednich. Występują tu tylko 2 mocne i wyraźne pasma: ok. 1080 cm^{-1} i $1140\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$, oba związane z obecnością wiązań eterowych i estrowych. Pasma absorpcji: grupy karbonylowej ok. 1720 cm^{-1} i karboksylowej, poniżej 3000 cm^{-1} są tu dość słabe, a pasma absorpcji wiązań C-H są tu w ogóle niewidoczne.

3.8.2.2. Charakterystyka widm w podczerwieni frakcji wchodzących w skład EWC-0.

- Frakcja EWC-0a - Widmo tej frakcji ma b. mało silnych pasm absorpcji, i b. niewiele mówi o jej składzie chemicznym. W widmie tym widoczne są średnie pasma absorpcji wiązań C-H, COOH i C=O. Wiązania eterowe są b. słabo zaznaczone jednym pasmem ok. $1280\text{--}90\text{ cm}^{-1}$, osłabiej intensywności. Absorpcja ok. 1570 i 1590 cm^{-1} może być spowodowana obecnością pierścieni aromatycznych; nie jest to jednak potwierdzone wyraźnymi pasmami absorpcji poniżej 900 cm^{-1} .
- Frakcja EWC-OH. Najmocniejsze pasma leżące w zakresie $1020\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ związane są z obecnością wiązań eterowych /pasma 1020 i 1270 cm^{-1} etery aryloalkilowe i 1095 cm^{-1} alkiloalkilowe/. Wiązania C-H są tu stosunkowo słabo widoczne /średnie pasma absorpcji $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ i b. słabe pasma 1385 i 1465 cm^{-1} /. Charakter aromatyczny związków obecnych we frakcji zaznaczony jest słabymi pasmami absorpcji ok. 1600 cm^{-1} , 1417 , 1450 , 870 i 800 cm^{-1} / pasma 305 i ok 870 cm^{-1} m-dwupodstawne/. Pasma absorpcji

leżące w zakresie $1020-1070\text{ cm}^{-1}$ mogłyby być również związane z obecnością podstawników w pierścieniu aromatycznym. Jednak słabe pasma absorpcji wiązań C-H, oraz słabe pasma związane z obecnością pierścienia aromatycznego /ok. 1600 cm^{-1} / przemawiają za przynależnością pasm w zakresie $1020-1280\text{ cm}^{-1}$ do wiązań drzewnych. Pasma 730 i 705 cm^{-1} związane są prawdopodobnie z obecnością długich łańcuchów alifatycznych $-(\text{C}/\text{n})-$, gdzie $n \geq 4$.

- Frakcja EWC-OB. Widmo tej frakcji posiada dużą ilość silnych i dość szerokich pasm absorpcji. Wskazują one, że frakcja EWC-OB zawiera substancje o b. małej ilości wiązań karboksylowych.

Występują tu wyraźnie pasma absorpcji spowodowane obecnością grup karboksylowych $/1730\text{ cm}^{-1}/$, eterowych $/102, 1270$ i $1125\text{ cm}^{-1}/$ i estrowych $/1160\text{ cm}^{-1}/$. Wyraźnie jest także zaznaczony aromatyczny charakter związków występujących w mieszaninie /słabe pasma 1600 , 1540 cm^{-1} , b.sł. 1520 cm^{-1} oraz pasma poniżej 900 cm^{-1} . Obecność długich łańcuchów alifatycznych jest b. słabo zaznaczona b. słabym "pikiem" 735 cm^{-1} /może on być również spowodowany obecnością podstawników w pierścieniu aromatycznym/.

Ogólny charakter widma tej frakcji świadczy, że składa się ona z substancji o charakterze estrów, głównie aromatycznych, z b. małą ilością słabych kwasów karboksylowych. możliwa jest także obecność związków organicznych o funkcji mieszanej, zawierających wszystkie wymienione grupy funkcyjne.

- Frakcja EWC-OC. Widmo tej frakcji jest podobne do widma frakcji EWC-OB. Występuje tu jednak znacznie większe ilości grup karboksylowych /mocniejsze pasmo $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ /.

Charakter aromatyczny związków występujących we frakcji EWC-OC jest nieco słabiej zaznaczony niż we frakcji EWC-OB. Ogólny charakter widma jest zbliżony do opisywanych wyżej widm kwasów fulwowych.

- Widmo tej frakcji świadczy, że składa się ona, podobnie jak frakcje EWC-OB, z mieszaniny słabych kwasów organicznych i estrów; mogą również występować tu związki o funkcji mieszanej.
- Frakcja EWC-OC. Widmo tej frakcji jest również podobne do widma frakcji poprzedniej /EWC-OC/. Większa liczba "pików" spowodowanych obecnością grup karbonylowych może świadczyć, że grupa ta jest związana z b. różnymi ugrupowaniami atomów w cząsteczkach /może wchodzić w skład grup karboksylowych, estrowych i ketonowych/ Frakcja ta może składać się z mieszaniny różnych związków /podobnie jak frakcja EWC-OC/ zawierających w.w grupy funkcyjne, oraz ze związków o funkcji mieszanej z przewagą związków o charakterze słabych kwasów karboksylowych /silniejsze pismo grupy -OH/.
- Frakcja EWC-OAc - Widmo tej frakcji jest b. podobne do widma frakcji EWC-OC. Występujące pasma absorpcji są tu jednak nieco szersze, co może świadczyć o bardziej złożonym składzie tej mieszaniny.
- Frakcja EWC-OA - Widmo tej frakcji zawiera te same pasma absorpcji co widma frakcji poprzednich, tylko w nieco mniejszej ilości. Pasma te są jeszcze szersze od pasm występujących w poprzedniej frakcji, co świadczy o złożonym składzie tej mieszaniny.
- Frakcja EWC-OW - Widmo tej frakcji jest b. podobne do widma frakcji EWC-OA.
- Frakcja C-H - Najmocniejszymi pasmami występującymi w widmie tej frakcji są pasma wiązania C-H, występujące w zakresie $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ oraz 1465 i 1385 cm^{-1} . Aromatyczny charakter związków występujących w tej frakcji jest b. wyraźnie zaznaczony pasmami $3020-3660\text{ cm}^{-1}$, 1600 , 1540 , 1495 cm^{-1} oraz poniżej 900 cm^{-1} . Słabe pasmo 720 cm^{-1} świadczy o występowaniu związków alifatycznych,

- długofalowych - $\frac{1}{C/n}$, gdzie $n \geq 4$. Pozostałe słabe pasma występujące w widmach tej frakcji: 1030, 1030-1100, 1180 i 1265 cm^{-1} . Charakterystyczne dla eterów aryloalkilowych i alkiloalkilowych, świadczą o występowaniu pewnej ilości związków mających wiązanie eterowe. Widmo tej frakcji świadczy, że głównymi jej składnikami są węglowodory alifatyczne a w mniejszym stopniu występują węglowodory aromatyczne. Oprócz węglowodorów, frakcja ta zawiera b. małą ilość związków organicznych o charakterze eterów alkiloalkilowych i aryloalkilowych.
- Frakcja O-Cz. Widmo tej frakcji ma mocne pasmo absorpcji, odpowiadające obecności w mieszaninie wiązań C-H, grup karbonylowych C=O, oraz grup eterowych C-O-C. Absorpcja związana z obecnością grup estrowych $\text{C} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{O} - \text{C}$ przy 1165 cm^{-1} jest tu stosunkowo słaba. Charakter aromatyczny substancji obecnych w mieszaninie związków organicznych jest wyraźnie zaznaczony pasmami absorpcji: 3070, 1630, 1600, 1540 cm^{-1} oraz pasmami poniżej 900 cm^{-1} . Mocne pasmo absorpcji grupy karbonylowej oraz słabe pasmo absorpcji grupy estrowej świadczy o tym, że estry nie są dominującymi składnikami tej frakcji, oraz, że związki obecne w mieszaninie zawierają znaczne ilości wolnych grup karbonylowych i eterowych. Wydaje się możliwe, że frakcja ta zawiera związki organiczne o funkcji mieszanej, zawierające zarówno grupy ketonowe, eterowe /alkiloalkilowe i aryloalkilowe/ jak i w mniejszym stopniu grupy estrowe.
- Frakcja O-B1 - Widmo tej frakcji jest podobne do widma frakcji O-Cz. zasadniczą różnicę między widmami obu frakcji stanowi obecność w widmie frakcji O-B1 wyraźnego pasma 1160 cm^{-1} związanego z obecnością grup estrowych, oraz ^{pasm} (związanych z obecnością pierścieni aromatycznych /mocniejsze pasmo absorpcji 3075, 1585 cm^{-1} oraz pasma poniżej 900 cm^{-1}). Widmo tej frakcji wskazuje, że składa się ona w większości z substancji o charakterze estrów, głównie

aromatycznych; możliwa jest również obecność związków o funkcji mieszanej, podobnie jak we frakcji O-Cz.

- Frakcja O-B2. Widmo tej frakcji jest b. podobne do widma frakcji GB1. zasadniczą różnicę stanowi tu obecność w widmie frakcji O-B2 pasma o średniej intensywności $3200-3600\text{ cm}^{-1}$, związanego z obecnością grup karboksylowych $-\text{COOH}$, oraz obecność tylko słabej absorpcji przy 1170 cm^{-1} , związanej z obecnością grupy estrowych. Charakter aromatyczny substancji występujących w mieszaninie jest tu również b. wyraźnie zaznaczony pasmami absorpcji identycznymi z występującymi w widmie frakcji O-B1. Charakter widma frakcji O-B2 pozwala na wysunięcie przypuszczenia: że frakcja ta składa się z mieszaniny związków o charakterze b. słabych kwasów karboksylowych, posiadających w swojej budowie wolne grupy ketonowe i esterowe oraz w mniejszym stopniu estrowe.
- Frakcja O-BC. Widmo tej frakcji w odróżnieniu od widm poprzednio omówionych frakcji zawiera już wyraźne pasmo absorpcji grupy karboksylowej $3200-3600\text{ cm}^{-1}$. Pozostałe pasma absorpcji są prawie identyczne z pasmami występującymi we frakcji O-B2. Mocne pasmo absorpcji ok. 760 cm^{-1} związane jest prawdopodobnie z występowaniem w badanej frakcji związków aromatycznych, o podstawnikach w pierścieniu w położeniu orto- i meta -. Widmo tej frakcji sugeruje, że zawiera ona związki podobne do związków występujących we frakcji O-B2, ale zawierające większą ilość grup karboksylowych /większą ilość słabych kwasów karboksylowych lub większą ilość grup karboksylowych w związkach o funkcji mieszanej/.
- Frakcja O-C. Widmo tej funkcji wykazuje już b. mocne pasmo absorpcji grupy karboksylowej $-\text{COOH}$ w zakresie $2200-3400\text{ cm}^{-1}$.

Pozostałe pasma absorpcji są podobne do pasm występujących we frakcji O-BC. Ogólnie, widmo tej frakcji jest słabiej zdefiniowane od widm frakcji omówionych wcześniej; pasma absorpcji są na ogół dość szerokie, co może świadczyć o bardziej złożonym składzie tej frakcji. Pasma absorpcji związane z występowaniem grupy estrowej, występujące na ogół ok. 1170 cm^{-1} jest prawie niewidoczne. Charakter widma tej frakcji świadczy, że jest ona mieszaniną różnych kwasów karboksylowych, zawierających w swojej cząsteczce grupy eterowe /wyróżne pasma absorpcji $1020, 1100$ i 1265 cm^{-1} /. Możliwe jest również występowanie w cząsteczkach tych związków wolnych grup karbonylowych.

- Frakcja O-Ac - Widmo tej frakcji jest b. podobne do widma frakcji O-C, co świadczy, że obie frakcje zawierają związki o b. podobnej budowie.
- Frakcja O-H - Widmo tej frakcji jest podobne do widma frakcji O-H; nie zawiera ono jednak słabych pasm absorpcji, związanych z obecnością grup eterowych. Charakter aromatyczny tej frakcji jest słabo zaznaczony pasmami występującymi również we frakcji O-H /pasma te we frakcji O-H są jednak wyraźnie słabsze/.
Widmo to świadczy, że frakcja O-H składa się z węglowodorów alifatycznych oraz w mniejszej ilości z węglowodorów alifatyczno-aromatycznych /obecność węglowodorów aromatycznych jest wątpliwa, w świetle badań przeprowadzonych z tymi związkami, opisanymi w p.3.6./.
- Frakcja O-Cz - Widmo tej frakcji jest b. podobne do widma frakcji O-Cz, jedyną różnicę stanowi fakt, że pasmo absorpcji grup karbonylowej jest w widmie frakcji O-Cz nieco słabsze.
- Frakcja O-B - Widmo tej frakcji jest. podobne do widma frakcji O-B1.

- Frakcja OBC. Widmo tej frakcji jest b.podobne do widma frakcji O-B2. Zasadniczą różnicę między widmami obu w.w. frakcji stanowi pasmo absorpcji grupy karboksylowej, które w widmie frakcji O-BC jest znacznie słabsze.
- Frakcja O-C. Widmo tej frakcji jest podobne do widma frakcji O-B2. Widma niektórych frakcji wchodzących w skład EWC-O przedstawione są na rys. 28 a występujące pasma absorpcji zestawione są w Tabl.15.

3.8.2.3. Charakterystyka widm w podczerwieni ekstraktów EWAc, EWA oraz frakcji wchodzących w skład EWC-K

Widma te /całkowitej frakcji EWC-K oraz ekstraktów EWAc i EWA/ przedstawione są na rys. 29-31. natomiast Tabl. 15 i 16 przedstawiają pasma absorpcji widm frakcji otrzymanych w wyniku chromatografii kolumnowej tych mieszanin. Widma te są b.podobne do opisanych już widm kwasów fulwowych i frakcja ta stanowi mieszaninę tej grupy związków.

3.8.2.4. Charakterystyka widm w podczerwieni frakcji wchodzących w skład EWC-Z.

- Całkowita frakcja zasadowa ekstraktu węglowo-chloroformowego EWC-Z.
- Najbardziej charakterystycznym pasmem absorpcji tej frakcji jest mocne i szerokie pasmo $1650-1670\text{ cm}^{-1}$. Pasma absorpcji w tym zakresie mogą być spowodowane obecnością w cząsteczce grupy karbonylowej, występującej w chinonach lub amidach. Z uwagi na zasadowy charakter tej frakcji znacznie bardziej prawdopodobne jest występowanie związków, zawierających grupy amidowe $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}$. Obecność amidów we frakcji EWC-Z musi

pociągają za sobą istnienie dodatkowych pasm absorpcji, związanych z obecnością w cząsteczce wiązań C-N i H-H. Istniejące pasma absorpcji ok. 3300 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} i 1240 cm^{-1} mogą być związane z występowaniem tych wiązań, a ich położenie sugeruje obecność amidów drugorzędowych. Słabe pasma absorpcji 3080 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} oraz 770 i 700 cm^{-1} świadczą o obecności we frakcji EWC-Z pewnej ilości związków zawierających pierścienie aromatyczne. W widmie tej frakcji występuje jeszcze pasmo "normalnej" grupy karbonylowej, jest jednak ono słabsze od pasma C=O związanego z grupą amidową. Wiązania eterowe są tu b.słabo zaznaczone słabymi pasmami 1030 , 1130 i 1280 cm^{-1} . B.słabe pasmo 1175 cm^{-1} może być wynikiem występowania w mieszaninie związków zawierających grupy estrowe.

- Frakcja EWC-ZC1. Widmo tej frakcji jest b.podobne do widma frakcji C-Cz i wskazuje na obojętny charakter związków występujących w mieszaninie. Najmocniejszymi pasmami absorpcji /poza pasmami związanymi z obecnością wiązań C-H/ są pasma absorpcji grupy karbonylowej, grup eterowych oraz grupy estrowej.

Aromatyczny charakter związków występujących we frakcji EWC-ZC1 zaznaczony jest słabymi pasmami absorpcji 3070 , 1600 , 1580 , 1420 , 800 , 740 , 730 i 710 cm^{-1} . Słabe pasmo ok. 720 cm^{-1} związane jest z obecnością długołańcuchowych związków alifatycznych $-/\text{C}/\text{n}$, gdzie $n \gg 4$.

- Frakcja EWC-ZC2. Widmo tej frakcji jest podobne do widma frakcji O-B-C. Ze względu na zasadowy charakter substancji występujących w tej frakcji, absorpcję ok. 3200 - 3400 cm^{-1} można przypisać obecności wiązań N-H, natomiast wszystkie pasma absorpcji leżące w zakresie 1000 - 1300 cm^{-1} wiążą się z C-N i N-H. Ogólny charakter

Widmo sugeruje, że frakcja EWC-ZC2 składa się w większości z mieszaniny amin alifatycznych i aromatycznych.

- Frakcja EWC-ZC3. Widmo tej frakcji jest podobne do widma całkowitej frakcji zasadowej ekstraktu węglowo-chloroformowego /EWC-Z4/. W widmie tej frakcji pojawia się mocne pasmo absorpcji 1665-1670 cm^{-1} , które może być spowodowane obecnością wiązania C=O w grupie amidowej. Obecność amidów we frakcji EWC-ZC3 potwierdzone jest pasmami absorpcji grupy N-H w zakresie 3300-3400 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} i 1200 cm^{-1} .

Brak nawet słabych pasm absorpcji pomiędzy 3000 a 3100 cm^{-1} oraz pomiędzy 1500 a 1600 cm^{-1} wskazuje na brak w mieszaninie związków zawierających pierścienie aromatyczne lub heteroaromatyczne, dlatego b. wyraźne pasmo absorpcji ok. 760 cm^{-1} może być również związane z obecnością grupy N-H. W widmie tej frakcji występują jeszcze: mocne pasmo absorpcji "normalnej" grupy karbonylowej C=O, stosunkowo słabe pasma wiązań eterowych i b. słabe pasmo grupy estrowej. Frakcja ta, oprócz amidów alifatycznych może zawierać aminy alifatyczne, których obecność nie może być potwierdzona, ze względu na brak charakterystycznych pasm absorpcji, nie występujących w amidach. Obecność takiej ilości "normalnych" grup karbonylowych, grup estrowych i eterowych świadczyć może o występowaniu pewnej ilości związków organicznych zasadowych o funkcji mieszanej.

- Frakcja EWC-ZE. Pasma absorpcji obecne w widmie tej frakcji są na ogół szersze i mniej wyraźne od pasm absorpcji obecnych w widmach frakcji omówionych poprzednio. Widmo tej frakcji posiada też bardziej intensywne pasmo absorpcji 3300-3400 cm^{-1} związane z obecnością w cząsteczce grup N-H lub OH. Absorpcja grupy

amidowej ok. 1660 cm^{-1} jest tu słabo widoczna a obecność tej grupy jest potwierdzona b. słabymi pasmami absorpcji ok. 1560 i 1240 cm^{-1} . W widmie tym występuje natomiast silne pasmo absorpcji "normalnej" grupy karbonylowej. Pasma absorpcji związane z obecnością wiązań eterowych są tu b. słabe, znacznie mocniejsze jest natomiast pasmo absorpcji grupy estrowej przy $1070-1100\text{ cm}^{-1}$. Brak pasm absorpcji w zakresie $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ i $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ świadczy o niearomatycznym charakterze związków wchodzących w skład frakcji EWC-ZE. Absorpcja ok. 340 cm^{-1} może być spowodowana obecnością grup N-H, natomiast absorpcja ok. 1185 cm^{-1} obecnością wiązań C-N. Widmo tej frakcji sugeruje, że składa się ona z aminosilifatycznych oraz ze związków o frakcji mieszanej /aminoestry i w znacznie mniejszym stopniu aminostery. oraz b. mało amidów/.

Frakcja EWC-ZO. Widmo tej frakcji jest b. podobne do widma ^{frakcji} EWC-ZE- zawiera one te same pasma absorpcji, nieco inne są natomiast względne intensywności absorpcji poszczególnych pasm. Obecność grup amidowych jest nieco wyraźniejsza niż we frakcji EWC-ZE.

Frakcja EWC-ZAc. B. szerokie pasmo absorpcji od ok. 1650 do 1710 cm^{-1} sugeruje obecność "normalnych" grup karbonylowych oraz amidowych grup karbonylowych /absorpcja "normalnych" grup karbonylowych jest mocniejsza od absorpcji amidowych grup karbonylowych). Obecność grup amidowych może być potwierdzona silnym pasmem absorpcji grupy NH przy $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ b. słabym pasmem 1560 cm^{-1} i nieco mocniejszym 1225 cm^{-1} . Silne absorpcje ok. $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ świadczy że grupa N-H jest tylko w małym stopniu związana z grupą amidową. Frakcja EWC-ZAc zawiera zatem inne związki absorbujące w tym zakresie /aminy silifatyczne/. Pasma absorpcji wiązań eterowych i estrowych są tu słabo widoczne ; istnieje b. szerokie

i intensywna absorpcja w zakresie $1000-1400\text{ cm}^{-1}$ /ze słabymi pikami 1050 i 1225 cm^{-1} / która nie wyklucza możliwości występowania tych wiązań w związkach obecnych w mieszaninie.

Ogólny charakter widma świadczy, że mieszanina ta składa się ze związków alifatycznych, zawierających różne grupy funkcyjne: / aminowe, amidowe, karbonylowe, eterowe i estrowe/.

- Frakcja EWC-ZA. Widmo tej frakcji zawiera stosunkowo mało szerokich pasm absorpcji i różni się znacznie od widm frakcji opisanych wyżej. Najbardziej charakterystycznymi pasmami absorpcji tej frakcji są: b szerokie i intensywne pasmo ok. 3400 cm^{-1} , oraz szerokie i intensywne pasmo ok. 1600 cm^{-1} z dwoma pikami - 1600 i słabszym ok. 1635 cm^{-1} . Wobec nieeromatyicznego charakteru związków występujących w tej frakcji /brak pasm absorpcji poniżej 900 cm^{-1} , oraz brak nawet słabych pików w zakresie $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ / silne pasmo absorpcji ok. 1600 cm^{-1} może być przypisane obecności pierwszorzędowych amin alifatycznych co jest potwierdzone silną absorpcją wiązania N-H ok. 3400 cm^{-1} . Słaby "pik" ok. 1635 cm^{-1} pocho. dziś może od niewielkiej ilości grup amidowych. Charakterystyczną cechą widma tej frakcji /w odróżnieniu od widm frakcji opisanych wyżej/ jest brak absorpcji związanej z obecnością "normalnej" grupy karbonylowej. Brak jest wyraźnych pasm absorpcji grup eterowych i estrowych, a szeroka absorpcja w zakresie $1020-1350\text{ cm}^{-1}$ może być spowodowana obecnością wiązań C-N. Następną charakterystyczną cechą widma tej frakcji jest względnie słaba absorpcja wiązań C-H, w zakresie $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ /absorpcja wiązań N-H jest znacznie mocniejsza/. Świadczy to o dużej ilości grup aminowych pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych, obecnych w jednej cząsteczce aminy. Przypuszczenie to wydaje się bardzo

prawdopodobne, gdyż związki organiczne obecne w tej frakcji odznaczają się dużą polarnością; frakcja ta została wydzielona z kolumny z SiO_2 dopiero za pomocą alkoholu etylowego.

Ogólny charakter widma frakcji EWC-Z świadczy, że składa się ona z amin alifatycznych o stosunkowo dużej zawartości grup aminowych w cząsteczce. Widma frakcji wchodzących w skład EWC-Z przedstawione są na rys. 32 a występujące pasma absorpcji zestawione są w Tabl. 17.

3.8.2.5. Charakterystyka widm w nadfiolecie badanych frakcji

Widma w nadfiolecie wszystkich badanych frakcji /rys 33/ zawierają mocne pasma absorpcji pk.220 mμ. Położenie tego pasma absorpcji zależy w małym stopniu od grubości warstwy roztworu /widma kwasów hymetomelanowych rys.6/ zwiększenie grubości warstwy roztworu powoduje przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal dłuższych.

Widma frakcji O-Cz oprócz silnego pasma absorpcji ok. 217 mμ posiada jeszcze słabe pasmo ok. 260 mμ, natomiast widmo frakcji O-B1 oprócz pasma 217 mμ b. słabe pasmo ok. 295 mμ.

Oceniając ogólnie widma U.V badanych frakcji substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej należy stwierdzić, że za wyjątkiem widma frakcji O-Cz i w dużo mniejszym stopniu widma frakcji O-B1, widma pozostałych frakcji są identyczne z widmami opisanymi przez Mrkve¹/135/ i charakterystycznymi dla autochtonicznych substancji organicznych wód naturalnych.

Wyniki te sugerują, że tylko frakcje O-Cz i O-B1 zawierają substancje organiczne obecne w wodzie wiślanej i pochodzące ze ścieków, natomiast pozostałe frakcje zawierają tylko autochtoniczne substancje organiczne wody wiślanej.

3.8.2.6. Przebieg i wyniki badań nad oznaczeniem anionoaktywnych SPC za pomocą spektroskopii w podczerwieni

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na ustalenie wpływu substancji humusowych obecnych w otrzymanym ekstrakcie na oznaczenie anionoaktywnych SPC metodą spektroskopii w podczerwieni, oraz na ustalenie zależności pomiędzy ilością n-oktyloaminy a wysokością otrzymanych pasm absorpcji przy 1010 i 1042 cm^{-1} .

W pierwszej serii badań przygotowano trzy 100 ml roztwory wodne zawierające po 3mg TBS i n-ABS 1+1, oraz wzrastające, następujące ilości substancji wchodzących w skład EWA-0, 30 i 300 mg. Do roztworów dodano po 2 krople n-oktyloaminy /ok. 0,05 ml/ i po 25 ml roztworu buforu fosfor^{an}owego /55 g $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w 800 ml H_2O + 50% NaOH do pH 6 i rozcieńczone do obj. 1 l/. Rozorty ekstrahowano 2 x 25 ml CCl_4 + 2 krople n-oktyloaminy oraz 1 x 25 ml CCl_4 . Ekstrakty po osuszeniu nad bezw. Na_2SO_4 odparowano do sucha, po odparowaniu dodano 1 ml CCl_4 , pozostały osad rozpuszczono i rozpuszczalnik powtórnie odparowano /czynność tę powtórzono 2-krotnie/. Powstały osad rozpuszczono w 1 ml CS_2 i wykonano widmo w podczerwieni w zakresie 900-1400 cm^{-1} , stosując klawetę o grubości 1 cm. /rys.34/. Natężenia pasm absorpcji przy 1012 i 1040 cm^{-1} , mierzono względem linii podstawowej, jak przedstawiono na rys. 34. Otrzymane pasma absorpcji miały tym mniejsze natężenie im więcej było substancji organicznych z wody wiślanej, wchodzących w skład EWA. Stosunki natężeń tych pasm kształtowały się odpowiednio pasmo 1012 cm^{-1} ; 3,70=3,30=3.85; pasmo 1040 cm^{-1} ; 3,00 = 2,50 = 2,35.

Badania te powtórzono, zwiększając ilości n-oktyloaminy z 2 do 10 kropli. Otrzymane widma różniły się nieco od widm otrzymanych w poprzednich badaniach, pasma absorpcji 1012 i 1040 cm^{-1} miały tu jednakowe intensywności; intensywności te były jednak nieco słabsze od intensywności pasm otrzymanych w pierwszej serii badań /dla pasma 1012 cm^{-1} ok. 2,70 cm a pasma 1040 cm^{-1} 2,10 cm/.

W trzeciej serii badań przygotowano 8 roztworów TBS + n-ABS o stężeniu jak w poprzednich badaniach. Do czterech roztworów dodano po 300 mg substancji wchodzących w skład EWA. Do kolejnych par roztworów TBS + n-ABS /roztwór samych SPC oraz roztwór SPC + EWA 1+100/ dodawano po 2, 4, 7 i 10 kropli n-aktyloaminy. Po dodaniu roztworu buforu fosfor^{an}owego /po 25 ml/ ekstrahowano 2 x 50 ml CCl_4 z dodatkiem odpowiednio 2, 4, 7 i 10 kropli n-aktyloaminy, oraz 1 x 25 ml CCl_4 . Po odparowaniu CCl_4 i n-aktyloaminy /po odparowaniu do sucha dodawano 3-krotnie 1 ml CCl_4 i odparowanie powtarzano/, wykonano widma w podczerwieni w warunkach jak poprzednio. Wyniki tych badań przedstawiają się następująco:

- dla roztworów czystych SPC ilość dodanej n-aktyloaminy nie miała większego wpływu na intensywność otrzymanych pasm absorpcji; intensywności te wynosiły: dla pasma 1012 cm^{-1} ok. 3,75 cm, a dla pasma 1040 cm^{-1} - 3,00 cm.
- dla roztworów SPC+EWA 1+100 intensywność pasm zależała od ilości dodanej n-aktyloaminy, i wynosiły odpowiednio: dla pasma 1012 cm^{-1} = 3.45 : 3.75 = 3.70 : 370 cm, a dla pasma 1040 cm^{-1} = 2.55 = 2,95 = 2,95 : 2,90 cm.

Widma ekstraktów otrzymanych w wyniku zastosowania 7 i 10 kropli n-aktyloaminy były nieznacznie zmienione, wskutek zwiększonej

intensywności absorpcji przy ok. 1200 cm^{-1} /rys.34/.

Przeprowadzone badania pozwalają na dokonanie następujących spostrzeżeń:

- ekstrakcja kompleksów TBS i n-ABS z n-oktyloaminą z roztworu zawierającego substancje humusowe zachodzi w mniej korzystnych warunkach niż z roztworu nie zawierającego tych substancji /możliwość niecałkowitego wyekstrahowania SPC i potrzeba większego zużycia n-oktyloaminy/. Wydaje się zatem celowe wstępne oczyszczenie otrzymanego ekstraktu z węgla aktywnego zawierającego anionoaktywne SPC za pomocą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym.
- nadmiar n-oktyloaminy w ilości powyżej 4 kropli w roztworze SPC oraz po 4 krople w 2 roztworach CCl_4 nie poprawia efektywności ekstrakcji, a stwarza dodatkowe trudności związane z koniecznością jej całkowitego odparowania przed badaniem za pomocą spektroskopii w podczerwieni.
- optymalną ilością n-oktyloaminy wydaje się być: 4 krople /ok 0,1 ml/ w roztworze wodnym zawierającym SPC, oraz po 4 krople w 50 ml porcjach CCl_4 stosowanego do ekstrakcji.

Badania opisaną wyżej metodą, przeprowadzone z ekstraktem węglowo alkoholowym /po oczyszczeniu na kolumnie z SiO_2 w warunkach opisanych w p.3.8.1.2. wody wiślanej, pobranej na terenie Wodociągu Praskiego, nie wykazały w nim obecności anionoaktywnych substancji powierzchniowo-czynnych.

3.9. Badania nad zastosowaniem chromatografii gazowej do oznaczania zawartości zanieczyszczeń organicznych w wodzie wiślanej

3.9.1. Metodyka badawcza

Badania powyższe przeprowadzono stosując chromatograf gazowy f-my Varian prod. U.S.A.

Głównym celem badań za pomocą chromatografii gazowej było znalezienie optymalnych warunków rozdzielu i indentyfikacji substancji organicznych z wody wiślanej, zawartych we frakcjach otrzymanych za pomocą chromatografii kolumnowej.

W badaniach stosowano różne fazy stacjonarne polarne/ Carbowax 20M/ i niepolarne/FFAP, SE30 i OV-17/, oraz różne programowane zmiany temperatury pracy kolumny. Wszystkie stosowane kolumny miały długość $l = 1,5$ m oraz średnicę $1/8$ cala /3mm/. Warunki pracy kolumny były następujące:

- kolumna Carbowax 20M /C20H/ - 10% na Chromosorbie U 60-80 mesh. Prędkość przepływu azotu - 20 ml/min. Temp. pracy injektora 300°C , detektor/detektor promieniowo-jonizacyjny/ 350°C .
- kolumnę SE 30 -3% na Veraport 30, 100-120 mesh. Pozostałe warunki pracy kolumny -podobnie jak w przypadku kolumny C20H. Kolumnę SE30 stosowano również do oznaczania insektycydów chloroorganicznych w wodzie wiślanej. W tym celu stosowano detektor wychwytu elektronów /"electron cepture"/, pracujący w temperaturze 300°C .
- kolumna OV-17 - 1,5% na Chromosorbie S 100-120 mesh. Warunki pracy kolumny identyczne jak kolumny C20H.
- Kolumna FFAP -10 % na Chromosorbie W 60-80 mesh. Prędkość przepływu azotu 20 ml/min. Temperatura injektora -255°C , detektora -235°C . Po ustaleniu optymalnych warunków rozdzielu substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej, zbadano rozdział w tych warunkach wzorcowych substancji organicznych: węglowodorów aromatycznych /naftalen, acenafteen, dwufenyl, fluoren, antracen, fenantren, fluoranten, piren, chryzen, perylen i 3,4 -benzopiren/ i insektycydów chloroorganicznych /DDT, lindan, metoksychlor/.

Chromatografia gazowa została też zastosowana do badania stopnia desorpcji z węgla aktywnego wzorcowych substancji organicznych /badania te opisano szczegółowo w p. 3.9.2.1/. W trakcie tych badań ustalono warunki rozdzielania chromatograficznego badanych substancji m.in. fenoli insetycydów chloroorganicznych i węglowodorów aromatycznych.

3.9.2. Przebieg badań i otrzymane wyniki

3.9.2.1. Rozdział substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej na kolumnie CA20M

- Frakcja EWC-OB. Rozdział tej frakcji w warunkach izotermicznych, w temp. 150°C nie dał zadowalających wyników. W ciągu 20 min. prowadzenia procesu chromatografii pojawiły się tylko 3 małe "piki". Podwyższenie temperatury pracy kolumny do 240°C spowodowało znaczną poprawę otrzymanego ekstraktu; otrzymany chromatogram zawierał 17 pików, położonych blisko siebie /otrzymane piki częściowo "zachodziły" na siebie/. W celu poprawy rozdzielania otrzymanych pików, przeprowadzono kolejny rozdział chromatograficzny, stosując temperaturę programowaną od 160 do 250°C , przy prędkości zmian temperatury $3^{\circ}/\text{min}$; po osiągnięciu temp. 250°C chromatografię kontynuowano nadal w warunkach izotermicznych, w czasie 30 min. Otrzymany chromatogram /rys. 35/ zawierał 18 dość dobrze rozdzielonych pików.

Rozdział chromatograficzny w tych warunkach powtórzono za pomocą chromatografu sprzężonego ze spektrometrem masowym, w celu otrzymania widma masowego dla każdego piku obecnego w chromatogramie. Otrzymane widma masowe poszczególnych substancji zawierały dużą ilość pasm należących do C_{20}M , co

utrudniało ich identyfikację. Niektóre widma masowe były b. podobne do siebie co było spowodowane nakładaniem się pików podczas rozdzielu chromatograficznego. Mimo to, na podstawie charakteru widm oraz wyznaczonego pasma macierzystego P, można było zidentyfikować następujące węglowodory: n-pentadecen $C_{15}H_{30}$, n- $C_{17}H_{36}$, n- $C_{21}H_{44}$, n- $C_{22}H_{46}$ oraz 1-fenole, 4,6,7-trójmetylooktan /węglowodory te nie pochodziły z wody wiślanej a z węgla aktywnego Carbopol 24S, o czym będzie mowa w p.3.11/.

-Fracja EWC-OB. Rodziąc tej frakcji przeprowadzono w warunkach programowych zmian temperatury od 160 do 250°C z szybkością 3°/min, i następnie izotermicznie w temp. 260°C w ciągu 30 min. Otrzymany chromatogram posiadał 3 wyraźne piki; pik o b. dużej intensywności i czasie retencji ok. 33 min, i 2 piki zachodzące na siebie, o znacznie mniejszej intensywności i czasach retencji ok. 51 i 53 min. Piki o czasie retencji 33 i 51 min pochodziły prawdopodobnie od zanieczyszczeń z węgla aktywnego Carbopol 24S /zgodność czasów retencji oraz prawdopodobieństwo widm masowych/.

-Fracja EWC-OC /rys.36/.Rozdział tej frakcji przeprowadzono w warunkach rozdzielu frakcji EWC-OB. W wyniku tego otrzymano chromatogram zawierający 8 pików, w tym tylko 1 pik o znacznej intensywności /pik nr 7/.Czas retencji tego pika oraz jego widmo masowe pozwoliło na zidentyfikowanie go jako pika pochodzącego od zanieczyszczeń z węgla aktywnego. Widma masowe pozostałych pików były identyczne z widmami "tła" co uniemożliwiło ich identyfikację.

-Fracja EWC-OO. Chromatogram tej frakcji, wykonany w warunkach identycznych jak chromatogram frakcji EWC-OC, nie zawierał żadnych pików mimo 1,5 godzinnego prowadzenia procesu chromatografii.

-Fracja O-H.Chromatogram tej frakcji /w warunkach jak EWC-OC/ był identyczny z chromatogramem frakcji EWC-OE.

- Frakcja O-Cz. Chromatogram tej frakcji zawierał tylko 2 piki o czasach retencji 33 i 51 min, pochodzące od zanieczyszczeń zawartych w węglu aktywnym.
- Frakcja O-B1. Chromatogram tej frakcji był identyczny z chromatogramem frakcji O-Cz tzn. występowały tylko 2 wspomiane wyżej piki pochodzące od zanieczyszczeń z węgla aktywnego.
- Frakcja O-B2. Chromatogram tej frakcji zawierał 3 małe piki o czasach retencji 29,34 i 41 min. Wysokie "tło" występujące przy tych czasach retencji uniemożliwiło identyfikację tych pików za pomocą spektroskopii masowej.
- Frakcja O-BC. Chromatogram tej frakcji zawierał 2 słabe piki o czasach retencji 39 i 44 min. Próba identyfikacji tych pików za pomocą spektroskopii masowej dała negatywne wyniki z powodu wysokiego tła.
- Frakcja O-C. Chromatogram tej frakcji zawierał tylko 1 słaby pik o czasie retencji 39 min. Próba identyfikacji tego piku za pomocą spektroskopii masowej nie dała rezultatu z powodów podanych wyżej.
- Frakcja EWC-2C1. chromatogram tej frakcji /rys.37e/ posiadał 3 wyraźne, ale słabe piki. Na podstawie widma masowego /Tabl 18 / pik nr 1 o czasie retencji 18 min zidentyfikowano jako 6 - metylochinolinę /¹⁴⁰~~169~~/. Pik nr 2 o b. słabej intensywności nie został zidentyfikowany z powodów omówionych wyżej. Dla piku nr 3 określono pasmo macierzyste P/o ciężar cząsteczkowy/ -259. Obraz fragmentacji tego piku był jednak b.niewyraźny, wskutek wysokiego tła; udało się jedynie zidentyfikować następujące pasma: 112,129 /pasmo główne/, 147,241.
- Frakcja EWC-2C2. Chromatogram tej frakcji /rys.37b/ posiadał 2 słabe piki, o czasach retencji ok. 31,5 i 34,5 min.

Próba identyfikacji tych pików dała negatywne wyniki z powodu wysokiego tła.

- Frakcja EWC-ZC3. Chromatogram tej frakcji /rys. 37c/ posiadał 7 pików o czasach retencji kolejno: 19,25,29,33,36,5 39 i 42 min. Widmo masowe pików nr 1 /Tabl.13/ wskazywało na ciężar cząsteczkowy równy 244. Obraz fragmentacji widnia był jednak słabo wyraźny, z powodu silnego wpływu tła.

Widmo masowe pików nr 4 /pik najmocniejszy/ wskazywało na ciężar cząsteczkowy równy 187. Obraz fragmentacji tego pików był jednak nieczytelny z powodu wysokiego tła.

Widma masowe pozostałych pików były nieczytelne z powodu omówionych wyżej.

- Frakcja EWC-ZE. Chromatogram tej frakcji /rys 37d/ zawierał 5 b. słabych pików, o czasach retencji: 15,28,30,5,32 i 40 minut. Próba identyfikacji tych pików za pomocą spektroskopii masowej dała negatywny wynik z powodu dużego wpływu tła.

- Frakcja EWC-2c, EWC-ZAc, EWC-ZA. Chromatogramy tych frakcji nie posiadały żadnych pików, mimo 1,5 godzinnej czasu prowadzenia procesu chromatografii.

- Frakcja EWC-K, EWC-KC, EWC-KAc i EWC-KA. Chromatogramy tych frakcji nie posiadały żadnych pików mimo 1,5 godzinnej prowadzenia procesu chromatografii.

3.9.2.2. Rozdział substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej na kolumnie FFAP.

Kolumnę tę, która jest zazwyczaj stosowana do rozdziału substancji o małej polarności /rozdział na podstawie różnic w lotności substancji/ zastosowano do rozdziału frakcji EWC-OB, EWC-OB, EWC-OC, OH, OCz, O-B1, O-B2, OBC i O-C. Zastosowano takie

takie same parametry temperaturowe pracy kolumny jak w przypadku kolumny z C2oH. Otrzymane chromatogramy nie różniły się wiele od chromatogramów otrzymanych przy zastosowaniu kolumny C2oH /były tylko niewielkie różnice czasów retencji/.

3.9.2.3. Rozdział substancji organicznych wydobywanych z wody wiślanej, na kolumnie SE3o

Ponieważ większość badanych frakcji w wyniku chromatografii gazowej dawała tylko b. słabe pojedyncze piki, postanowiono zastosować wyższe temperatury pracy kolumny. Możliwe to było przez zastosowanie kolumny z fazą stacjonarną niepolarną SE3o, wytrzymałą na pracę w temp. do 300°C. Zastosowanie kolumny SE3o zamiast C2oH lub PPAP miało również na celu poprawę warunków identyfikacji substancji za pomocą spektroskopii masowej. Wynikało to z faktu, że faza stacjonarna SE3o jako mniej lotna od C2oH daje mniejsze t₀ podczas prowadzenia procesu chromatografii.

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiają się następująco:

- Frakcje O-H. Zastosowanie warunków izotermicznych do rozdziału chromatograficznego tej frakcji /240°C/ pozwoliło uzyskać chromatogram przedstawiony na rys. 38a.

Ilość otrzymanych pików - 12, była mniejsza od ilości otrzymanych podczas chromatografii na C2oH w temp. 240°C, a pik nr 1 był b.intensywny. Świadczyć to mogło o tym, że pik nr 1 odpowiadał większej liczbie substancji, które jako bardziej lotne nie rozdzielały się w tak wysokiej temperaturze. Dlatego chromatografię frakcji O-H powtórzono stosując programowaną zmianę temperatury pracy kolumny: przez pierwsze 2 minuty proces prowadzono w temp. 150°C, następnie temperaturę zwiększano do 270°C z szybkością 20°/min i po osiągnięciu temp. 270°C

proces kontynuowano w warunkach izotermicznych. W wyniku tego otrzymano chromatogram przedstawiony na rys. 38b zawierający 18 wyraźnych pików. Rozdział pików substancji był tu wyraźny, ale niezadawalający z punktu widzenia identyfikacji poszczególnych substancji za pomocą spektroskopii masowej, gdyż podstawy większości pików znajdowały się na "górze", powstałej prawdopodobnie w wyniku częściowego nakładania się pasm. Powtórzenie chromatografii z zastosowaniem wolniejszej zmiany temperatury od 150°C do 290°C, z szybkością 10°C/min pozwoliło na otrzymanie chromatogramu przedstawionego na rys. 38c. Ilość otrzymanych pików wzrastała do 21 dzięki podwyższeniu temperatury do 290°C. Otrzymany chromatogram nie miał wysokiego tła a piki były b.dobrze rozdzielone, za wyjątkiem 4 pierwszych pików, które częściowo na siebie zachodziły.

Dalsze zmniejszenie szybkości zmian temperatury, do 4°C/min nie poprawiło już w widocznym stopniu jakości otrzymanego chromatogramu.

Zastosowanie spektroskopii masowej pozwoliło na zidentyfikowanie większości otrzymanych pików jako węglowodory alifatyczne, prostotańcuchowe, oraz 1 węglowodór zawierający łańcuch alifatyczny połączony z pierścieniem benzenowym. Zidentyfikowanymi węglowodorami były: pik nr 1 - $C_{15}H_{30}$, pik nr 2 - niezidentyfikowany, pik nr 3 - $n-C_{16}H_{34}$, pik nr 4 - 1-fenyl-4,6,7-trójmetyloktan; piki od nr 5 do 19 odpowiadały kolejnym nasyconym węglowodorom alifatycznym od $n-C_{17}H_{36}$ do $n-C_{31}H_{64}$. Piki nr 20 i 21 nie zostały zidentyfikowane z powodu ich słabej intensywności i silnego wpływu "tła"; można jedynie przypuszczać, że odpowiadają one kolejnym, nasyconym węglowodorom alifatycznym $n-C_{32}H_{66}$ i $n-C_{33}H_{68}$ /podobnie pik nr 2 może odpowiadać $n-C_{15}H_{32}$ /

/Wszystkie węglowodory wykryte we frakcji O-H zostały również wykryte w ekstrakcie z węgla aktywnego Carbopol 24S, nie stanowią one zanieczyszczenia wody wiślanej a jedynie zanieczyszczenia węgla stosowanego do adsorpcji/.

Zastosowanie chromatografii gazowej na fazie stacjonarnej SE30 w warunkach programowanych zmiany temperatury /od 150 do 290° i następnie izotermicznie 290°C/ do rozdzielenia pozostałych frakcji nie dało spodziewanych wyników. Mimo 1,5 godzinnego prowadzenia procesu chromatografii, otrzymane chromatogramy były b.podobne a ilości pików identyczne, jak w przypadku chromatografii na fazie stacjonarnej C20M.

Wyniki otrzymane podczas chromatografii gazowej wszystkich badanych frakcji substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej świadczą, że substancje te w większości są b.mało lotne /nie "przechodzą" przez kolumnę chromatograficzną/. Biorąc pod uwagę fakt, że na kolumnę wstrzykiwano po 2 ul ok.1% roztworu badanych frakcji substancji organicznych, ilości wstrzykniętych substancji wynosiły ok. 20 µg. Sumaryczne pola powierzchni otrzymanych pików / z wyłączeniem pików pochodzących od zanieczyszczeń z węgla aktywnego/ w każdej badanej frakcji było mniejsze od pola pików pochodzącego od 0,5 µg antracenu. Wynika z tego, że tylko b.mała część substancji organicznych, zawartych w badanych frakcjach może być oznaczona za pomocą chromatografii gazowej.

Ponieważ lotność substancji organicznych maleje wraz ze wzrostem polarności oraz ciężaru cząsteczkowego, można uznać, że substancje zawarte we frakcjach O-Cz, O-B1 i O-B2 jako stosunkowo mało polarne odznaczają się wysokim ciężarem cząsteczkowym.

3.9.2.4. Wyniki badań nad rozdziałem za pomocą chromatografii gazowej badanych, wzorcowych substancji organicznych

Badania powyższe przeprowadzono w oparciu o warunki opracowane dla rozdziału frakcji substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej.

Do rozdziału węglowodorów oraz inse^ktycydów chloroorganicznych zastosowano kolumnę z fazą stacjonarną SE30, natomiast do rozdziału fenoli kolumnę z fazą stacjonarną C20H.

Warunki rozdziału węglowodorów alifatycznych nasyconych, prostokątnych, na kolumnie SE30 zostały opracowane podczas badania rozdziału frakcji O-H. Zastosowanie programowanej zmiany temperatury od 150 do 290°C, z szybkością 10°C/min pozwala na dobry rozdział wszystkich węglowodorów od n-tridekanu do n-C₃₂H₆₆, oraz na ich identyfikację za pomocą spektroskopii masowej.

Te same warunki pozwoliły na dobry rozdział badanych węglowodorów aromatycznych wielopierścieniowych; uzyskane w tych warunkach czasy retencji podane są w Tabl.19.

Zastosowanie tych warunków do rozdziału i oznaczania inse^ktycydów chloroorganicznych nie jest celowe, gdyż czasy retencji DDT i metoksychloru są stosunkowo długie, co nie jest korzystne ze względu na ich identyfikację /piki są szerokie i niższe/.

Ponieważ identyfikacja inse^ktycydów chloroorganicznych metodą chromatografii gazowej przeprowadza się osobno, (bez uwzględnienia innych substancji obecnych w mieszaninie) stosując detektor "wychwyty elektronów", do rozdziału tych substancji zastosowano stałą temperaturę, równą 210°C.

W warunkach tych uzyskano dobry rozdział badanych inse^ktycydów chloroorganicznych.

Do rozdziału badanych fenoli zastosowano fazę stacjonarną OV-17,

w warunkach programowanej zmiany temperatury pracy kolumny od 130 do 230°C z szybkością 10°/min i następnie izotermicznie w temp. 230°C. Nastąpił całkowity rozdział badanych fenoli jedno- i wielowodorotlenowych, za wyjątkiem fenolu i o-krezolu, których czasy retencji były b.zbliżone /Tabl.19 przedstawia ich czasy retencji/.

Tabl.19 przedstawia również względne intensywności pików badanych związków względem stosowanych wzorców wewnętrznych, którymi były: dwufenyl w przypadku węglowodorów i insektycydów chloroorganicznych, oraz m-krezol w przypadku fenoli.

3.9.2.5. Identyfikacja pików rozdzielanych substancji organicznych, (wyodrębnionych z wody wiślanej), za pomocą spektroskopii masowej

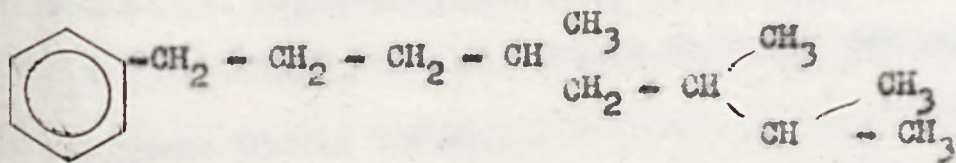
Identyfikacja poszczególnych pików za pomocą spektroskopii masowej oparta była na wyznaczeniu pasma macierzystego P, odpowiadającego ciężarowi cząsteczkowemu, oraz interpretacji tzw. obrazu fragmentacji cząsteczki.

Zidentyfikowanie wszystkich węglowodorów alifatycznych występujących w ekstrakcie z węgla aktywnego oraz we frakcji O-H nie sprawiło większych trudności z uwagi na b.typowy charakter widm masowych tych związków. Widma masowe węglowodorów alifatycznych posiadały pęki pasm, a analogiczne pasma w każdym pęku oddalone były od siebie o 14 jednostek masy /CH₂/.

Największe natężenie posiadały pasma fragmentów C₃ i następnie malały one łagodnie aż do P-29. Pasma macierzyste P było stosunkowo łatwo widoczne, i wyróżniało się wśród pasm pochodzących od tła.

Widmo masowe związku zidentyfikowanego jako 1-fenyl-4,6,7-trójmetylooktan posiadało wyraźne pasmo 91, świadczące o alkilo-

podstawionym pierścieniu benzenowym. Odjęcie od pasma macierzy-
 stego P=232 ciężaru fragmentu C_6H_5 , równego 77 dało ciężar
 równy 155, odpowiadający fragmentowi $C_{11}H_{23}$. Obecność pasma główne-
 go, równego 119, odpowiadającego jonowi fragmentacyjnemu $C_6H_5^+$
 C_3H_6 świadczy o rozgałęzieniu łańcucha przy następnym atomie
 węgla /oderwany fragment C_8H_{17} o ciężarze 113/. Silne pasma 161 i
 189 świadczą o dalszym rozgałęzieniu łańcucha i o oderwanych
 fragmentach 71 / C_5H_{11} / i 43 / C_3H_7 /. Takiemu obrazowi fragmentacji
 odpowiada przypuszczalny wzór związku:



/miejsca rozzerwania wiązań przy III rzędowych atomach węgla
 zaznaczono linią przerywaną/.

10. Badanie nad zastosowaniem chromatografii cieczowej
 do oznaczania substancji organicznych w wodzie wiślanej
- 10.1. Metodyka badań

Chromatografię cieczową zastosowano do oznaczania węglowodorów
 wielopierścieniowych we frakcjach substancji organicznych wy-
 odrębnionych z wody wiślanej, otrzymanych za pomocą chromatografii
 kolumnowej. Badania przeprowadzono za pomocą chromatografu cie-
 czowego firmy Du Pont. Do badań zastosowano kolumnę o długości 1 m
 i średnicy 2,1 mm, z fazą stacjonarną aktydecylosilanem /ODS/.
 Jako fazę ruchomą stosowano mieszaninę wody i alkoholu metylowego
 w stosunkach 20:80, 30:70, 40:60, 50:50. Rozpuszczalnik tłoczono
 pod ciśnieniem /1700 psi/ ok. 121 atm, z szybkością 0,6 ml/min.

Rozdział przeprowadzono w temp. 40,50 i 60°C. Substancje obecne wycieku oznaczono za pomocą detektora UV, przy długości fali 254 nm.

Na początku przeprowadzono badania nad warunkami rozdziału następujących, wzorcowych węglowodorów wielopierścieniowych: naftalen, fluoren, antracen, fenantren, fluoranten, piren, chryzen, naftacen, perylen i 3,4 benzoopiren. Po ustaleniu optymalnych warunków rozdziału w.w. substancji, w warunkach tych przeprowadzono rozdział substancji zawartych we frakcjach O-Cz, OB, OBC i OB/ substancji organicznych z wody wiślanej, pobranej na terenie Wodociągu Praskiego oraz na terenie Wodociągu Centralnego.

1.10.2. Otrzymane wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że najlepszy rozdział badanych węglowodorów uzyskano stosując roztwór metanol-woda 60:40 oraz temperaturę 50°C. Zwiększenie polarności roztworu poprzez zmniejszenie zawartości metanolu nie poprawiło w widocznym stopniu rozdziału badanych substancji, zwiększyło natomiast wyraźnie czas prowadzenia procesu chromatografii. Zmniejszenie polarności roztworu poprzez zwiększenie zawartości metanolu do 70% pogorszyło wyniki rozdziału składników w szczególności naftalenu, fluorenu, antracenu i fenantrenu. Oznaczone czasy retencji wynoszą odpowiednio: naftalen 4,2 min /1/, fluoren 6,0 /1,43/, antracen 7,2 /1,31/, fenantren 7,8 /1,86/, fluoranten 11,9 /2,83/, piren 13,6 /3,14/, chryzen 23,2 /5,52/, naftacen 26,7 /6,36/, perylen 35,4 /8,43/, 3,4 benzoopiren 42,4 min /10,1/.
/w nawiasie podano względne czasy retencji w stosunku do naftalenu
Rozdział frakcji O-Cz, O-B1, O-B2 i O-C na kolumnie ODS w warunkach opisanych wyżej pozwolił na uzyskanie chromatogramów zawierających piki, których czasy retencji znacznie różniły się od czasów

retencji badanych węglowodorów. Ilość otrzymanych pików była b. niewielka i malała dla każdej kolejno badanej frakcji /od O-Cz do O-C/,

/ wyniki badania frakcji substancji organicznych z wody Wiślanej na terenie Wodociągu Centralnego podane są w p.4./.

11. Badania nad zawartością substancji organicznych na surowych węglach aktywnych, stosowanych w badaniach

11.1. Metoda badań

Badaniami objęto wszystkie 3 węgle aktywne tj Carbopol 24S, Carbopol 23S i Akwaryt. 1,5 litrowe porcje węgla aktywnych umieszczono w kolumnie odsorpcyjnej o średnicy $\phi = 60$ mm /rys.12/ przepuszczano przez nią wodę destylowaną do momentu, w którym wyciek był całkowicie klarowny /pierwsze objętości filtratu zawierały znaczne ilości pyłu węgla aktywnego, przechodzącego przez otwory siatki drucianej/. Następnie węgiel aktywny wyjmowano z filtru, suszono w warunkach opisanych w p. 3.3. i ekstrahowano w aparacie Soxhleta chloroformem o czasie 120 godz /po 50 godz chloroform zmieniano/. Ekstrakty chloroformowe suszono bezw. H_2SO_4 , chloroform odparowywano a pozostałość ważono. W części ekstraktów sporządzono wiadra w podczerwieni. Reszta ekstraktu z węgla aktywnego Carbopol 24S rozdzielano na kolumnie z Al_2O_3 wg Böckmana w warunkach opisanych w p. 3.6, a otrzymane frakcje badano za pomocą chromatografii gazowej na kolumnie z SE30 w warunkach opisanych w p.3.9.

11.2. Otrzymane wyniki badań

Ilości substancji organicznych wyekstrahowanych z badanych węgla aktywnych wynosiły: z węgla aktywnego Carbopol 24S -48,2 mg

/47,0 mg/ z węgla Carbopol 238 -83,7 mg /80,1 mg/ i z węgla aktywnego Akwaryt-31,8 mg /30,9 mg//W nawiasie ilości wyekstrahowane po 50 godz/. Barwa ekstraktów była jasno-żółta, najjaśniejsza dla ekstraktu z węgla Akwaryt i najciemniejsza dla ekstraktu z węgla aktywnego Carbopol 238. Ekstrakty te zawierały poza tym pewną ilość węgla aktywnego, który znajdował się w roztworze chloroformowym prawdopodobnie w postaci zółta /roztwór przed odparowaniem były sączone przez twardy sączek bibułowy/ i wytrącał się podczas odparowania chloroformu. Wszystkie 3 ekstrakty posiadały b.słaby zapach, różniący się od zapachu substancji wyodrębnionych z wody wiślanej.

Widmo w podczerwieni ekstraktu z węgla aktywnego Carbopol 248 przedstawione jest na rys. 39 a Tabl. 20 zawiera wszystkie pasma absorpcji ekstraktów ze wszystkich 3 badanych węgli.

Widmo ekstraktu z węgla aktywnego Carbopol 248 zawiera b.podobne pasma absorpcji do widm frakcji O-Cz, O-B1 i O-B2. Dominującymi mocnymi pasmami absorpcji są pasma wiązań C-H, C=O oraz pasma grup eterowych i estrowych.

Obecność pierścieni aromatycznych zaznaczona jest wyraźnymi pasmami: 3070, 1600, 1580, 880, 790 i 745 cm^{-1} . Pasmami się spotykanymi w widmach frakcji substancji organicznych z wody wiślanej były pasma - 1580 i 745 cm^{-1} ,

Widmo ekstraktu chloroformowego z węgla aktywnego Akwaryt jest b. podobne do widma ekstraktu z węgla aktywnego Carbopol 248. Pasma absorpcji grupy C=O i C-O-C są tu jednak nieco słabsze, mocniejsze są natomiast pasma absorpcji wiązań C-H. Słabiej również zaznaczony jest aromatyczny charakter związków obecnych w ekstrakcie.

Widma w podczerwieni ekstraktu chloroformowego z węgla aktywnego Carhopol 238 różni się nieco od widm obu poprzednich ekstraktów /Tabl.20/. Aromatyczny charakter substancji organicznych występujących w tym ekstrakcie jest jeszcze bardziej zaznaczony silnym pasmem 755 cm^{-1} , średnim pasmem 1605 cm^{-1} oraz słabszymi pasmami: $3070, 3045, 3025, 880, 820, 790\text{ cm}^{-1}$. Występuje tu też słaba i szeroka absorpcja ok. 3400 cm^{-1} , związana z obecnością wiązań OH /prawdopodobnie w grupach karboksylowych/.

Rozdział 43,4 mg ekstraktu chloroformowego z węgla aktywnego Carhopol 245 na frakcje za pomocą chromatografii kolumnowej pozwolił na otrzymanie następujących ilości frakcji substancji organicznych: frakcja heksanowa Z4H 22,0 mg, frakcja CCl_4 - Z4Cz- 2,0 mg, frakcja benzenowa -Z4-B - 6,1 mg, frakcja benzenowo-chloroformowa Z4-BC-3,2 mg, frakcja chloroformowa -Z4-C - 2,4 mg. Ogółem, otrzymane frakcje zawierały 35,7 mg naniesionych na kolumnę substancji organicznych: brakujące 7,7 mg mogły stanowić cząstki węgla aktywnego, zaadsorbowane nieodwracanie na warstwie Al_2O_3 /obecność innych substancji organicznych, nie eluujących się stosowanymi rozpuszczalnikami jest mało prawdopodobna z uwagi na brak w ekstrakcie substancji silnie polarnych, o czym świadczy brak pasm absorpcji powyżej 3200 cm^{-1} /.

Rozdział otrzymanych frakcji za pomocą chromatografii gazowej na kolumnie SE30 pozwolił na otrzymanie następujących wyników:

- Frakcja Z4-H. Chromatogram tej frakcji prawie identyczny z chromatogramem frakcji OH. Za pomocą spektroskopii masowej zidentyfikowano prawie wszystkie piki jako węglowodory alifatyczne prostokątne od C_{15} do C_{33} oraz 1 - fenylo-4,6,7 trój-metyloktan. Chromatogram ten zawierał jeszcze jeden b. słaby pik, o krótkim czasie retencji /76 sek/, równym czasowi retencji n-tridekanu.

- Frakcja Z4-Ca. Chromatogram tej frakcji zawierał 2 małe piki o czasach retencji 26 i 43 min oraz b. słaby pik o czasie retencji 16 min.
- Frakcja Z4B. Chromatogram tej frakcji zawierał 2 piki: jeden słaby, o czasie retencji 26 min i drugi o znacznie większej intensywności i czasie retencji 43 min. Widma tych pików były niewyraźne z powodu dużego wpływu tła kolumny.
- Frakcja Z4-BC. Chromatogram tej frakcji zawierał 2 b.słabe piki o czasach retencji 31 i 40 min.
- Frakcja Z4-C. Chromatogram tej frakcji zawierał tylko 1 b.słaby pik o czasie retencji 47 min.

Przedstawione wyżej wyniki świadczą, że węglowodory alifatyczne stanowią dużą część ekstraktu chloroformowego wszystkich badanych węgli aktywnych.

4. Dyskusja otrzymanych wyników badań. Wnioski

Przedstawione wyżej wyniki badań nad wyodrębnieniem i identyfikacją substancji organicznych zawartych w wodach naturalnych dotyczą kilku zagadnień, które nie zostały dotychczas w pełnym stopniu opracowane i opisane w literaturze. Zagadnieniami tymi są:

- efektywność wyodrębniania substancji organicznych z wód naturalnych za pomocą metod sorpcyjnych,
- optymalny sposób rozdziaku wyodrębnionych z wody substancji organicznych na frakcje, pozwalający na uzyskanie maximum informacji o składzie zawartych w niej zanieczyszczeń,
- określenie minimalnych stężeń zanieczyszczeń organicznych w wodach naturalnych, przy których mogą one być oznaczane po wyodrębnieniu z wody metodą adsorpcji na węglu aktywnym,
- ocena informatywności wartości ekstraktów: węglowo-chloroformowego /EWC/ i węglowo-alkoholowego /EWA/ jako wskaźników zanieczyszczeń wód związkami organicznymi,
- określenie składu substancji organicznych w wodzie wiślanej będącej źródłem zaopatrzenia ludności miasta Warszawy.

Zagadnienie dotyczące efektywności wyodrębniania substancji organicznych z wód naturalnych za pomocą metod sorpcyjnych zostało tu opracowane dla kilku wybranych sorbentów o charakterze anionitów szerokoporowatych oraz trzech wybranych krajowych węgli aktywnych. Przeprowadzone badania wykazały, że do wyodrębniania z wód związków humusowych, stanowiących znaczną część substancji organicznych obecnych w wodach naturalnych, znacznie bardziej efektywne są anionity szerokoporowate /stopień adsorpcji ponad 90% oraz łatwa desorpcja/. Zastosowanie anionitów szerokoporowatych pozwala na wyodrębnienie z wód

naturalnych dostatecznie dużej reprezentatywnej próbki substancji humusowych, które mogą być następnie przedmiotem dalszych badań fizycznych i chemicznych. Anionit szerokoporowaty Amberlit IRA 904 był już stosowany do wyodrębniania z wód substancji humusowych /przed ich dalszymi badaniami chemicznymi/ [6,69]; nie była zbadana jednak jego efektywność do wyodrębniania z wód tych substancji w stosowanych warunkach. Niniejsze badania pozwoliły na wybór Verionu AT 400 jako anionitu najbardziej odpowiedniego do tego celu. [2].

Anionity są również efektywne w wyodrębnianiu z wód naturalnych anionoaktywnych SPC. Stopień adsorpcji TBS na Verionie AT400 był bliski 100%, natomiast stopień desorpcji 91,7% [Tabl.4]. Podobne wyniki stopnia adsorpcji i desorpcji anionoaktywnego detergentu-sulfosaskylatu otrzymali Zdybiewska i Prysok, stosując anionit Amberlit IRA-400 [141].

Zastosowanie anionitów szerokoporowatych do wyodrębniania z wód większości zanieczyszczeń organicznych pochodzących ze ścieków przemysłowych jest mało efektywne, z powodu złej desorpcji tych substancji za pomocą roztworu NaCl/NaOH . Dużo bardziej efektywne jest zastosowanie do tego celu węgla aktywnych.

Jak wykazały badania węgiel aktywny b.dobrze adsorbuje z wody substancje b.trudno w niej rozpuszczalne, o budowie niejonowej, a czym większe polarność substancji tym trudniej ulegają one adsorpcji na węglu. Substancje humusowe adsorbują się na węglu

aktywnym w stosunkowo małym stopniu /poniżej 50% w warunkach opisanych wyżej/ i są z niego b.trudno desorbowane rozpuszczalnikami organicznymi. Ponieważ stosunek ilościowy zanieczyszczeń organicznych pochodzenia przemysłowego, o budowie niejonowej do ilości substancji organicznych autochtonicznych, o budowie jonowej

może w wodach naturalnych przyjmować różne wartości/w zależności od stopnia zanieczyszczeń wody/, ogólna ilość związków organicznych wyodrębnionych z wód za pomocą adsorpcji na węglu aktywnym i desorpcji rozpuszczalnikami organicznymi nie może być miarą ogólnej ich zawartości w wodzie. Z powodów tych węgle aktywne mogą być efektywne tylko do wyodrębniania z wód naturalnych substancji organicznych pochodzenia przemysłowego o budowie mało polarniej.

Przeprowadzone badania wykazały, że czynnikiem najbardziej decydującym o przydatności poszczególnych węgli aktywnych do wyodrębniania z wód zanieczyszczeń organicznych jest ich stopień desorpcji za pomocą chloroformu. Adsorpcja większości zanieczyszczeń organicznych pochodzenia przemysłowego z wód naturalnych na węglu aktywnym Carbopol 24S zachodzi prawie całkowicie, stosowanie więc węgli aktywnych o silniejszych właściwościach adsorpcyjnych /np. Carbopol 238, Akwaryt/ w małym stopniu poprawiłoby stopień adsorpcji tych substancji, natomiast znacznie bardziej zmniejszyłoby ich stopień desorpcji za pomocą rozpuszczalników. Prawie całkowita adsorpcja na węglu aktywnym Carbopol 24S takich substancji jak węglowodory, insetycydy czy fenole oraz ich niepełna desorpcja sugerują, że lepszymi węglami aktywnymi do wyodrębniania z wód zanieczyszczeń organicznych mogą być inne węgle stosowane do oczyszczenia wód i ścieków, o mniejszej sile adsorpcji, takie jak Carbopol 25S i Carbopol 26S. Węgle te jednak są obecnie produkowane tylko w postaci pylistej, nie mogą być więc uwzględnione w niniejszych badaniach, łatwa desorpcja substancji organicznych z węgla aktywnego pozwala na osiągnięcie lepszego ich stopnia wyodrębniania z wód naturalnych oraz na skrócenie czasu ekstrakcji węgla aktywnego w aparacie

Soxleta. Skrócenie czasu ekstrakcji jest pożądane nie tylko ze względu na oszczędność czasu. W czasie trwania ekstrakcji, wyekstrahowane już substancje organiczne, zawarte we wrzącym roztworze chloroformowym ulegają, w pewnym stopniu różnym przemianom chemicznym /utlenianie, kondensacja/. Napełna desorpcja oraz płaskie kształty krzywych desorpcji /rys. 21/ w zakresie dłuższych czasów trwania ekstrakcji potwierdzają te przypuszczenia /szczególnie w przypadku węglowodorów wielopierścieniowych, oraz niektórych fenoli/. Przemiany chemiczne niektórych substancji zachodzące w czasie ekstrakcji powodują zmniejszenie w ekstrakcie ilości badanych substancji, zmniejszając czułość oznaczania zawartości tych substancji w wodzie. Stopień przemian badanych substancji jest trudny do ustalenia, gdyż zależy od wielu czynników trudnych do kontrolowania np. oświetlenia pomieszczenia, intensywności ogrzewania, stężenie tych substancji w roztworze. Przemiany chemiczne badanych substancji powodują powstanie nowych związków, których obecność w ekstrakcie może doprowadzić do mylnych wniosków odnośnie ich obecności w wodzie. W wykresów przedstawionych na rys. 21 wynika, że w czasie ekstrakcji przemianom chemicznym ulegają w znacznym stopniu tylko węglowodory wielopierścieniowe /za wyjątkiem naftalenu/, oraz niektóre fenole, takie jak o-nitrofenol, α -naftal, 2,4-dichlorofenol oraz fenole wielowodorotlanowe. Pozostałe badane związki ulegają tym przemianom tylko w niewielkim stopniu. W celu zmniejszenia stopnia ew. przemian chemicznych badanych substancji, zachodzących w czasie ekstrakcji, celowe wydaje się kilkakrotna zmiana rozpuszczalnika na nowy. Ponieważ znaczna część zanieczyszczeń organicznych desorbują się w ciągu pierwszych 10 godz procesu ekstrakcji, wydaje się że pierwsza zmiana rozpuszczalnika na nowy powinna

nastąpić nie później niż po upływie tego okresu czasu. Druga zmiana rozpuszczalnika może nastąpić po ok. 30 godzinach.

Z wykresu na rys. 18 wynika, że 90% substancji organicznych z wody wiślanej desorbuje się chloroformem w czasie 57 godz, a 85 % w czasie 50 godz. Z wykresów na rys. 21 wynika, że po czasie tym stopień desorpcji badanych substancji organicznych osiąga wartości przedstawione w Tabl.10. Wartości te, za wyjątkiem niektórych fenoli oraz chinoliny są b.bliskie stopniowi desorpcji osiągniętemu po 72 godz. ekstrakcji. Wyniki te świadczą, że dla wód bardziej zanieczyszczonych substancjami organicznymi pochodzenia przemysłowego 50 godz. czas ekstrakcji węgla aktywnego chloroformem w aparacie Soxhleta powinien zapewnić większy stopień desorpcji zaadsorbowanych substancji organicznych, niż to miało miejsce w przypadku substancji wody wiślanej. Zatem 50 godzinny czas ekstrakcji węgla aktywnego chloroformem, przy szybkości recyrkulacji chloroformu 10-11 cykli /godz. można przyjąć jako standartowy czas, stosowany w celu otrzymania ekstraktu węglowo-chloroformowego.

Porównanie otrzymanych wartości stopnia desorpcji badanych substancji z węgla aktywnego z wartościami podanymi w literaturze, osiągniętymi przy zastosowaniu innych węgli aktywnych, wskazują na istniejące niewielkie różnice. Z badań Eichébergera i Lichtenberga / 86/ wynika, że z trzech badanych insektycydów: DDT, lindanu i metoksychloru najgorzej desorbuje się DDT, bo tylko w 32-41 %, natomiast desorpcja lindanu i metoksychloru jest b.zbliżona, i wynosi od 74 do 88%. Niniejsze badania nie wykazały dużej różnicy pomiędzy desorpcją DDT a desorpcją pozostałych dwóch insektycydów /Tabl.10/; DDT desorbował się nawet nieco lepiej od lindanu. Uzyskane stopnie desorpcji lindanu i metoksychloru, z

węgla aktywnego Carbopol 24S były zbliżone do stopni desorpcji tych związków podanych przez Eichelberga i Lichtenberga.

Większe różnice w stosunku do danych literaturowych osiągnięto dla stopni desorpcji z węgla aktywnego niektórych badanych fenoli. Goren-Struhl i inni /183/ podają, że większość jednowodorotlenowych fenoli desorbują się z węgla w ok. 80%. Niniejsze badania pozwoliły na uzyskanie stopnia desorpcji dla lenolu, o-krezolu, o-i-p-chlorofenolu oraz 3,5 -ksylenolu -1 zbliżonego do wartości podanej przez Goren -Struhla, natomiast 2,4 dwuchlorofenol, α -naftal i o-nitrofenol desorbowały się w małym stopniu / jak już wspomiano zachodzi prawdopodobnie rozkład tych związków/. Fenole wielowodorotlenowe desorbują się z węgla aktywnego chloroformem w b. małym stopniu. Dalsza ich desorpcja za pomocą etanolu nie powoduje ich całkowitej desorpcji; ilość zdesorbowanych fenoli nie przekraczała 30%. Wyniki te nie są zgodne z wynikami badań Lurie i innych /142/, którzy osiągnęli stopień desorpcji pirogalolu, pirokatechiny i hydrochinonu bliski 100%, a rezorcyny ok. 75 %. Ponieważ fenole wielowodorotlenowe łatwo utleniają się do chinonów, otrzymany, niski stopień ich desorpcji spowodowany jest prawdopodobnie tym zjawiskiem.

Wyniki stopnie desorpcji TBS i n-ABS za pomocą chloroformu i etanolu zbliżone są do wartości podanych w literaturze.

Otrzymane krzywe desorpcji: chloroformem z węgla aktywnego Carbopol 24S dla substancji wchodzących w skład EWC /rys. 18,19/, oraz etanolem dla TBS i n-ABS /rys. 23/ dostarczają ciekawych wniosków, dotyczących natury procesu desorpcji. Jeżeli założymy, że szybkość procesu desorpcji składników wchodzących w skład EWC jest proporcjonalna do ogólnej ilości tych składników zadsorbowanych w danej chwili na węglu, to zależność tę można przedstawić

za pomocą równania analogicznego do równania szybkości reakcji I rzędowej

$$\frac{d EWC_t}{dt} = k / EWC_0 EWC_t / \quad /1/$$

w którym:

EWC_0 - maksymalna wartość ekstraktu węglowo-chloroformowego, otrzymane po 120 godz. ekstrakcji.

EWC_t - otrzymana wartość ekstraktu węglowo-chloroformowego po t godz. ekstrakcji.

t - czas ekstrakcji

k - stała szybkości desorpcji

Po scałkowaniu powyższego równania otrzymamy:

$$\lg \frac{EWC_0}{EWC_0 - EWC_t} = k' t \quad /2/$$

Wartości $\lg \frac{EWC_0}{EWC_0 - EWC_t}$, obliczone na podstawie danych z wykresu /rys.18/ oraz odpowiadające im wartości t naniesione na wykres /w układzie półlogarytmicznym/ układają się wzdłuż linii b. zbliżonej do prostej. Aproksymacja tej prostej metodą najmniejszych kwadratów /143/ pozwoliła na obliczenie wartości k' , równej $0,132 \text{ godz}^{-1}$. Analogicznie, obliczona wartość k' dla procesu TBS i n-ABS etanolem wynosi $0,075 \text{ godz}^{-1}$.

Spełnienie równania /1/ świadczy, że wszystkie cząsteczki substancji wchodzących w skład EWC adsorbują się na powierzchni węgla z jednakową siłą, co jest związane z jednorodnością powierzchni węgla aktywnego Carbopol 24S, na której zachodzi adsorpcja. Naniesienie danych z krzywych desorpcji, otrzymanych dla badanych wzorcowych substancji organicznych, na układ współrzędnych

$\log \frac{m_0}{m_0 - m}$, t / w którym m_0 - ilość substancji zaadsorbowanych, m - ilość substancji zaadsorbowanych po czasie t/, nie pozwoliło na otrzymanie położenia punktów wskazującego na prostoliniowy przebieg funkcji. Ta niezgodność z wynikami otrzymanymi dla EWC i anionosaktywnymi SPC wynikać może ze wspomnianych już przemian badanych substancji, oraz z większych błędów pomiarów, popełnionych w oznaczeniach chromatograficznych. Dlatego otrzymanych punktów nie aproksymowano do linii prostej.

Do badań nad wyodrębnieniem substancji organicznych z wód naturalnych stosowano węgiel aktywny o wymiarach ziaren 0,1-1,0 mm, a więc nieco drobniejszy od węgla stosowanego w standardowej metodzie oznaczania CCE /36/. Zastosowanie węgla o mniejszych wymiarach ziaren wynikało z chęci zwiększenia pojemności adsorpcyjnej węgla, poprzez zwiększenie jego powierzchni właściwej.

Dalsze zmniejszenie wymiarów ziaren stosowanego węgla aktywnego powodowało wzrost oporów przepływu i trudności w osiągnięciu wyższych prędkości przepływu wody /pod ciśnieniem wody po filtrach pospiesznych, na terenie Wodociągu Praskiego/. Ponieważ węgiel aktywny Carbopol 24S dostępny jest w handlu o stopniu uziarnienia 0-1,0 mm, otrzymanie frakcji 0,5-1,0 mm nie jest trudne.

Stosowanie do adsorpcji związków organicznych produktu handlowego węgla aktywnego, o uziarnieniu podanym wyżej nie jest celowe. Zawiera on bowiem znaczną ilość pyłu węglowego, który w czasie filtracji zatrzymuje oczka siatki na której spoczywa warstwa węgla i częściowo przechodzi z badaną wodą do wycieku /zaadsorbowane na nim cząsteczki substancji organicznych przechodząc do wycieku powodują powstanie niewielkiego błędu w oznaczeniu/.

Bardzo ważnym zastrzeżeniem jest zanieczyszczenie stosowanego węgla aktywnego substancjami organicznymi, które przechodząc do

ekstraktu węglowo-chloroformowego mogą prowadzić do mylnych wniosków odnośnie składu zanieczyszczeń organicznych występujących w wodzie badanej. Wpływ zanieczyszczeń organicznych zawartych na węglu aktywnym jest tyle bardziej istotny, że mają one słabo polarny charakter i w wyniku dalszego rozdzielenia EWC na frakcje pojawiają się we frakcjach, w których znajduje się większa ilość zanieczyszczeń organicznych pochodzenia przemysłowego. Im mniej zanieczyszczeń organicznych pochodzenia przemysłowego zawiera badana woda, tym większy jest wpływ zanieczyszczeń zawartych na węglu aktywnym na skład frakcji otrzymanych za pomocą chromatografii kolumnowej.

Np zawartość węglowodorów alifatycznych na węglu aktywnym Carbopol 248 z obj. 1,5 l była nawet nieco wyższa od ich ilości wyodrębnionych z węgla po adsorpcji substancji organicznych z wody wiślanej. Zawartość substancji organicznych, z węgla aktywnego znajdujących się we frakcjach O-Cz, O-B1 + OB2, OBC i OC wynosiły odpowiednio: 11,4 %, 6,2%, 5,3% i 2,4 %.

Jeżeli celem badań zanieczyszczenia wód związkami organicznymi jest określenie ogólnej ilości substancji wchodzących w skład EWC, względnie ilościowe określenie zawartości poszczególnych frakcji wchodzących w skład EWC, wówczas od otrzymanych wyników wystarczy odjąć tzw. "tło" czyli ilość substancji pochodzących od węgla aktywnego stosowanego w badaniach. W przypadku, gdy wyodrębnione z wody i rozdzielone na frakcje substancje organiczne poddawane są dalszym badaniom chemicznym i toksykologicznym, pożądane jest usunięcie z węgla aktywnego obecnych w nim substancji jeszcze przed procesem adsorpcji zanieczyszczeń z badanej wody. Jak wynika z badań przeprowadzonych z węglem aktywnym Carbopol 248, 50 godzinna ekstrakcja chloroformem powoduje wyekstrahowanie z węgla ok. 97% substancji ekstrahujących

się chloroformem w ciągu 120 godz. Zatem wstępna ekstrakcja węgla aktywnego chloroformem w okresie 50 godz powinna wystarczać do całkowitego usunięcia tych substancji, które mogłyby być później wyekstrahowane z węgla razem z substancjami pochodzącymi z wody. Jednym z najważniejszych problemów wynikającym z zastosowania węgla aktywnego do wyodrębniania z wód substancji organicznych jest określenie : czasu kontaktu wody z warstwą węgla, czasu prowadzenia adsorpcji oraz ilości przefiltrowanej wody. Zastosowane optymalne wartości tych parametrów powinny zależeć od głównego celu prowadzenia badań. Jeżeli celem badań jest oznaczenie zawartości w wodzie określonych substancji organicznych /np. węglowodorów organicznych czy insektycydów/ wówczas szybkość przepływu wody przez warstwę węgla powinna być maksymalna, zapewniająca całkowitą adsorpcję oznaczonych składników. Ilość przefiltrowanej wody oraz czas procesu adsorpcji powinny zależeć od stężenia oznaczanych składników w wodzie oraz od czułości stosowanej metody ich oznaczenia. Badania nad stopniem adsorpcji badanych substancji, będących najczęściej spotykanymi zanieczyszczeniami organicznymi wód naturalnych, omówione w p. 3.4 wykazały, że czas kontaktu wody z węglem 7,3 min oraz 10 dniowy okres adsorpcji pozwalają na b. wysoki stopień adsorpcji wszystkich badanych substancji. Ze względu na to, że substancje te występują przeważnie w wodach naturalnych w stężeniu znacznie mniejszych od stężeń zastosowanych w badaniach /0,5 mg/l -5,0 mg/l/ ich stopień adsorpcji z wód naturalnych powinien być jeszcze nieznacznie wyższy.

Wynika to z izoterm adsorpcji : Freundliche $X = k \cdot c^{1/n}$, oraz

BET
$$X = \frac{A \cdot c \cdot H \cdot M}{(C_s - C) / (1 + \frac{A-1}{C_s} C)}$$

- / X - ilość moli substancji zaadsorbowanej na 1 g sorbentu
 c - stężenie adsorbatu
 C_s - stężenie adsorbatu w roztworze nasyconym
 X_m - liczba moli substancji adsorbowanej / na 1 g adsorbentu /
tworzące pełną, monomolekularną warstwę na powierzchni
węgla /.

Ponieważ jednak obecność innych substancji powoduje obniżenie stopnia adsorpcji substancji badanych /194/, można się spodziewać, że dla wód silnie zanieczyszczonych lub wód bogatych w substancje humusowe, adsorpcja badanych zanieczyszczeń może zachodzić w stopniu nieznacznie mniejszym.

Jeżeli celem badań jest określenie ilości substancji organicznych w wodzie, ekstrahujących się z węgla aktywnego chloroformem, oraz dalsze badanie otrzymanego ekstraktu, zastosowanie szybkości przepływu wody przez filtr węglowy, pozwalającej na całkowitą adsorpcję substancji wchodzących w skład EWC nie jest celowe. Z badań przeprowadzonych z wodą wiślaną wynika, że czas kontaktu wody z warstwą węgla pozwalający na prawie całkowitą /powyżej 98%/ adsorpcję substancji wchodzących w skład EWC wynosi ok. 23 min; zmniejszenie tego czasu o połowę powoduje obniżenie stopnia adsorpcji tych substancji do ok. 80%. Dla wód bardziej zanieczyszczonych substancjami organicznymi pochodzenia przemysłowego, łatwiej nierzadkującymi się na węglu aktywnym, czas ten powinien ulec pewnemu skróceniu.

Zastosowanie tak długiego czasu kontaktu wody z warstwą węgla pociąga za sobą konieczność stosowania małych szybkości przepływu wody lub dużych ilości węgla aktywnego. Stosowanie dużych ilości węgla aktywnego jest niepraktyczne, gdyż zwiększa znacznie pracochłonność badań, natomiast stosowanie niskich prędkości przepływu wody powoduje otrzymanie mniejszej ilości substancji organicznych,

zbyt małej do przeprowadzenia wszechstronnych badań nad składem obecnych w ekstrakcie związków chemicznych oraz badań toksykologicznych.

Np. zastosowanie filtru o obj. warstwy węgla 1,5 l, średnicy ~~460~~⁴³⁵ mm i szybkości przepływu wody ok. 60 ml/min) /m/godz./, czas kontaktu - 23 min/ pozwoli na przefiltrowanie w ciągu 10 dni tylko ok. 900 l wody. Jeżeli sumaryczne stężenie w badanej wodzie zanieczyszczeń organicznych pochodzenia przemysłowego wyniesie kilka µg/l to otrzymana ilość tych substancji wyniesie tylko kilka mg. Ilość ta może być zbyt mała na przeprowadzenie pełnych badań, w szczególności jeśli otrzymana mieszanina ma b.skomplikowany skład. Z tego powodu wydaje się, że najwłaściwszym byłoby zastosowanie pewnego średniego /kompromisowego/ czasu kontaktu wody z warstwą węgla, uwzględniającego zarówno potrzebę osiągnięcia wysokiego stopnia adsorpcji badanych zanieczyszczeń jak i uzyskania ich odpowiedniej ilości, wystarczającej do przeprowadzenia dalszych badań.

Z wyników adsorpcji na węglu aktywnym badanych substancji organicznych, będących najczęściej spotykanymi zanieczyszczeniami wód naturalnych można wysunąć przypuszczenie, że wszystkie substancje organiczne o polarności zbliżonej do polarności substancji badanych i podobnej budowie, będą ulegały adsorpcji na węglu aktywnym Warbopol 243, przy zastosowaniu czasu kontaktu 7,3 min równie w wysokim stopniu co substancje badane. Ponieważ substancje te przedstawiają sobą grupę zanieczyszczeń^e głównie pochodzenia przemysłowego, najbardziej niepożądanych w wodach naturalnych, optymalne warunki adsorpcji tych substancji na węglu aktywnym powinny odgrywać najważniejszą rolę w ustalaniu optymalnego czasu kontaktu wody z warstwą węgla w celu badania wartości i składu

ekstraktu węglowo-chloroformowego. Dlatego czas kontaktu wody z warstwą węgla aktywnego 7,3 min /odpowiada to szybkości przepływu wody 200 ml/min przez 1,5 l warstwę węgla zawartą w kolumnie na rys. 12 / oraz 10 dniowy okres adsorpcji można przyjąć jako optymalne warunki badania ekstraktu węglowo-chloroformowego.

Bardzo ciekawie przedstawiają się wyniki rozdziłu ekstraktu EWC z wody wiślanej na frakcje za pomocą ekstrakcji przy różnym pH. Badania frakcji obojętnej EWC wykazały, że składa się ona w dużej większości z substancji o charakterze kwasów fulwowych. Frakcja ta, jak wykazały wyniki jej rozdziłu metodą chromatografii kolumnowej, zawiera znaczną ilość substancji o dość dużej polarności, nie eluujących się chloroformem z kolumny z SiO_2 , a eluujących się rozpuszczalnikami bardziej polarnymi/część z nich eluuje się dopiero wodą/. Natomiast frakcja EWC-K zawierała pewną ilość substancji o stosunkowo mniejszej polarności, eluujących się z kolumny z SiO_2 chloroformem. Wyniki te mogą nasuwać przypuszczenie, że kwasy fulwowe wchodzące w skład frakcji EWC-O są b.słabymi kwasami niezdolnymi do utworzenia soli z NaOH w roztworze wodnym o dużej zawartości soli /20% NaCl/. Ich polarny charakter może być spowodowany większą ilością grup karbonylowych, alkoholowych względnie fenolowych; grupy te /alkoholowa i fenolowa/ powodują również powstanie silnej absorpcji w podczerwieni, ok. 3200-3400 cm. Zastosowanie rozdziłu na frakcje, opartego na ekstrakcji przy różnym pH powoduje pewną stratę badanych substancji. Część substancji w roztworze wodnym, po zmianie odczynu środowiska nie daje się z niego z powrotem wyekstrahować za pomocą eteru etylowego i butanolu; mimo wielokrotnej ekstrakcji roztwór wodny jest nadal lekko zabarwiony. Substancjami pozostającymi w roztworze wodnym

mogą być "stosunkowo" mocne kwasy, zasady lub związki amfoteryczne, których współczynnik podziału K pomiędzy fazę wodną a butanolową jest b.wysoki.

Wyniki rozdziału ekstraktu węglowo-chloroformowego, substancji organicznych z wody wiślanej świadczy, że podział EWC na frakcje "substancje obojętne", "kwasów", "zasad organicznych" i "substancji amfoterycznych" jest podziałem umownym, nie odzwierciedlającym faktycznego charakteru związków obecnych w badanej mieszaninie /za wyjątkiem "zasad organicznych" których otrzymane ilości są b.małe i które różnią się od reszty substancji/ i stosowanie tego podziału nie ma właściwie sensu.

Zastosowanie rozdziału EWC wg podanego schematu może mieć jednak inny sens. Pozwala ono na oddzielenie od siebie różnych grupy zanieczyszczeń występujących w wodach naturalnych, które trudno byłoby rozdzielić za pomocą chromatografii kolumnowej. Dzięki temu rozdziałowi np. wszystkie fenole można otrzymać w jednej frakcji- EWC-KC, nie zawierającej innych, często spotykanych zanieczyszczeń o charakterze obojętnym. Analogicznie szereg zanieczyszczeń organicznych o charakterze obojętnym i polarności zbliżonej do polarności fenoli, będzie można łatwiej oznaczyć metodami chromatograficznymi po oddzieleniu ich od związków o charakterze słabych kwasów i fenoli. Podobnie, łatwiej będzie można oznaczyć zawartość w EWC amin, pochodnych pirydynowych i chinolinowych po ich oddzieleniu od substancji obojętnych i fenoli.

Wybór odpowiedniego sposobu rozdziału badanych substancji metodą chromatografii kolumnowej powinien zależeć od zakresu prowadzonych badań. Jeżeli celem badań jest wykrycie i oznaczenie w wodzie jak największej ilości zanieczyszczeń organicznych, wtedy ilość frakcji otrzymana w wyniku chromatografii kolumnowej powinna

być jak największa, gdyż wyższe będą stężenia oznaczonych substancji w badanych frakcjach. Wydało się, że dwustopniowa chromatografia kolumnowa frakcji EWC-O, najpierw na słabszym adsorbencie, SiO_2 0,05-0,2 mm i następna chromatografia frakcji wydzielonej z SiO_2 za pomocą 300 ml chloroformu /bez uprzedniej elucji eterem naftowym i benzenem/, przeprowadzona tlenem glinu^k, w warunkach opisanych w p.3.6. spełnia ten warunek.

Z przedstawionych dwóch wariantów chromatografii na tlenku glinu, bardziej efektywną wydaje się być chromatografia kolumnowa na mocniejszym adsorbencie, jakim jest tlenek glinu f-ny Woelm o stopniu aktywności. Zaletami chromatografii na tym adsorbencie są:

- możliwość łatwego oddzielenia frakcji węglowodorów alifatycznych
- łatwiejsza możliwość uzyskania różnych frakcji, zawierających np. lżejsze węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe /do fluorenu/ oraz DDT, frakcji zawierającej cięższe węglowodory wielopierścieniowe, lindan i metoksychlor, lub frakcji zawierającej wszystkie te substancje. Możliwość otrzymania większej ilości frakcji zawierających całkowite ilości badanych substancji wynika ze zwiększenia różnic w objętościach retencji pomiędzy badanymi substancjami /w porównaniu ze słabszymi adsorbentem/ i związanym z tym ich lepszym rozdzielaniem.

Zagadnienie optymalnego rozdziału wyodrębnionych z wody zanieczyszczeń organicznych na frakcje wiąże się ściśle z następnym ważnym zagadnieniem, z określeniem minimalnych stężeń badanych substancji w wodzie, w których mogą być one wykryte po zastosowaniu do ich wyodrębniania metody adsorpcji na węglu aktywnym. Jeśli identyfikacja zanieczyszczeń dokonuje się za pomocą chromatografii gazowej/metody najbardziej czułej/, minimalna ilość substancji oznaczanej tą metodą będzie zależała od czułości detektora w

stosunku do oznaczanej substancji, oraz składu mieszaniny poddawanej analizie chromatograficznej: Ponieważ na kolumnę wstrzykuje się zwykle do 1 μ l ok. 5% roztworu badanych substancji, ilość wstrzykniętych, rozdzielonych substancji nie przekracza 50 μ g. Jeżeli czułość najczęściej stosowanego detektora płomieniowo-jonizacyjnego w stosunku do oznaczanej substancji wynosi ok. 1 ng/l /maksymalna czułość w stosunku do większości substancji//109/ pik tej substancji będzie na chromatogramie widoczny jeżeli jej stężenie w badanej frakcji wyniesie co najmniej 0,002%. Dla badanej wody wiślanej stężenie substancji wchodzących w skład frakcji O-C₂ wynosiło ok. 2 μ g/l. Wynika z tego, że węglowodory aromatyczne /np. naftalen, dwufenyl/ będzie można wykryć metodą chromatografii gazowej jeżeli ich stężenie w wodzie wiślanej wyniesie co najmniej ok. 0,03 ng/l /po uwzględnieniu ok. 60% desorpcji tych substancji za pomocą chromatogramu/. Wstrzykiwanie na kolumnę tak dużych rozdzielonych substancji /50 μ g/ nie zawsze jest jednak stosowane, gdyż otrzymane piki są b. duże i trudniej jest w ich obecności zidentyfikować piki pochodzące od zanieczyszczeń stanowiących tylko ok. 0,002% całości badanej mieszaniny. Dlatego można przyjąć, że w.w. substancje będą mogły być wykryte w wodzie wiślanej opisaną wyżej metodą, jeżeli ich stężenie w wodzie wyniesie co najmniej 0,5 ng/l. Dla wód bardziej zanieczyszczonych substancjami organicznymi pochodzenia przemysłowego dolna granica wykrywalności badanych substancji ulegnie podwyższeniu proporcjonalnie do ilości zanieczyszczeń obecnych w badanej frakcji. również węglowodory alifatyczne /produkty naftowe/ można oznaczać w wodach naturalnych przy b. niskich ich stężeniach. Wynika to z tego, że frakcja heksanowa z kolumny z Al₂O₃ I stop. aktywności zawiera praktycznie tylko węglowodory alifatyczne. Oznaczenie

węglowodorów alifatycznych utrudnia jednak nieco fakt, że bardzo mała ich ilość / do 2 mg/ może pochodzić z samego węgla aktywnego; mogły one nie zostać całkowicie wyestrowane chloroformem w czasie wstępnej ekstrakcji węgla aktywnego, przed procesem adsorpcji. Dlatego proponuje się, aby ogólną zawartość węglowodorów alifatycznych obliczać odejmując 2mg od ciężaru frakcji OH, natomiast skład węglowodorów obecnych we frakcji określić na podstawie chromatografii gazowej. Wyniki te będą obciążone pewnym błędem /różny skład węglowodorów obecnych na węglu i wodzie/, tym mniejszym im większa ilość frakcji O-H. Insektycydy chloroorganiczne, dla których czułość detektora wychwyty elektronów wynosi ok. 1 pg, można oznaczyć w wodzie już przy stężeniach pary pg/l.

Zastosowanie opisanej wyżej metody wyodrębniania substancji organicznych z wód naturalnych i ich dalszego rozdziału pozwala również na znaczne obniżenie czułości ich identyfikacji w wodzie za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Jak wynika z badań opisanych w.p 3.7, insektycydy chloroorganiczne są wykrywane za pomocą chromatografii cienkowarstwowej jeśli ich zawartość w badanej, frakcji jest większa od 5%. Ponieważ dla wody wiślanej sumaryczne stężenie substancji wchodzących w skład frakcji OCz i O-B wyniesie ok. 3 µg/l, stosowana metoda pozwala na oznaczenie badanych insektycydów w wodzie wiślanej w stężeniach ok. 0,15 µg/l, a więc w znacznie niższych od stężeń oznaczonych metodą podaną przez Taylor /104/.

Badania substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej metodą adsorpcji na węglu aktywnym i desorpcji za pomocą chloroformu dostarczają także szeregu spostrzeżeń dotyczących tzw. ekstraktu węglowo-chloroformowego jako wskaźnika

zanieczyszczenia wód związkami organicznymi. Jak już wspomniano o tym we wstępie, wprowadzony przez Służbę Zdrowia Publicznego w USA tzw. ekstrakt węglowo-chloroformowy -CCE miał być wskaźnikiem zawartości w wodzie zanieczyszczeń pochodzących ze ścieków przemysłowych, oraz innych substancji wpływających ujemnie na właściwości organoleptyczne wód. Wskaźnik ten jest do dzisiaj stosowany w USA do oceny jakości wody i jego przydatność nie była kwestionowana. Jedynie badania Semenowa i innych /192/ pozwoliły zwrócić uwagę, że w skład CCE wód b. słabo zanieczyszczonych wchodzi b. duża część substancji autochtonicznych. Badania ekstraktu węglowo-chloroformowego wody wiślanej wykazały, że ponad 90% zawartości tego ekstraktu stanowią związki o charakterze kwasów fulwowych. Wartość EWC uzyskana dla wody wiślanej przy zastosowaniu czasu kontaktu wody z warstwą węgla 3,0 min /czas większy niż w standardowej metodzie oznaczania CCE/ wynosiła 0,172 mg/l /72 godz czas ekstrakcji węgla/. Wartość ta jest więc mniejsza od wartości 0,2 mg/l dopuszczalnej przez Służbę Zdrowia Publicznego w USA dla wód do picia. Utlenialność wody wiślanej w okresie badanym wahała się w granicach od 4,0 do 4,4, a więc znacznie poniżej wartości dopuszczalnej dla wody do picia wg przewodnictwa płaskiego /34/. Ten względnie niski stosunek wartości EWC do utlenialności dla wody wiślanej wynika z faktu, że woda ta zawiera b.mало zanieczyszczeń pochodzenia przemysłowego, ekstrahujących się z węgla aktywnego chloroformem.

Dla wód naturalnych, podobnie jak badana woda wiślana b.słabo zanieczyszczonych substancjami organicznymi pochodzenia przemysłowego, a o większej zawartości substancji organicznych

autochtonicznych /humusowych/ można się spodziewać, że i wartość EWC będzie wzrastała mniej więcej równomiernie wraz ze wzrostem utlenialności lub ChZT. Przypuszczenie takie można wysunąć na podstawie badań Christmana /5,6/, który stwierdził, że skład substancji humusowych jest b. podobny dla różnych wód o różnej ich ogólnej zawartości. Wyniek z tego, że dla wód nie zanieczyszczonych lub tylko b.słabo zanieczyszczonych związkami organicznymi pochodzenia ściekowego, stosunek EWC do utlenialności lub ChZT powinien być zbliżony do pewnej stałej wartości. Ponieważ na wartość wskaźnika EWC mają wpływ obecne w wodzie zarówno substancje organiczne pochodzące ze ścieków przemysłowych jak i substancje organiczne autochtoniczne EWC nie może być wskaźnikiem zawartości w wodzie tej pierwszej grupy związków. Wody zanieczyszczane ściekami przemysłowymi a ubogie w związki humusowe mogą mieć wartość EWC znacznie niższą od wartości tego wskaźnika dla wód zanieczyszczonych ściekami, o większej zawartości substancji humusowych.

Wzrost zanieczyszczenia substancjami organicznymi pochodzenia przemysłowego powoduje jednak dużo większy wzrost wartości EWC niż utlenialność lub ChZT, wskutek czego w miarę wzrostu stopnia zanieczyszczenia wód tymi substancjami stosunek EWC do utlenialności będzie się zwiększał. Wynika z tego, że miarą stopnia zanieczyszczenia wody substancjami organicznymi pochodzenia przemysłowego mogą być 2 wskaźniki; rozpatrywane razem: ekstrakt węglowo-chloroformowy EWC, oraz stosunek EWC/utlenialność. Stosowanie tych dwóch wskaźników będzie szczególnie pożyteczne w badaniu zmian stopnia zanieczyszczenia wód związkami organicznymi. Badanie tych wskaźników np. wzdłuż pewnego odcinka biegu rzeki może dostarczać cennych informacji dotyczących

zanieczyszczenia rzeki ściekami przemysłowymi lub o zachodzących w rzece procesach samoczyszczenia.

Jak już wspomniano wyżej, stosunek BWC do utlenialności dla wód nie zanieczyszczonych substancjami organicznymi pochodzenia przemysłowego powinien być mniej więcej stały; wzrost tego stosunku może świadczyć o zanieczyszczeniu wody. Dla wód uzdatnionych stosunek ten może się znacznie różnić od tej wartości; wody uzdatnione metodą koagulacji mogą mieć wartość stosunku BWC /utlenialność znacznie wyższą, natomiast wody uzdatnione za pomocą węgla aktywnego znacznie niższą/.

Przedstawione wyżej wyniki badań nad oznaczaniem w wodach naturalnych substancji organicznych, przeprowadzone na przykładzie wody wiślanej, pobranej na terenie Wodociągu Praskiego, oraz na przykładzie wybranych substancji organicznych, będących najczęściej występującymi zanieczyszczeniami wód naturalnych, pozwoliły na zaproponowanie następującej metody wyodrębniania z wody i badania wyodrębnionych substancji organicznych, uwzględniającej wszystkie omówione na początku rozdziału cele badań:

- adsorpcja substancji organicznych na węglu aktywnym Carbopol 248, o granulacji 0,5-1,0mm, ekstrahowanym uprzednio chloroformem 50 godz. Objętość warstwy węgla 1,5 l /kolumna o średnicy $\phi = 60$ mm/ prędkość przepływu wody - 200 ml/min, czas prowadzenia procesu adsorpcji - 10 dni.

W celu niedopuszczenia do biodegradacji zaadsorbowanych substancji organicznych proponuje się umieszczenie na początku warstwy węgla, ziarenek srebra o grubości warstwy ok. 5 mm, traktowanych uprzednio HNO_3 .

- po zakończonej adsorpcji odsączenie nadmiaru wody na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem, i następnie suszenie węgla w temp. 30°C w ciągu 24 godz.
- ekstrakcja węgla chloroformem w aparacie Soxhleta, w czasie 50 godz; po upływie 10 i 30 godz. zmiana rozpuszczalnika.
- po skończonej ekstrakcji osuszenie połączonych ekstraktów chloroformowych za pomocą Na_2SO_4 lub MgSO_4 , i następnie zateżenie do obj. 50 ml pod zmniejszonym ciśnieniem.
- odparowanie do such 5 ml otrzymanego ekstraktu w celu oznaczenia wartości EWC.
- rozdział pozostałej części ekstraktu na frakcje wg. schematu przedstawionego na rys. 24.
- rozdział frakcji EWC-0 na kolumnie z SiO_2 0,5-0,2 mm /kolumna: $\phi = 1,2$ cm, $h=12$ cm/. Elucja kolejno chloroformem - 300 ml, acetonem - 100 ml, wodą - 100 ml.
- rozdział otrzymanego wyżej eluatu chloroformowego na kolumnie z tlenkiem glinu o I stopniu aktywności /kolumna: $\phi = 14$ mm, $h=15$ cm/. Elucja kolejno: heksanem - 70 ml, CCl_4 - 150 ml, benzenem - 300 ml, mieszaniną benzen-chloroform - 100 ml, chloroformem - 100 ml, acetonem - 100 ml.
- w otrzymanych frakcjach oznaczenie metodami chromatograficznymi:
 - we frakcji heksanowej - węglowodory alifatyczne, we frakcji CCl_4 - DDT oraz lżejsze węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe,
 - we frakcji benzenowej - lindan, metoksychlor oraz węglowodory wielopierścieniowe, we frakcji chloroformowej - indol. Oznaczenia metodą chromatografii gazowej w warunkach podanych w p. 3.9.
- Jeżeli w otrzymanych chromatogramach występują piki innych substancji niż wymienione wyżej - próba identyfikacji tych pików metodą spektroskopii masowej sprzężonej z chromatografią gazową

- rozdział frakcji EWC-K na kolumnie z SiO_2 0,05-0,2 mm/ ϕ =12 mm, h=12 cm/.Elucja kolejno: benzenem-100 ml, chloroformem -200 ml, eterem etylowym - 100 ml, acetonem -200 ml, etandem - 100 ml, wodą - 100 ml.
- W elucie benzenowym oznaczanie frakcji jednowodorotlenowych metodą chromatografii gazowej, w warunkach opisanych w p.3.9.
- rozdział frakcji EWC-Z na kolumnie z SiO_2 0,05-0,2 mm / ϕ =12 mm, h=12 cm/.Elucje kolejno:chloroformem - 45+5+50 ml /3 frakcje/, eterem etylowym,octanem etylu, acetonem, etandem i wodą - po 100 ml.

/ we frakcji chloroformowej oznaczanie chinoliny/.

Badania otrzymanych eluatów za pomocą chromatografii gazowej na C20M- próba identyfikacji otrzymanych pików za pomocą spektroskopii masowej sprzężonej z chromatografią gazową.

- charakterystyka wszystkich otrzymanych frakcji za pomocą spektroskopii w podczerwieni,UV i ew. NMR. Wykonanie ew. badań toksykologicznych.
- po ekstrakcji chloroformem desorpcja z węgla anionoaktywnych SPC mieszaniną benzen- metanol- NH_4OH 50:50:1 - dwustopniowa ekstrakcja w temperaturze wrzenia, ppd chłodnicą zwrotną, w czasie 1 godz /w warunkach opisanych w p.3.4/. Oczyszczenie otrzymanego ekstraktu na kolumnie z SiO_2 w warunkach opisanych w p.3.6. Oznaczenie SPC w otrzymanej frakcji metodą z błękitem metylow^{en}ym /125/ lub za pomocą spektroskopii w podczerwieni, w warunkach opisanych w p.3.8.

Przedstawiony wyżej schemat badania substancji organicznych w wodach naturalnych może być stosowany z różnymi modyfikacjami, w zależności od celu przeprowadzonych badań.Jeżeli celem badań jest tylko oznaczenie wartości EWC oraz analiza

chromatograficzna otrzymanych frakcji /bez badań spektroskopowych i toksykologicznych/ ilość wody przefiltrowanej przez warstwę węgla może ulec znacznemu zmniejszeniu, zależnie od stężenia badanych substancji. Zmniejszenie ilości przefiltrowanej wody może nastąpić zarówno poprzez zmniejszenie ilości węgla /np. do ok. 450 ml, tj. objętości mieszczącej się w 1 operacie Soxleta/ i wynikającemu stąd zmniejszeniu prędkości przepływu wody, lub poprzez zmniejszenie czasu procesu adsorpcji.

Schemat powyższy został zastosowany do badania substancji organicznych zawartych w wodzie wiślanej, pobranej na terenie Wodociągu Centralnego w Warszawie /woda po osadniku i filtrze pospiesznych/. Szczegółowe wyniki tych badań przedstawione są w Tabl. 21. Świadczą one, że badana woda wiślana zawiera b. podobne substancje organiczne do obecnych w wodzie wiślanej infiltrowanej /pobranej na terenie Wodociągu Praskiego/, tylko w nieco większej ilości. Większa różnica występuje tylko we frakcji wyelutowanej za pomocą CCl_4 z kolumny z Al_2O_3 I stop. aktyw.; frakcja ta dla wody z Wodociągu Centralnego ma nieco inną barwę /żółto - pomarańczową/ oraz nieco mocniejszą absorpcję w nadfiolecie przy 250 m μ . W wodzie tej wykryto: 0,22 $\mu\text{g/l}$ DDT, ślady lindanu ok. 0,02 mg/l 3,4 benzopirenu /rys. 40/, 0,15 μg fenolu /może również być o-i p-krezol/, ślady m-krezolu, 3,1 $\mu\text{g/l}$ anionoaktywnych SPC. Pozostałych substancji organicznych, objętych badaniami /węglowodory alifatyczne I aromatyczne, indol, chinolina, pozostałe fenole/ nie wykryto. Widma w podczerwieni, nadfiolecie oraz chromatogramy /gazowe i cieczowe/ przedstawione są na rys. 40-42 i Tabl. 22. Zastosowanie spektroskopii masowej sprzężonej z chromatografią gazową pozwoliło na identyfikację dwóch pików: we frakcji O-B, pik nr 2 ftalan dwubutylo,

i we frakcji O-C^{*} - stalen monopentylu /otrzymane widma masowe zidentyfikowano na podstawie porównania z widmami tych związków opisanymi w literaturze /140/.

Ciekawą grupę związków organicznych obecnych w wodzie wiślanej stanowią zasady organiczne oraz związki obecne we frakcjach wydzielonych z kolumny z Al_2O_3 za pomocą CCl_4 , benzenu oraz mieszaniny benzen-chloroform 1 +1. Substancje te pod wieloma względami są podobne do związków humusowych, stanowiących pozostałą część obecnych w EWC substancji organicznych. Substancje te są b. mało lotne /na chromatogramach gazowych tylko słabe, pojedyncze piki/, co przy obojętnym charakterze związków świadczy o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Widma w nadfiolecie zawierają mocne pasma absorpcji przy 220 mμ, występujące w widmach związków humusowych, a pasmo ok. 254 mμ, występujące we frakcji O-Cz i O-Cz^{*} jest b. słabe. Również podobne są widma w podczerwieni; jedną zasadniczą różnicę stanowi absorpcja powyżej 3200 cm^{-1} , odpowiadająca obecności grup karboksylowych lub wiązań N-H. Substancje zawarte w w.w. frakcjach różnią się budową chemiczną od substancji humusowych głównie zawartością grup karboksylowych; dla substancji zawartych we frakcjach O-Cz i O-B jest ona równa zeru, i zwiększa się w kolejno otrzymanych frakcjach do ilości występującej w kwasach fulwowych. Substancje te, podobnie jak związki humusowe mogą stanowić trwałe formy chemiczne odporne na dalszy rozkład, powstałe w wyniku procesów rozkładu obumarłych komórek organizmów żywych, lub w wyniku rozkładu zanieczyszczeń organicznych pochodzących ze ścieków.

5. Wnioski końcowe

- 5.1. Badania nad wyodrębnianiem substancji organicznych z wód naturalnych za pomocą szerokoporowatych anionitów wykazały, że można wyodrębnić z wód substancje organiczne o budowie anionowej, takie jak związki humusowe, anionoaktywne SPC i fenole. Spośród zbadanych anionitów najlepszym do tych celów okazał się Varion AT400.
- 5.2. Stopień adsorpcji substancji organicznych, zawartych w wodzie Jeziora Żegrzyńskiego, na anionicie Varion AT400 wynosił ponad 90%, przy zastosowaniu czasu kontaktu wody z złożem jonitu 7 min, w ciągu 10 dniowego okresu adsorpcji. Adsorpcja TBS i fenoli była prawie całkowita.
- 5.3. Substancje organiczne zaadsorbowane na anionitach szerokoporowatych ulegają najlepiej desorpcji podczas elucji roztworem NaCl/NaOH 10%/2%. Objętość roztworu równa 4-krotnej objętości złoża jonitu powoduje wydłużenie się prawie wszystkich substancji, które mogą być wydłużane za pomocą objętości roztworu równej 10-krotnej objętości złoża. W warunkach tych desorpcja TBS wynosi ^{ok. 92% dla} (a fenoli 62%).
- 5.4. Wyodrębnione z wody substancje humusowe mogą być dalej badane po wydzieleniu ich z wodnego roztworu NaCl/NaOH. Po zakwaszeniu roztworu za pomocą HCl wytrącają się kwasy humusowe i hymetomelanowe. Ekstrakcja roztworu chloroformem, eterem etylowym i butanolem pozwala na wyekstrahowanie się części pozostałych w roztworze kwasów fulwowych /chloroform ekstrahuje b.m. mało tych substancji, a butanol najwięcej/. Pozostałą część w roztworze wodnym kwasów można wyekstrahować z suchej pozostałości, po zneutralizowaniu i odparowaniu

wody pod zmniejszonym ciśnieniem.

5.5. Adsorpcja substancji organicznych z wody wiślanej na węglach aktywnych Carbopol 24S, Carbopol 23S i Akweryt, o wymiarach ziaren 0,5 - 1,0 mm zachodzi w znacznie mniejszym stopniu od adsorpcji na anionitach szerokoporowatych, adsorpcji ulega tylko ok. 30-50% substancji z w.w. węgli najsilniej adsorbują Carbopol 23S a najmniej Carbopol 24S. Węgiel aktywny Carbopol 24S adsorbują, węglowodory, insektycydy chloroorganiczne oraz fenole prawie całkowicie, przy zastosowaniu czasu kontaktu wody z warstwą węgla - 7,3 min i w czasie 10 dniowego okresu adsorpcji. Adsorpcja TBS i n-ABS wynosi w tych warunkach ok. 95% a chinyliny ok. 90%.

5.6. Z uwagi na b. dobrą adsorpcję na węglach aktywnych większość zanieczyszczeń organicznych pochodzenia przemysłowego, czynnikiem decydującym o przydatności węgla do wyodrębniania z wód zanieczyszczeń organicznych jest stopień desorpcji zanieczyszczeń organicznych z węgla za pomocą rozpuszczalników organicznych. Z tego względu, z badanych węgli najodpowiedniejszym do wyodrębniania zanieczyszczeń organicznych z wód naturalnych okazał się Carbopol 24S.

5.7. Stopień desorpcji większości zanieczyszczeń organicznych z węgla aktywnego Carbopol 24S za pomocą chloroformu nie jest pełny, i zależy od czasu prowadzenia procesu ekstrakcji. Zależność ta dla substancji organicznych zawartych w wodzie wiślanej przedstawiona jest na rys. 18, 19. Odpowiada ona proporcjonalnej zależności pomiędzy szybkością desorpcji a ilością nie zdesorbowanych zanieczyszczeń, wchodzących w skład FWC.

5.8. Jako najodpowiedniejszy czas desorpcji chloroformem substancji organicznych z węgla aktywnego C&rbopol 24S uznano 50 godz. W czasie tym desorbuje się ok. 90 % substancji desorbujących się w czasie 120 godz, oraz znaczna część substancji organicznych będących najczęściej spotykanymi zanieczyszczeniami wód naturalnych /Tabl. 10/. Podczas procesu ekstrakcji zachodzi częściowy rozkład badanych substancji organicznych szczególnie węglowodorów wielopierścieniowych.

Anionoaktywne SPC praktycznie nie ulegają desorpcji za pomocą chloroformu. Etanol w ciągu 80 godz ekstrakcji powoduje tylko ok. 40% desorpcję SPC. Prawie całkowita desorpcja SPC zachodzi podczas 2-krotnego ogrzewania węgla aktywnego z mieszaniną benzen-metanol- NH_4OH 50:50:1, w ciągu 1 godz, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, pod chłodnicą zwrotną.

5.9. Wyodrębnione z wody substancje organiczne powinny być przed ich identyfikacją rozdzielone na frakcje, zawierające związki o podobnej budowie i właściwościach chemicznych. Za najodpowiedniejszy sposób rozdziłu uznano: rozdział za pomocą ekstrakcji przy różnym pH / schemat na rys. 24 /, i następnie rozdział otrzymanych frakcji za pomocą chromatografii kolumnowej, w warunkach przedstawionych w p. 4.

Otrzymane wyżej frakcje substancji organicznych mogą być dalej badane metodami spektrometrycznymi /spektroskopia w podczerwieni UV, IR, masowa/ i chromatograficznymi /cienkowarstwowa, gazowa, cieczowa, żelowa/.

Wyodrębnione z węgla anionoaktywne SPC mogą być oznaczone

ilościowo za pomocą spektroskopii w podczerwieni, w warunkach w p 3.8. .Czułość stosowanej metody wynosi ok.0,5 mg SPC w próbie.

Badania substancji organicznych zawartych w wodzie wiślanej infiltrowanej na terenie Wodociągu Praskiego /woda surowa po filtrze pośpiesznym/ oraz powierzchniowej, na terenie Wodociągu Centralnego /woda po osadniku i filtrze pośpiesznym /
Dały następujące wyniki:

- zawartość związków humusowych w wodzie wiślanej, pobranej na terenie Wodociągu Praskiego wynosiła ok. 4,0-4,5 mg/l /kwasów humusowych - ok. 0,072 mg/l, kwasów hymatomelanowych- 0,049/. Wartość EWC tej wody wynosiła ok. 0,250 mg/l ok.3% substancji wchodzących w skład EWC stanowiły "zasady organiczne" a ok. 6 % związki obojętne, o barwie żółtej, wysokim ciężarze cząsteczkowym, posiadające w swojej budowie grupy estrowe, karbonylowe i eterowe.

Pozostałą część substancji wchodzących w skład EWC stanowiły kwasy fulwowe.

- wartość EWC wody wiślanej powierzchniowej /pobranej na terenie Wodociągu Centralnego /wynosiła 0,262 mg/l, a jego skład był h.podobny do składu EWC wody wiślanej pobranej na terenie Wodociągu Praskiego. W ekstrakcie tym wykryto obecność ftalanu dwuizobutyłowego i ftalanu jednopentylowego. Na podstawie badań EWC określono zawartość w badanej wodzie: DDT- 0,22 µg/l, 3,4-benzopiren ok. 0,02 µg/l, lenolu 0,15 µg/l i anionosaktywnych SPC -3,1 µg/l.

6. P I S M I E N N I C T W O

1. Skopinow B.A. "Organiczeskoje wieszczostwo w prirodnym wodach /wodnyj gumus/". Tr.Gosudarstw.Okeanograf Inst.1950
2. Semenow A.D. "Chimiczeskaja priroda organiczeskich wieszczestw prirodnym wod". Gidrochim.Mater.1966 45 155
3. Szewczenko "Organiczeskije wieszczestwa w prirodnoj wodie i metody ich udalenia". Naukowa Dumka Kijów 1966
4. Black A.P., Christman R.F. "Characteristics of colored surface waters" J.A.W.W.A 1963 55 753
5. Black A.P., Christman R.F. "Chemical characteristics of fulvic acids" J.A.W.W.A. 1963 55 897
6. Christman R.E. "Chemical nature of organic color in water" J.A.W.W.A. 1965 57
7. Semenow A.D., Gonczarowa I.A., Semenowa I.M., Stradomszkaja A.G., Datsko W.S. "Infrakrasnyje spektry guzinowych kislot prirodnym wod" Gidrochim.Mater 196 38 157
8. Semenow A.D., Semenowa I.M., Gonczarowa I.A. "Infrakrasnyje spektry fulwokislot prirodnym wod" Gidrochim.Mater. 196 41 165
9. Gjessing E., Lec G.F. "Fractionation of organic matter in natural waters on Sephadex columns" Environ.Sci.Technol. 1967 1 631
10. Ghassemi M., Christman R.F. "Properties of the yellow organic acids of natural waters" Limnol.Oceanogr.1968 583

11. Brodsky A., Prochazka J., Vydrova M. "Classification of organic pollution on surface waters" J.A.W.W.A. 1970
62 386
12. Jakubowska L. "Ocena stanu zanieczyszczenia wód górnej Wisły związkami organicznymi na podstawie zawartości ekstraktu chloroformowego i jego analizy chromatograficznej" Materiały Badawcze I.G.W. Seria: Ochrona Wód przed Zanieczyszczeniem nr 11 Warszawa 1972
13. Medsker L.L., Jenkins D., Thomas J.F. "Odorous compounds in natural waters" Environ.Sci Technol. 1968 2 461
14. Henley D.E., Glaze W.H., Siluey J.K. "Isolation and identification of odor compound produced by a selected aquatic Actinomycete" Environ.Sci.Technol. 1969 3 269
15. Medsker L.L., Jenkins D., Thomas J.F., Koch C. "Odorous compounds in natural waters. 2-Exo- hydroksy - 2- metylbornano, the major odorous compound produced by several Actinomycetes" Environ.Sci.Technol. 1969 3 476
16. Committee Report "Research on taste and odors" J.A.W.W.A. 1970
62 59
17. Jenkins D., Medsker L.L., Thomas J.F. "Odorous compounds in natural waters. Some sulfur compounds associated with Blue-Green Algae" Environ.Sci.Technol. 1967 1 731
18. Rosen A.A., Mashni C.J., Safferman B.S. "Recent developments in the chemistry of odour in water: the cause of earthy-musty odour" Water Treat.Exam. 1972 21 4 290

19. Piet S.J., Zoeteman B.C.J., Kraayeveld A.J.A. "Earthy smelling substances in surface waters of the Netherlands" *Water Treat. Exam.* 1972 21 4 281
20. Peake G., Hodgson G.W. "Alkanes in aqueous systems; part I exploratory investigations on the accommodation of $C_{20} - C_{33}$ n-alkanes in distilled water and occurrence in natural water systems" *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1964 43 215
21. Siemienow A.D., Biejsowa M.P., Lopatina N.L. "Niektóre problemy badania rusztujących pigmentów w wodach" *Gidroklim. Mater.* 1969 49 96
22. Overbeek J., Babenzien H.D. "Detection of free phosphatase, amylase and saccharase in water and ponds" *Naturwissenschaften* 1963 50 571
23. Croll B.T. "Organic pollutants in water" *Wat. Treat. Exam.* 1972 21 3 213
24. Kańczuk J. "Chemizacja rolnictwa a zanieczyszczenie wód" *Materiały V Konferencji Naukowo-Technicznej "Ochrona Czystości Środowiska" PZL i TS Oddział Warszawskie Warszawa 1972*
25. Murtaugh J.J., Bunch R.L. "Sterols as a measure of fecal pollution" *J.W.P.C.F.* 1967 39 404
26. Smith L.L., Gouron R.E. "Sterol metabolism VI Detection of 5 B - cholesterol - 3 B-ol in polluted waters". *Water Res.* 1969 3 143
27. Zabowski J. "Detergenty jako substancje zanieczyszczające środowisko zewnętrzne" *Gospodarka Wodno-Ściekowa. Biuletyn branżowy* 1971 nr 2/3

28. Kriul'kov W.A., Kaplin W.T. "O prirode organicheskikh zagriaznienij w stocznykh celluloznoj-bumaznykh predpriyatij" *Gidrochim.Mater.* 1968 47 254
29. Masok U. "O policyklicznykh uglerododorach aromatycznykh vystepujuj - cych w wodzie" *Gaz, Woda i Technika Sanit.* 1965 39 270
30. Niemcewa L.I., Semenov A.D., Datsko W.S. "Metod kolichestvennogo opriedielenia lietuczich aminov w prirodnykh zagriaz - niennykh wodach" *Gidrochim.Mater.* 1964 38 150
31. Kaplin W.T. "Priewruszczeniye organicheskikh sojedinenij w wodoje - mych" *Gidrochim.Mater.* 1967 45 207
32. Luczak J. "Wplyw insektycydow na wlasnosciami organoleptyczne i fizycz - no-chemiczne wód" *Roczniki PZH* 1971 XXII 2 113
33. Okołowicz G., Piątkowska W., Taylor H. "Próba ustalenia dopuszczal - nych stężeń DDT, notoksychloru, lindanu i toksafenu w wodach powierzchniowych" *Prace IGW* 1971 VII 1 87
34. Just J., Hermanowicz W. "Fizyczno-chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarczych" Warszawa PZWŁ 1964
35. Byclman D.W., Irwin J.W., Young R.R. "Trace organics in surface waters" *J.W.P.C.F.* 1967 39 458
36. Task Group Report "Carbon Chloroform Extract /CCR/ in Water" *J.A.W.W.A.* 1962 54 223
37. Standart Methods for Examination of Water and Wastewater "Wyd.XIII. N.York 1971

38. Buslow R.W., Carswell J.K., Symons J.H. "An improved method for determining organics in water by activated carbon adsorption and solvent extraction I " J.A.W.W.A 1973
65 57
39. Buslow R.W., Carswell J.K., Symons J.H. "An improved method for determining organics in water by activated carbon adsorption and solvent extraction II " J.A.W.W.A
1973 65 195
40. Middleton F.M., Braus H., Buchhoff C. "Fundamental studies of taste and odor in water supplies" J.A.W.W.A 1952 44
538
41. Braus H., Middleton F.M., Walton S. "Organic chemical compounds in ^{and} raw filtered surface waters" . Anal.Chem. 1951
23 1160
42. Baker R.A., Malo B.A. "Water quality characterization-trace organics" Journ.of the Sanit.Engng.Div. ASCE 1967 93 SA6
41
43. Semenov A.D. "Metody issledovaniia organicheskovo veshchestva prirodnykh vod" Gidrokhim.Mater. 1967 45 173
44. Baker R.A., Malo B.A. "Characterization of the microorganic constituents of water by instrumental procedures" Wat. Sew.Wks. 1967 114 Ref. No B 223
45. Ryckman D.W., Burbank N.C., Edgerley E. "New techniques for the evaluation of organic pollutants" J.A.W.W.A. 1964
56 975

46. Kolus J. "Substancje organiczne jako wskaźniki zanieczyszczenia wody, ich oddzielanie i oznaczanie" Gaz, Woda i Technika Sanitarna 1968 42 412
47. Semenow A.D., Ivleva J.N., Datsko W.S. "Determination of microgram amounts of humic acids in natural waters" Hidrochim. Mater. 1963 35 161
48. Lamar W.L., Goerlitz D.F. "Characterization of carboxylic acids in unpolluted streams by gas chromatography" J.A.W.W.A. 1963 55 797
49. Jakubowska Z. "Kwasy tłuszczowe w wodach jeziora Zegrzyńskiego" Prace IGW 1968 V. 2.1 83
50. Shapiro J. "Freezing out. A safe technique for concentration of dilute solutions" Science 1961 133 2063
51. Backer R.A. "Microchemical contaminants by freeze concentration and gas chromatography" J.W.P.C.F. 1965 37 1164
52. Baker R.A. "Trace organic contaminant concentration by freezing I. Low inorganic aqueous solutions" Water Res. 1967 1 61
53. Baker R.A. "Trace organic contaminant concentration by freezing II. Inorganic aqueous solutions" Water Res. 1967 1 97
54. Baker R.A. "Trace organic contaminant concentration by freezing III. Ice washing" Water Res. 1969 3 717
55. Baker R.A. "Trace organic contaminant concentration by freezing IV. Ionic effects" Water Res. 1970 4 559
56. Dożańska W. "Koncentracja przez zamrażanie. Nowa metoda w analizie

oraz technologii wody i ścieków" Gaz, Woda
i Technika Sanitarna 1968 42 160

57. Kelus J., Sikorowska C. "Próby wyodrębniania substancji organicz -
nych z wody metodą wyrażania oraz ich wstępna
identyfikacja". Roczniki PZH 1971 22 553

58. Hook R.D. "Recovery and identification of organics in water "
Air, Wat. Pollut. Int.J. 1962 6 521

59. Caruso S.C., Bramer R.C., Hook R.D. "Trace organic compounds in
surface streams" Air and Wat. Pollut. Int.J. 1966
10 41

60. Kawahara F.K., Eichelberger J.W., Reid D.H., Stierli R. "Semiauto -
matic extraction of organic materials from
water" J.W.P.C.F. 1967 33 572

61. Lindgren C.S. "Measurement of small quantities of hydrocarbon in
water" J.A.W.W.A.A. 1957 49 55

62. Imanuilow L.A. "Opriedielenie masła w parowym kondensacie miasto -
dom infakrasnoj spiektroskopii" Zavod Lab.
1970 36 1470

63. Aly O.H. "Separation of phenols in waters by thin - layer chrom -
tography" Water Res. 1968 2 587

64. Ziegler H.S., Philips W.F. "Thin - layer chromatographic methods
for identification of chlorophenols" Water Res.
1967 1 65

65. Bogacka, T. Taylor R. "Zagęszczanie i izolacja z wody niektórych insektycydów polichlorowych" Prace IGW 1968 V. 2
83
66. Dorneff J., Kunte H. "Kancerogene Substanzen in Wasser und Boden" Arch.Hyg. 1965 149 226
67. Kahn L., Wayman C.M. "Apparatus for continuous extraction of non - polar compounds from Water applied to determination of chlorinated pesticides and intermetates". Anal.Chem. 1964 38 1340
68. Sanderson W.W., Ceresia G.B. "Continuous extraction of chlorinated aromatic pesticides in parts per billion" J.W.P.C.F. 1965 37 1176
69. Packham H.F. "Studies of organic colour in natural waters" Wat. Treat.Exam. 1964 13 316
70. Rice J.K., Simon D.E., Rice R.C., Rice C.W. "Determination of naturally occuring organic acids in surface waters" Ind.Wat.Wastes 1962 75
71. Siemienow A.D., Iwlowa J.N., Datsko W.G. "Opriedielenie aminokislot w prirodných wodach" Hidrochim.Mter. 1961 33
172
72. Semenov A.D., Bryzgalo W.A., Datsko W.S. "Potiencjometričeskoje opriedielenie organičeskich kislot w prirodných wodach" Hidrochim.Mater. 1964 38 137
73. Pollio F.X., Kunin R. "Sorption of phenols by anion exchange resins" Environ.Sci.Technol. 1967 1 160

74. Aly O.M., Faust S.D. "Study on the removal of 2,4-D and 2,4-DCP from surface waters" Proc. 18 th Ind Waste Conf. Purdue Univ. Engng. Extn. Ser. No 115 1963 6
75. Frish N.W., Kunin R. "Organic fouling of anion-exchange resins" J.A.W.W.A. 1960 52 857
76. Saldedze K.M., Samborskij J.W., Wakulenko W.A., Kaszajenko E.J. "Issle - dowanie processa eliurowania organiczeskich wiesz - czestw prirodnch wod iz anionitów" Tlepoeniergie - tiln 1963 10 61
77. Harket J. "Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wód powierzchniowych za pomocą jonitów" Gosp. Wodn 1973 33 176
78. Burnham A.K., Calder S.W., Fritz J.S., Junk S.A., Sves H.J., Willis R. "Identification and estimation of neutral organic contaminants in potable water" Anal. Chem. 1972 44 139
79. Husty P.R., Nickless G. "Use of Amberlite XAD-4 for extraction and recovery of chlorinated insecticides and polychlori - nated biphenyls from water" Journ. of Chromat. 1974 89 185
80. Booth R.L., English J.N., Mc Dermott G.H. "Evaluation of sampling con - ditions in the carbon adsorption method" J.A.W.W.A. 1965 57 215
81. Greenberg A.E., Macchler C.Z., Cornelius J. "Evaluation of the carbon adsorption method" J.A.W.W.A. 1965 57 791

82. Beck R.M., Luc-King C., Tomlinson H.D., Burbank H.C., Rychazan D.W.
"Effects of turbidity on recovery of trace organics by
carbon adsorption columns" J.W.P.C.F. 1966 36 704
83. Goren-Struhl, S. Kleijn H.F.W., Mostaert A.E. "Identification and
determination of phenols and chlorophenols in very
dilute aqueous solutions by gas-liquid chromatography,
paper chromatography and spectrophotometry" Anal.Chim.
1966 34 322
84. Eichelberger J.W., Dressman H.C., Longhott J.E. "Separation of
phenolic compounds from carbon chloroform extract for
individual chromatographic identification and measure -
ment" Environ.Sci.Technol. 1970 4 576
85. Rosen A.A., Middleton P.M. "Chlorinated insecticides in surface
waters" Anal.Chem. 1959 31 1729
86. Eichelberger J.W., Lichtenberger J.J. "Carbon adsorption for
recovery of organic pesticides"
87. Weber W.J., Morris J.C. "Kinetics of adsorption on carbon from
solutions" Journ.of Sanit.Engng.Div.ASCE 1963 89
No SA2 31
88. Weber W.J., Morris J.C. "Equilibria and capacities for adsorption
on carbon" Journ.of Sanit.Engng.Div. ASCE 1964 90
89. Atkins P.V., Tomlinson H.D. "Evaluations of daily carbon chloroform
extracts with the CAL" Wat.Sew.Wks. 1963 7 275

90. Hamilton C.E. "A new system for improved extraction of activated charcoal" Wat.Ser.Wks. 1963 12 110
91. Rosen A.A., Middleton F.M., Taylor N.W. "Identification of anionic synthetic detergents in froams and surface waters" J.A.W.W.A. 1956 48 1321
92. Semenov A.D., Semenova J.M., Morozova G.M. "Owlijani jestestwien - nych organiczeskich wieszczestw na riezultaty opric - dielenija zagriziennosti powierzchnostnych wod po wieliczinam CCR" Gidrochim.Mater. 1968 47 260
93. Myrick H.N., Ryckman D.U. "Considerations in the isolation and measurements of organic refractories in water" J.A.W.W.A 1963 55 787
94. Robinson L.B., O'Connor J.T., Engelbrecht R.S. "Organic material in Illinois ground waters" J.A.W.W.A 1967 59 227
95. Holluta J., Talsky J. "Über die chromatographische Bestimmung Inhaltstoffe natürlicher Wasser" Vom Wasser 1955
96. Kleopfer R.D., Fairless B.J. "Characterisation of organic compo - nents in a municipal water supply" Environ.Sci. Technol. 1972 6 1036
97. Grob K. "Organic substances in potable water and in its precursor. Part I. Methods for their determination by gas - liquid chromatography" Journ.of Chromat. 1973 84 255

98. Kollo W., Koppe P., Sontheimer M. "Taste and odour problems with river Rhine" Wat.Treat.Exam. 1970 19 2 120
99. Chromatografia praca zbiorowa pod red. J. Opieńskiej-Blaut, A. Węks-mundzkiego i M. Kańskiego Warszawa PWN 1957
100. Opieńska-Blaut J., Braczkowski H., Brzuszkiewicz H. "Zarys chroma-tografii cienkowarstwowej" PWN 1971 Warszawa 1971
101. Taylor R. "Badania warunków oznaczania niektórych insektycydów poli-chlorowych metodą chromatografii cienkowarstwowej " Prace IGW 1968 IV 4 25
102. Askew J., Ruzicka J.M., Whelan B.B. "A general method for the deter-mination of organophosphorus pesticide residues in river waters and effluents by gas, thin-layer and gel chromatography" Analyst 1969 94 275
103. Zawadzka H., Elbanowski H., Adamczewska H. "O oznaczaniu niektórych herbicydów w wodach i ściekach metodą chromatografii cienkowarstwowej" Mat.Dadawcze IGH Wodociągi i Ka-malizacja 1972 2 19
104. Lambert G. "Separation et identification des huiles et graisses par chromatographie en couches minces" Tribune CEDEDEAU 1966 20 271
105. Patterson G.J., Hunt E.C., Turker K.B. "The determination of commonly used nonionic detergents in sewage effluents and river waters by a thin - layer chromatographic me-thod" Inst.Sewage Purif.J.Proc. 1966 20 271

106. Maurer W.I. "Primienienie tonkostojnoj chromatografii dla identifi -
fikacii aminokislot w prirodnoj wodzie" Gidrochim.
Inter. 1972 56 84
107. Chomienko A.N., Goncezarova I.A., Stradomskaia A.S. "Chromatografi -
czeskoje opriedielenie nioletuczich organicznych
kislot, roztworiennych w prirodnych wodach" Gidrochim.
Inter. 1969 50 96
108. Smith D., Eichelberger J. "Thin-layer chromatography of carbon
absorption extracts prior to gas chromatographic
analysis for pesticides. J.W.P.C.F. 1965 37 77
109. Schupp O.E. "Chromatografia gazowa" PWN Warszawa 1972
110. Jakubowska L. "Zastosowanie chromatografii gazowej do badania zwiaz -
ków organicznych w wodzie" Gaz, Woda i Techn. Sanit.
1967 41 234
111. Sienienchenko L.W., Koplin W.T. "Opriedielenie organicznych wiesz -
czostw w prirodnoj wodie metodom gazo-zhidkostnoj
chromatografii" Gidrochim. Inter. 1968 46 158
112. Wiencowa L.J. "Opriedielenie sostawa lietuczich aminow w prirod -
nych wodach metodom gazo-zhidkostnoj chromatografii"
Gidrochim. Inter. 1966 41 121
113. Breidenbach A.W., Lichtenberg J.J. "The identification and measu -
rement of chlorinated hydrocarbon pesticides in sur -
face waters" Public Health Service, Publication USA
1964 Nr 1241

114. Skrinde E.T., Caskey J.W., Gillespie A. "Detection and quantitative estimation of synthetic organic pesticides by chromatography" J.A.W.W.A 1962 54 1407
115. Grzenda A.R., Nicholson P.H., Cox W.S. "Persistence of four herbicides in pond water" J.A.W.W.A 1966 53 326
116. Siemieniczenko L.W., Kaplin "Metod rozdzielnowo opredielania jedno- i dwuchatomnych fienolow w zagrzeznenych wodach s pomosciu gazo-ziukostnoj chromatografii" Gidrochim. Mater. 1967 43
117. Jeltos R. "Gas chromatographic determination of mineral oil in water" Water Res. 1969 3 931
118. Melnikowiczka S.G. "Gazochromatograficzskoje opredielanie w wodie aromaticzeskich ugliwodorow $C_6 - C_9$ " Gidrochim. Mater. 1972 53 153
119. Harris L.E. "SL/MS /gas chromatogram/mass spectrometer/ computer system for identification of organic pollutants in water" An Instrum. 1973 11 163
120. Kirkland J.J. "Modern practice of liquid chromatography" Wiley Interscience New York 1971
121. Buerger K. "Use of liquid chromatographic methods in water and waste water studies" Minchner Beitr. Abwasser-Fisch. Flussbiol. 1971 19 177
122. Giddigi J., Wagner K.H. "Determination of 3,4-benzoperene and 3,4-benzfluoranthene in rain water, ground water and wheat" Chemosphere 1972 1 33

123. Liquid chromatography-mass spectrometry. Coupling of L.C to MS"
Anal.Chem. 1973 8 1653
124. Brzeski W., Koniuga Z. "Praktikum z biochemii" PWRiL Warszawa 1967
125. Hermanowicz W. i inni "Fizyczno-chemiczne badanie ścieków miejskich i osadów ściekowych" Arkady Warszawa 1967
126. Lurie J.J. "Unificirovannyje metody analiza wod" Chimija Moskwa 1973
127. Silverstein R.M., Bassler G.C. "Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych" PWN Warszawa 1970
128. Voegelé F.A., Vanecko H.L. "Identification of organic pollutants by infrared spectroscopy" J.A.W.W.A 1964 56 10
129. Kawahara F.R. "Identification and differentiation of heavy residual oil and asphalt pollutants in surface waters by comparative ratios of infrared absorbances" Environ.Sci. Technol. 1969 3 150
130. Fairing J.D., Short F.R. "Spectrophotometric determination of alkyl benzenesulfonate detergents in surface water and sewage" Anal.Chem. 1956 28 1827
131. Sallee E.M. i inni "Determination of trace amounts of alkyl benzenesulfonates in water" Anal.Chem. 1956 28 1822
132. Ogden C.P., Webster H.L., Holliday J. "Determination of biologically soft and hard alkylbenzenesulfonates in detergents and sewage" Analyst 1961 86 22
133. Machler C.Z., Cripps J.M., Greenberg A.E. "Differentiation of LAS

and ADS in water" J.W.P.C.F. 1967 39 B.92

134. Simard R.G., Masogava J., Bondanek W., Hoodington C.E. "Infrared Spectrophotometric determination of oil and phenols in water" Anal.Chem. 1951 23 1384

135. Brkva M. "Investigation of organic pollution of surface waters by ultraviolet spectrophotometry" J.W.P.C.F. 1969 41 1923

136. Braunlich G., Gerner G., Petty R.S. "Detection of pollutants in water by Raman spectroscopy" Water Res. 1973 7 1643

137. Jakubik A. "Woda w wysokoprężnych elektrowniach parowych" WNT Warszawa 1967

138. Nowak J., Zluticki J., Kubalska U., Mostecky J. "Analysis of organic constituents present in drinking water" Journ.of Chromat. 1972 76 45

139. "Węgle aktywne" - Katalog Wydawnictwo Katalogów i Cenników Warszawa

140. Atlas of mass spectral data" New York

141. Zdybiewska M., Prysock G. "Próby zastosowania metod fizyko-chemicznych do usuwania detergentów z wody" Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Chemia 1973 Z.64 a 17

142. Ościk J. " Adsorpcja " PWN Warszawa 1973

143. Lurie J.J., Panowa W.A., Nikolajewa Z.W. "Izuczenie procesow sorbcji i diesorpcji mnogoatomnych fienolow" *Gidrochim. Inter.*
1969 49 225
145. Czermiński J. i inni "Metody statystyczne w doświadczalnictwie chemicznym" PWN Warszawa 1970
144. Ościk J. "Adsorpcja" PWN Warszawa 1973

Wykaz skrótów stosowanych w niniejszej pracy

- CCB - /Carbon Chloroform Extract/ - ekstrakt węglowo-chloroformowy, przyjęty w USA jako wskaźnik zanieczyszczeń wód
- CAB - /Carbon Alcohol Extract/ - ekstrakt węglowo-alkoholowy, przyjęty w USA jako wskaźnik zanieczyszczenia wód
- ENC - Ekstrakt węglowo-chloroformowy, /wielkość analogiczna do CCB/ - skrót polski, wprowadzony w niniejszej pracy
- ENC-O - frakcja "obojętna" ENC
- ENC-K - frakcja "kwasów organicznych" ENC
- ENC-Z - frakcja "zasad organicznych" ENC
- ENC-OC - eluat chloroformowy, frakcji ENC-O, z kolumny z SiO_2
- ENC-OB - eluat eterowy /eter naftowy/ frakcji ENC-O, z kolumny z SiO_2
- ENC-OD - eluat benzenowy frakcji ENC-O, z kolumny z SiO_2
- ENC-OO - eluat octanowy /o.etylu/ frakcji ENC-O, z kolumny z SiO_2
- ENC-OAc - eluat octonowy " " " "
- ENC-OA - eluat alkoholowy " " " "
- ENC-OW - eluat wodny " " " "
- O-II - eluat heksanowy mieszaniny frakcji ENC-OB + ENC-OD + ENC-OC z kolumny z Al_2O_3 S wg. Brochmann
- O-Cs - eluat CCl_4 w.w. mieszaniny frakcji w podanych wyżej warunkach
- O-B - eluat benzenowy w.w. mieszaniny frakcji w podanych wyżej warunkach
- O-BC - eluat benzenowo-chloroformowy w.w. mieszaniny frakcji w podanych wyżej warunkach

- 0-C - eluat chloroformowy w.w. mieszaniny frakcji w podanych
wyżej warunkach
- 0-Ac - eluat acetonowy w.w. mieszaniny frakcji w podanych
wyżej warunkach
- 0-H⁺ - eluat heksanowy w.w. mieszaniny frakcji z kolumny
z Al_2O_3 o I stop. aktywn.
- 0-Cl⁺ - eluat CCl_4 w.w. mieszaniny frakcji z kolumny z Al_2O_3
o I stop. aktywn.
- 0-H⁻ - eluat benzenowy w.w. mieszaniny frakcji z kolumny
z Al_2O_3 o I stop. aktywn.
- 0-DC⁺ - eluat benzenowo-chloroformowy w.w. mieszaniny frakcji
z kolumny Al_2O_3 o I stop. aktywn.
- 0-C⁻ - eluat chloroformowy w.w. mieszaniny frakcji z kolumny
z Al_2O_3 o I stop. aktywn.
- 0-Ac⁻ - eluat acetonowy w.w. mieszaniny frakcji z kolumny
z Al_2O_3 o I stop. aktywn.
- ENCZC1, ENCZC2, ENCZ3 - kolejne eluaty chloroformowe frakcji
ENC-Z z kolumny SiO_2
- ENC-ZE - eluat eterowy /o.etylowy/ frakcji ENC-Z z kolumny
z SiO_2
- ENC-ZO, ENC-ZAc, ENC-ZA, ENC-ZW - eluaty /kolejno/ - octanowy
/o.etylu/, acetonowy, alkoholowy,
wodny - frakcji ENC-Z z kolumny z SiO_2
- ENC-EC, ENC-EE, ENC-EO, ENC-EAc, ENC-EA, ENC-EW - eluaty /kolejno/
chloroformowy, eterowy /o.etylowy/, octanowy /o.etylu/,
acetonowy, alkoholowy i wodny - frakcji ENC-E
z kolumny z SiO_2
- EWAC-C, EWAC-E, EWAC-O, EWAC-A, EWAC-W - eluat /kolejno/ - chloro-
formowy, eterowy, octanowy, acetonowy, alkoholowy
i wodny - frakcji EWAC z kolumny z SiO_2

EMA-C, EMA-E, EMA-O, EMA-Ac, EMA-A, EMA-W - oluty /kolejno/ -
 chloroformowy, eterowy, octanowy, acetonowy, alko-
 holowy, i wodny - frakcji EMA z kolumny z SiO_2

- D-ABS - n-alkilbenzenosulfonian sodowy
- TBS - tetrapopylenbenzenosulfonian sodowy
- SPC - substancje powierzchniowe - czynne

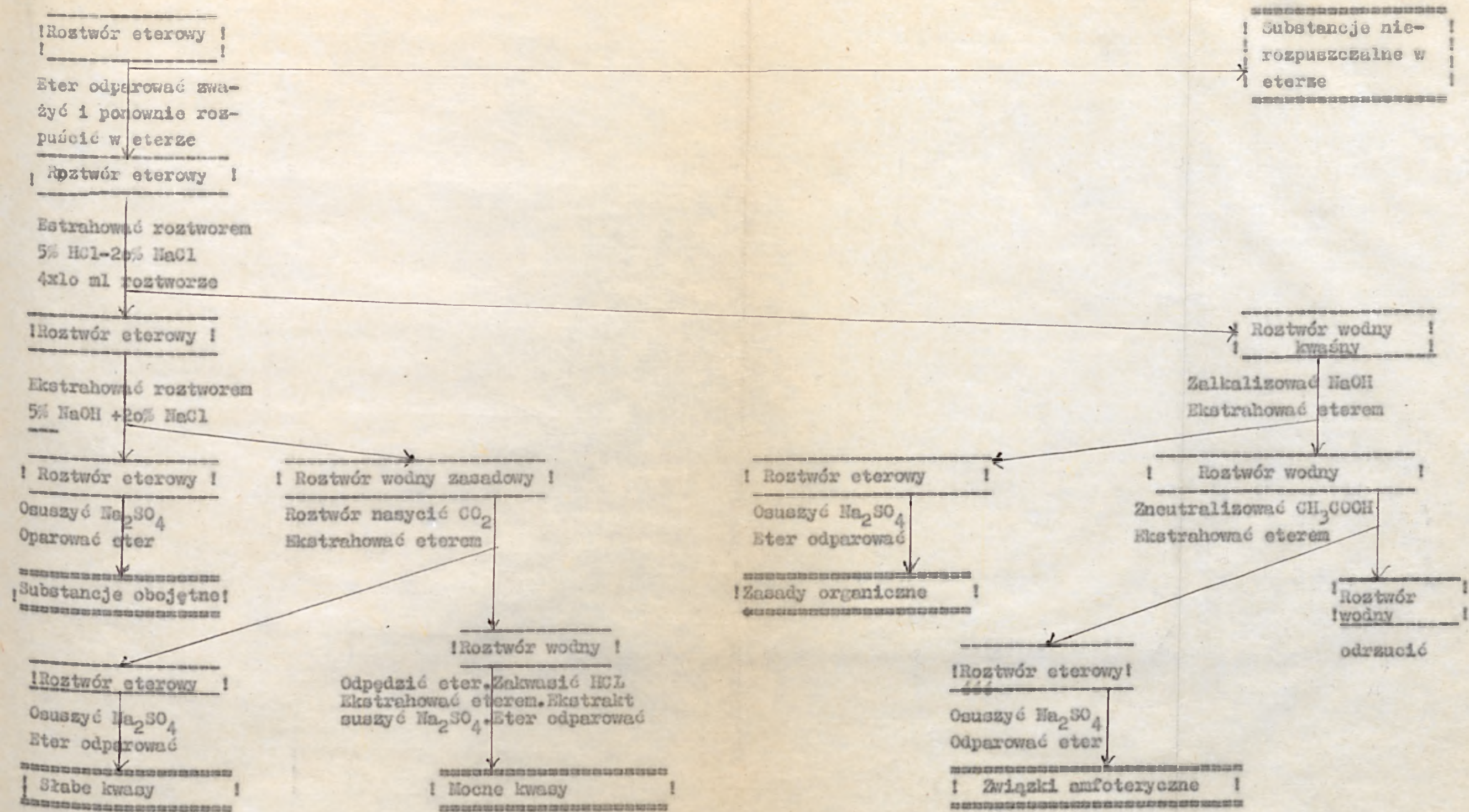
4

R Y S U N K I od nr 1 do 44

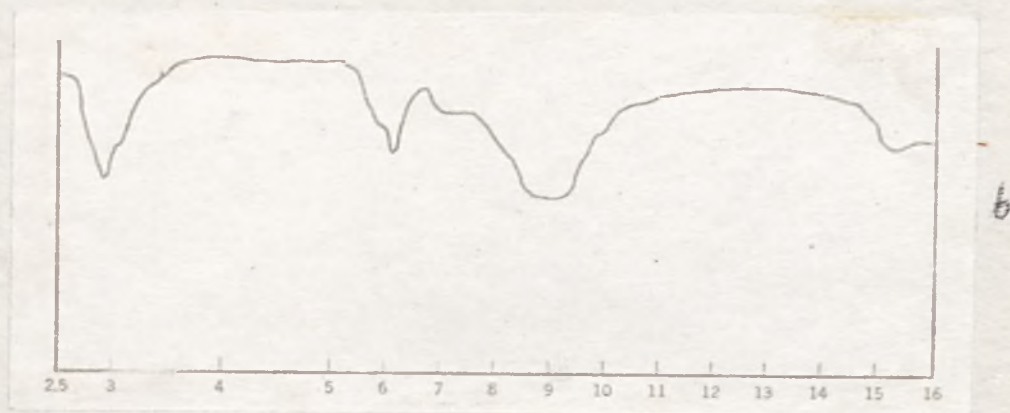
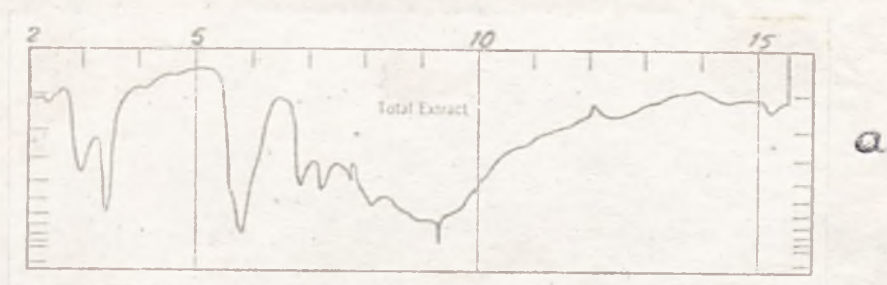
Ekstrakt węglowo-chloroformowy /CCE/ + 25 ml eteru etylowego
pozostawić do odstanienia na 48 godz i przesączyć

/52/.

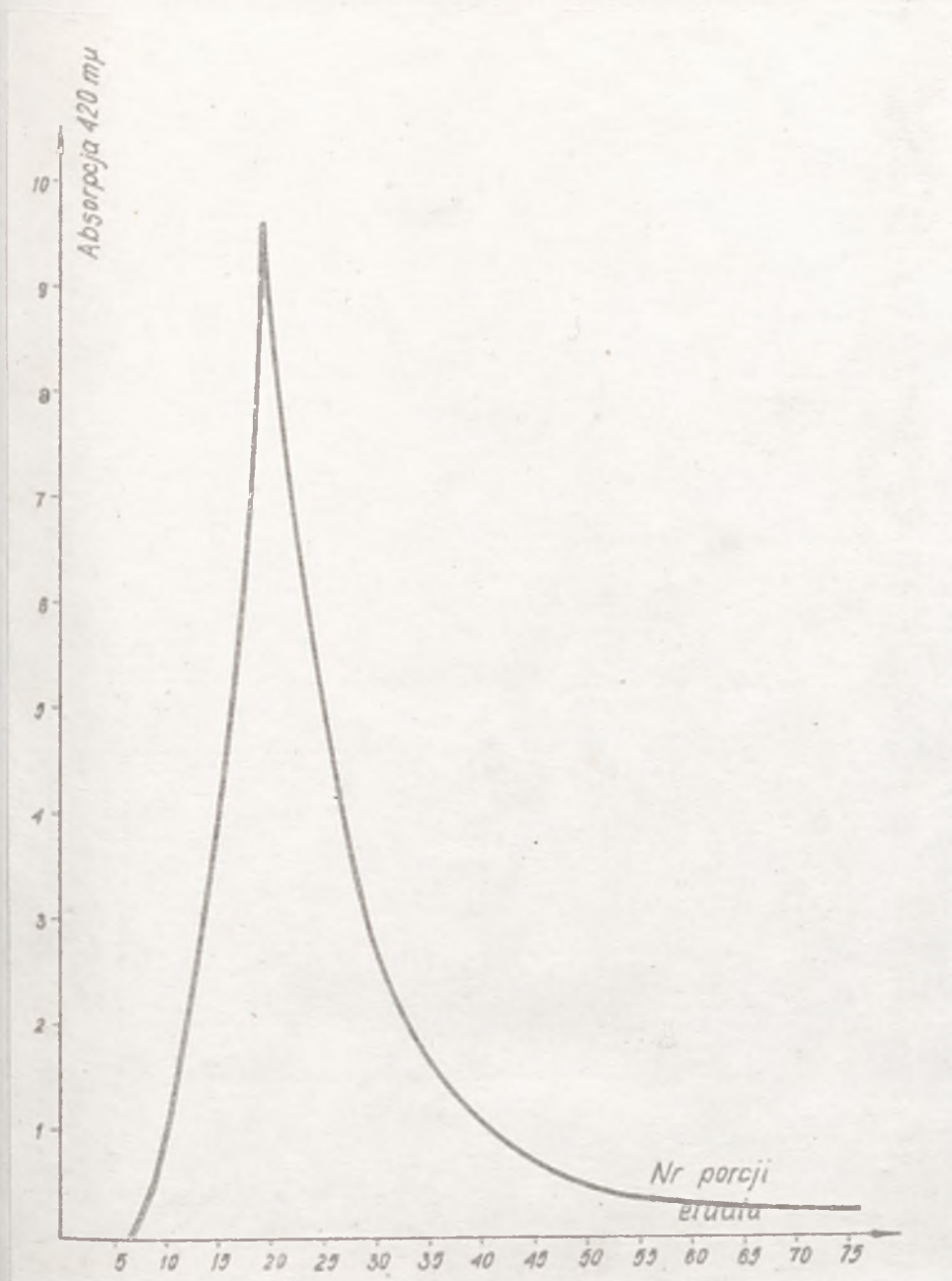
5



Rys. 1. Schemat rozdziaku CCE na frakcje wg. Middletona



Rys. 2 Widmo w podczerwieni ekstraktu węglowo-chloroformowego z rzeki Missouri /a/, oraz typowe widmo fulw kwasów /b/.



Rys. 3

Zależność natężenia barwy eluatu NaCl / NaOH 10% / 2% od objętości, podczas desorpcji zanieczyszczeń organicznych z wody wiślanej / Wodociąg Praski / z anionitu Asmit 259 II

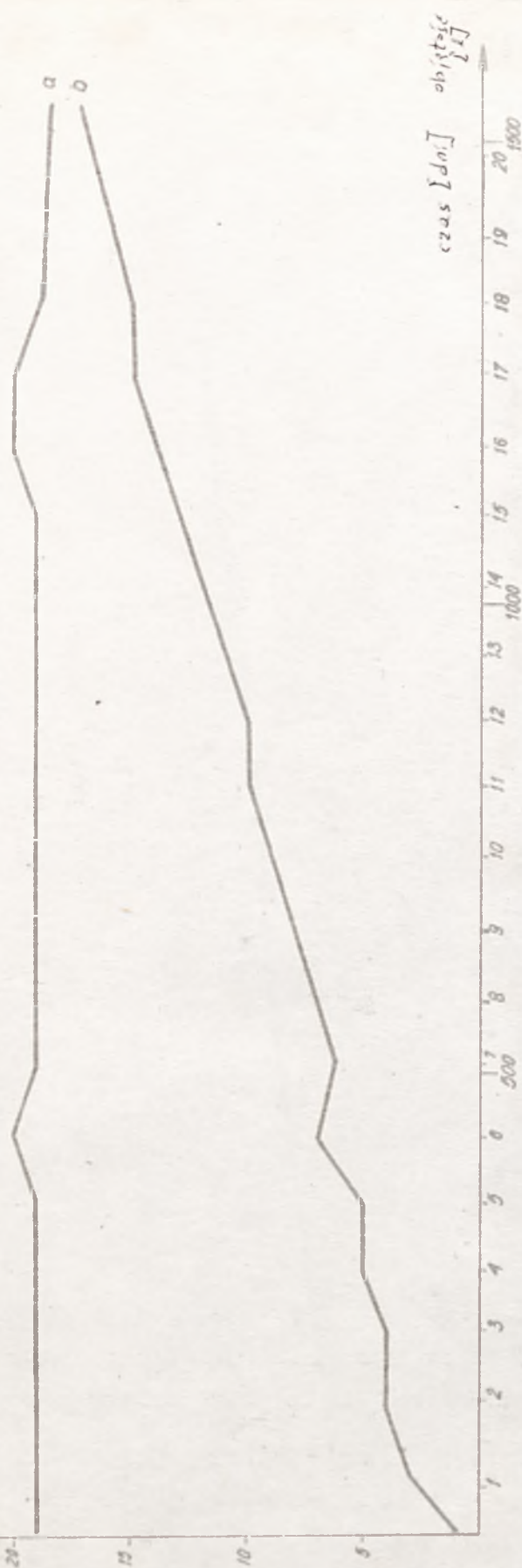
objętość warstwy jonitu - 1,2 l

objętość porcji eluatu - 100 ml

Barwa
mg/l pt

Absorpcja na Asmicie 259 N
Barwa

10.01 - 1.02.1972



Rys. 4 a. Zmiany barwy wody surowej i przefiltrowanej, podczas adsorpcji anionowyszczeń z wody wlepanej za pomocą anionitu Asmit 259 N

- a/ woda surowa
- b/ woda po filtrze Asmitowym.

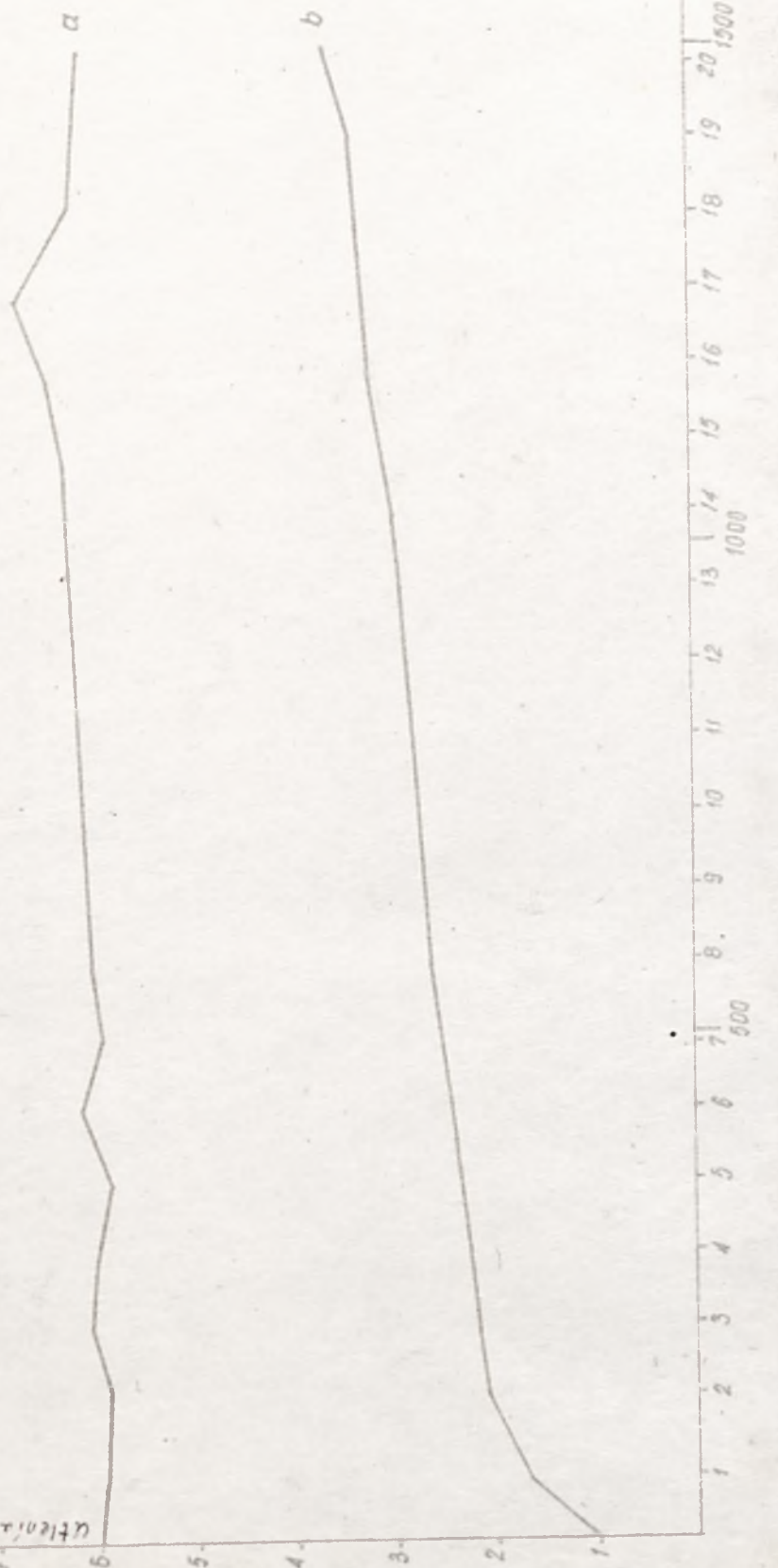
mg/l O₂

Adsorpcja na Asmit 259 N

Utlennalność

10.01 - 1.02.1972

utlenialność



Rys. 4 b Zmiana utlenialności wody surowej i przefiltrowanej, podczas adsorpcji zanieczyszczeń organicznych wody wiślanej za pomocą anionitu Asmit 259 N.

a) woda surowa
b) woda po filtrze

Rys.5. Widmo w podczerwieni substancji humusowych wyodrębnionych z wody wiślanej

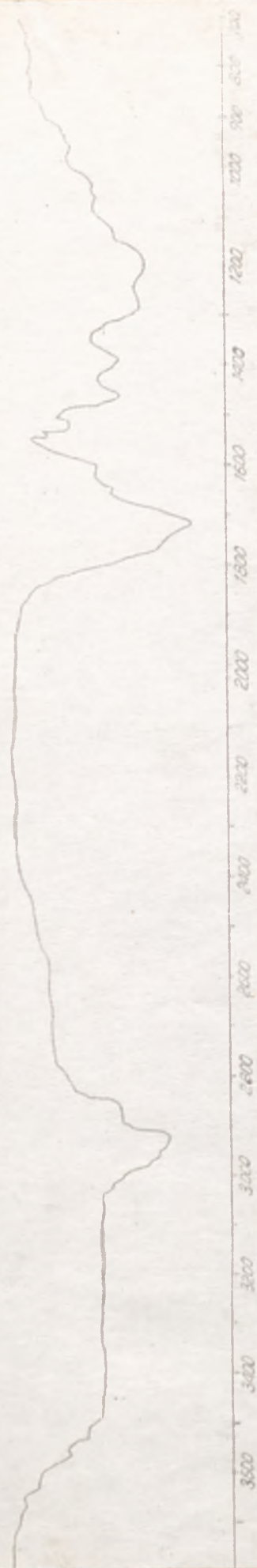
A - widmo ekstraktu chloroformowego

B - widmo ekstraktu butanoluowego z suchej pozostałości

C - widmo kwasów humatomeleanowych

D - widmo kwasów humusowych

A



B

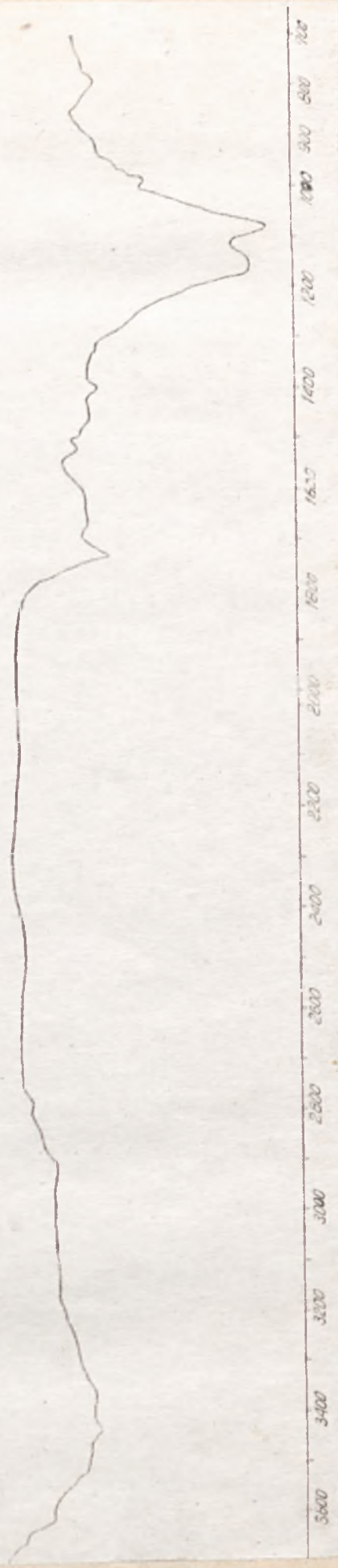


M

C

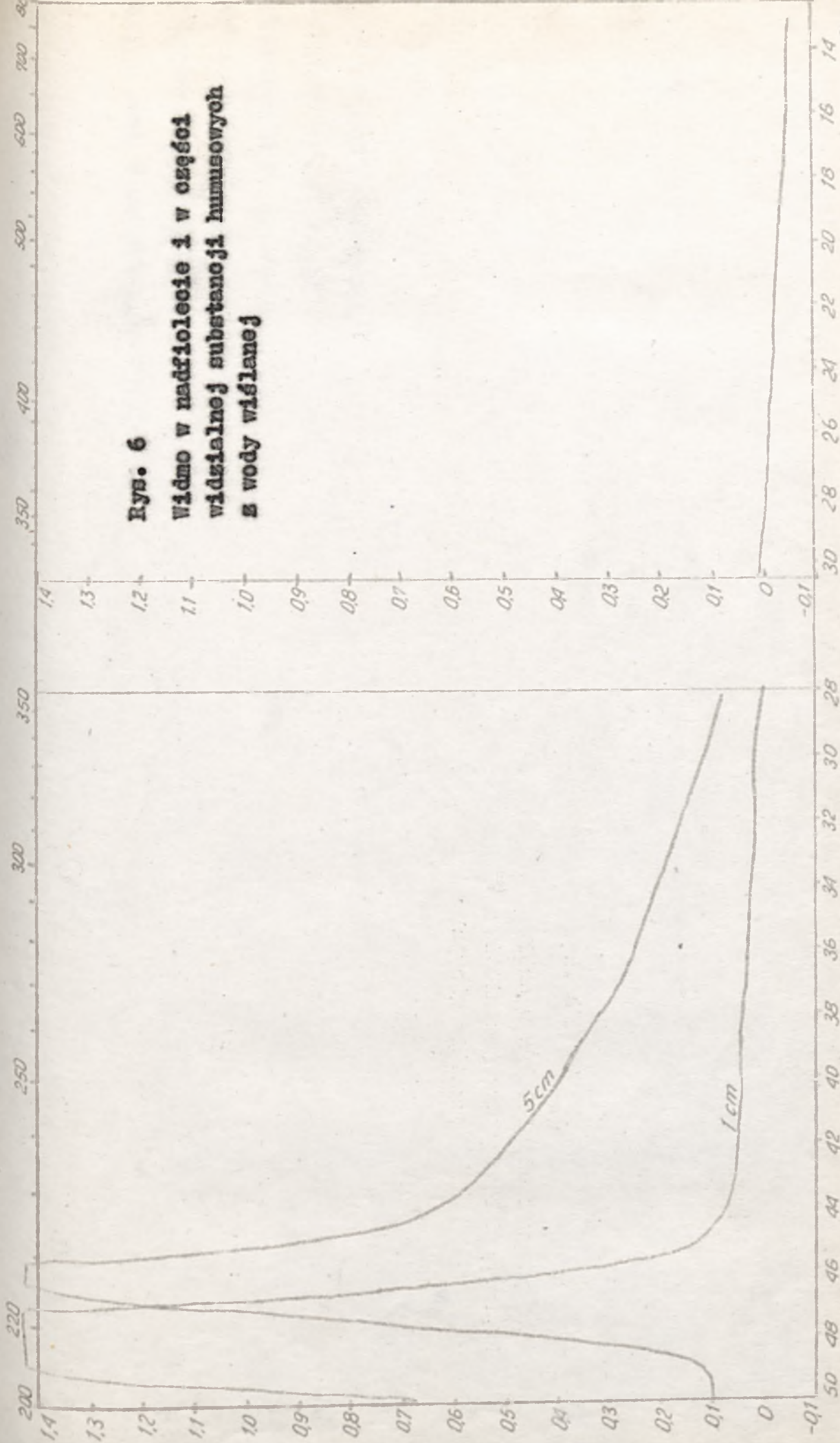


D

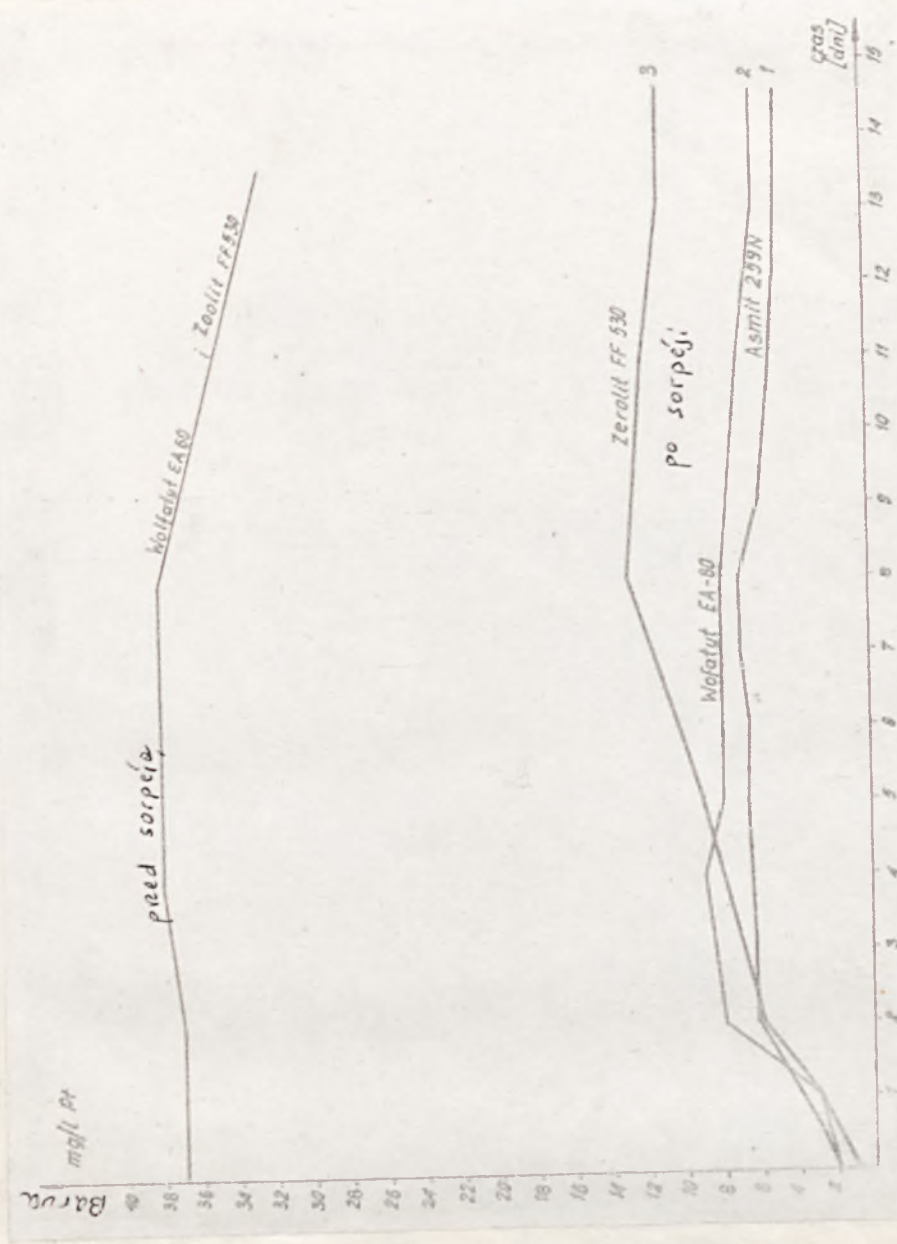


Rys. 6

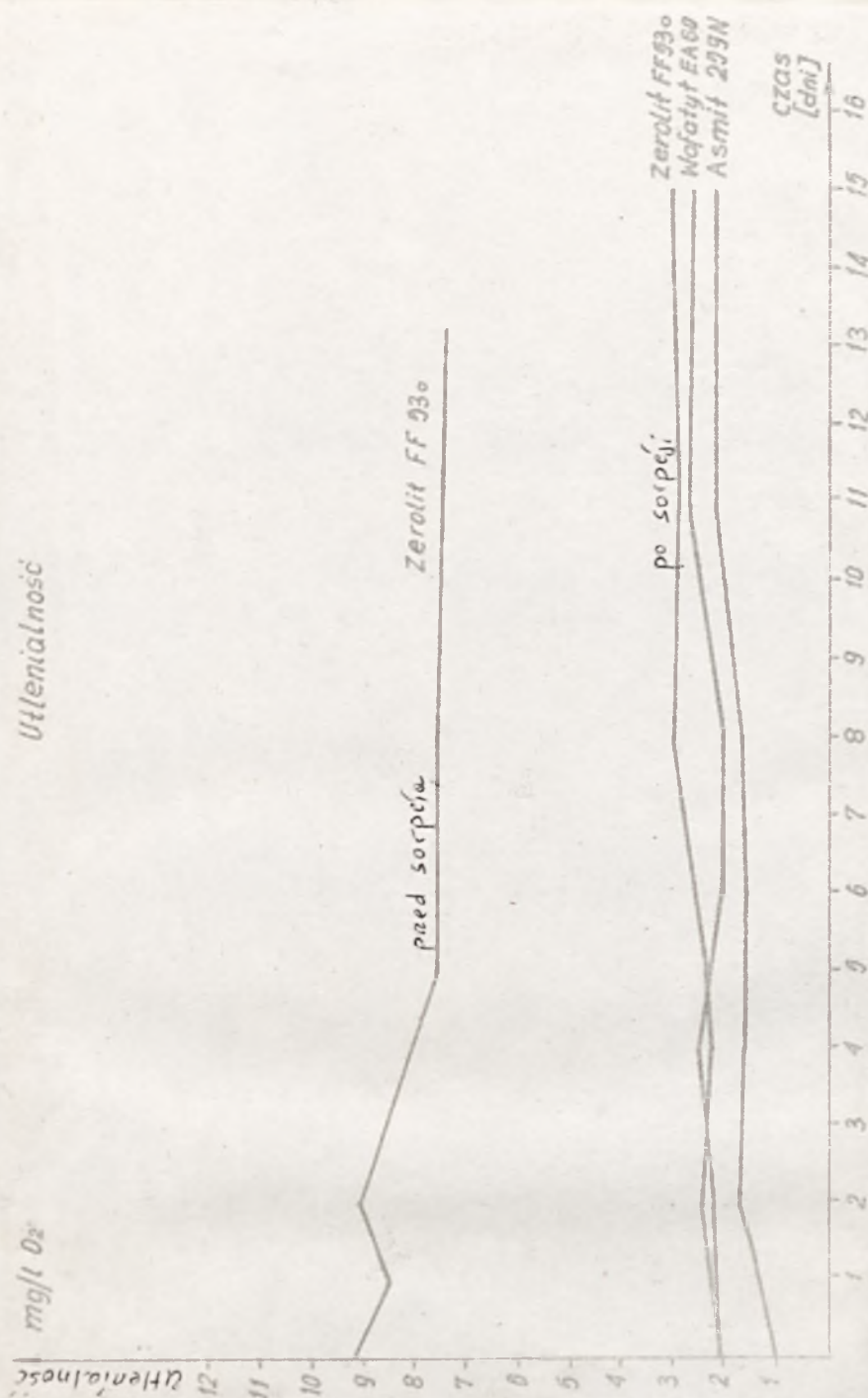
**Widmo w nadfiolecie i w części
widzialnej substancji humusowych
z wody wiślanej**



Rys. 7 a. Zmiany barwy wody z Jeziora Żegrzyńskiego - surowej i przefiltrowanej, w trakcie adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na anionitach szerokoporowatych.

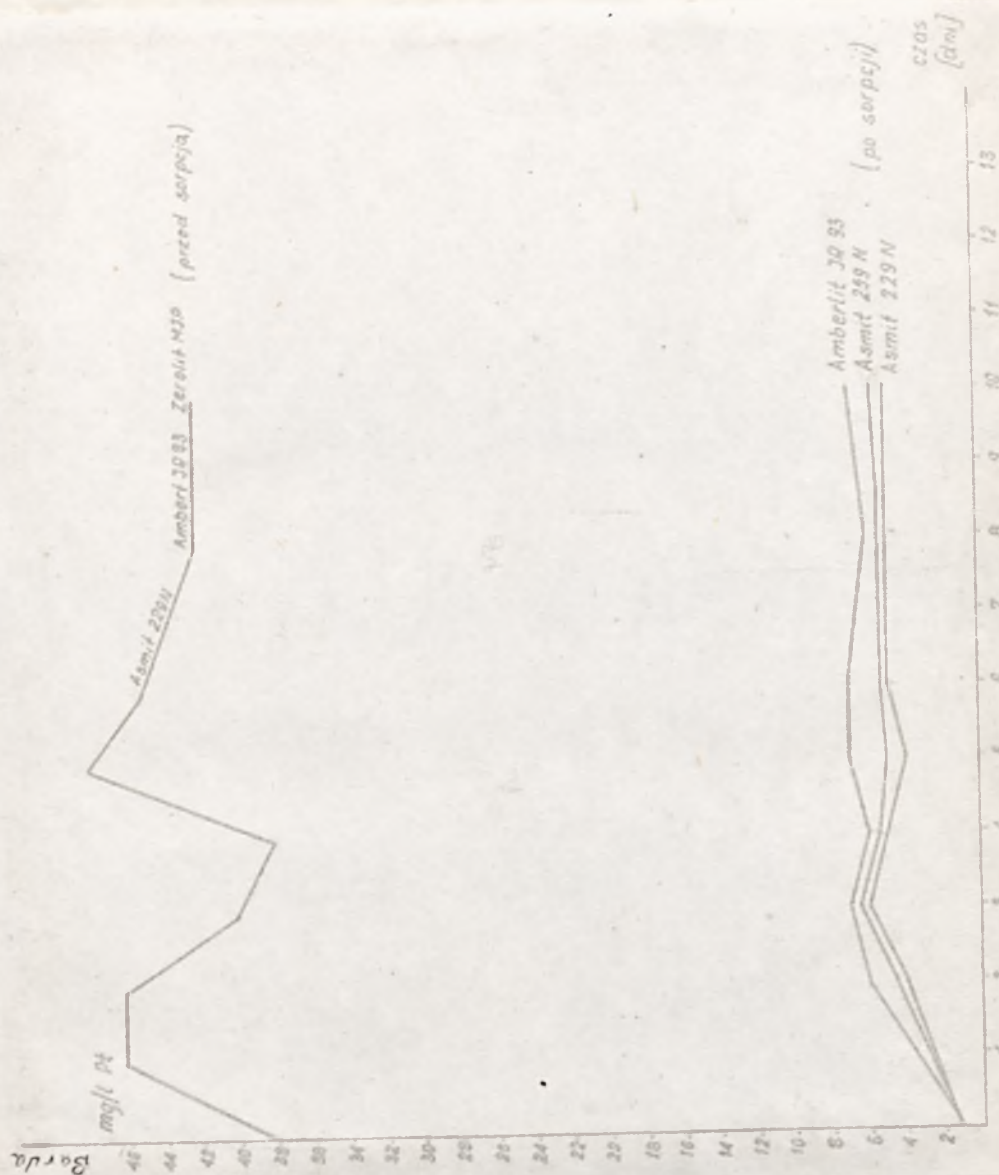


Rys.7 b. Zmiany utlenialności wód z Jeziora Zegrzyńskiego surowej i przefiltrowanej w czasie adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na anionitach szeroko-
porowatych.

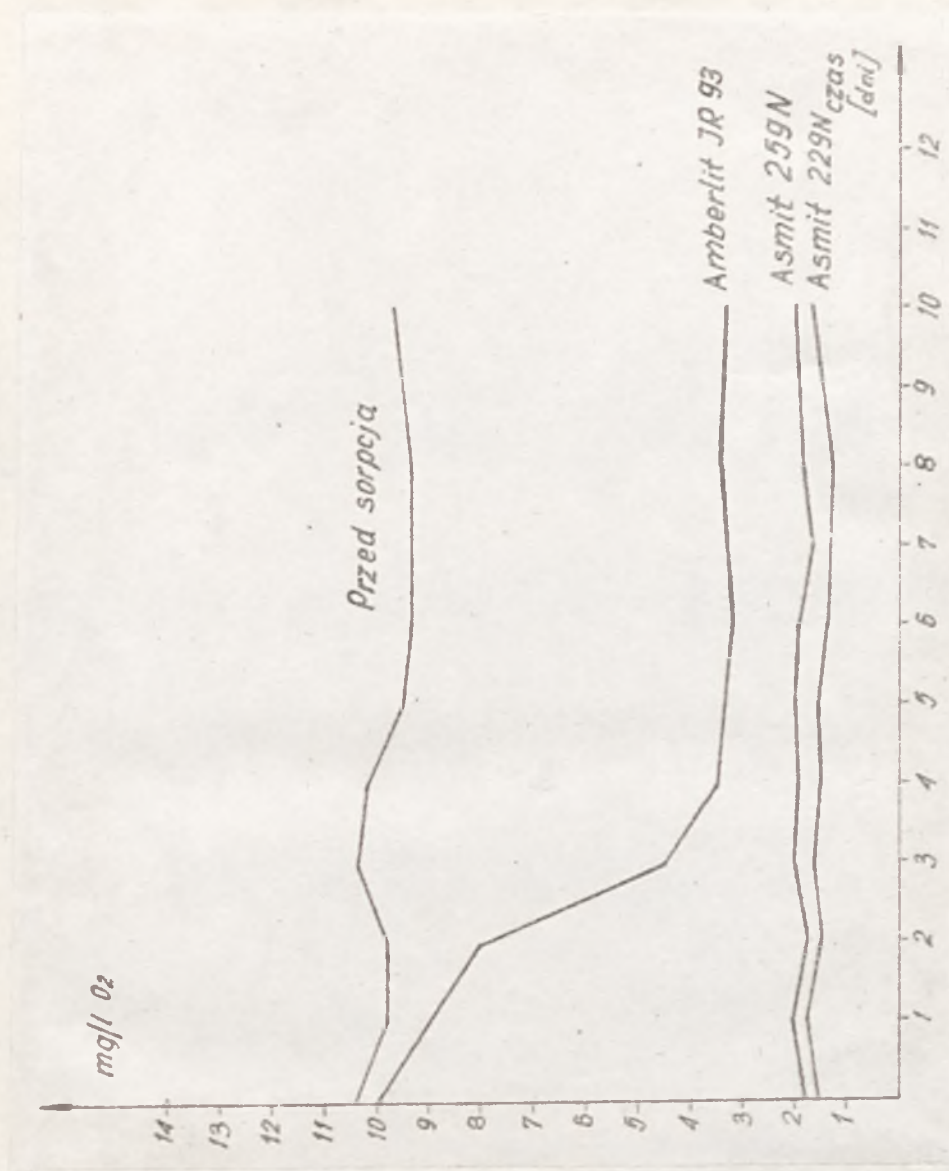


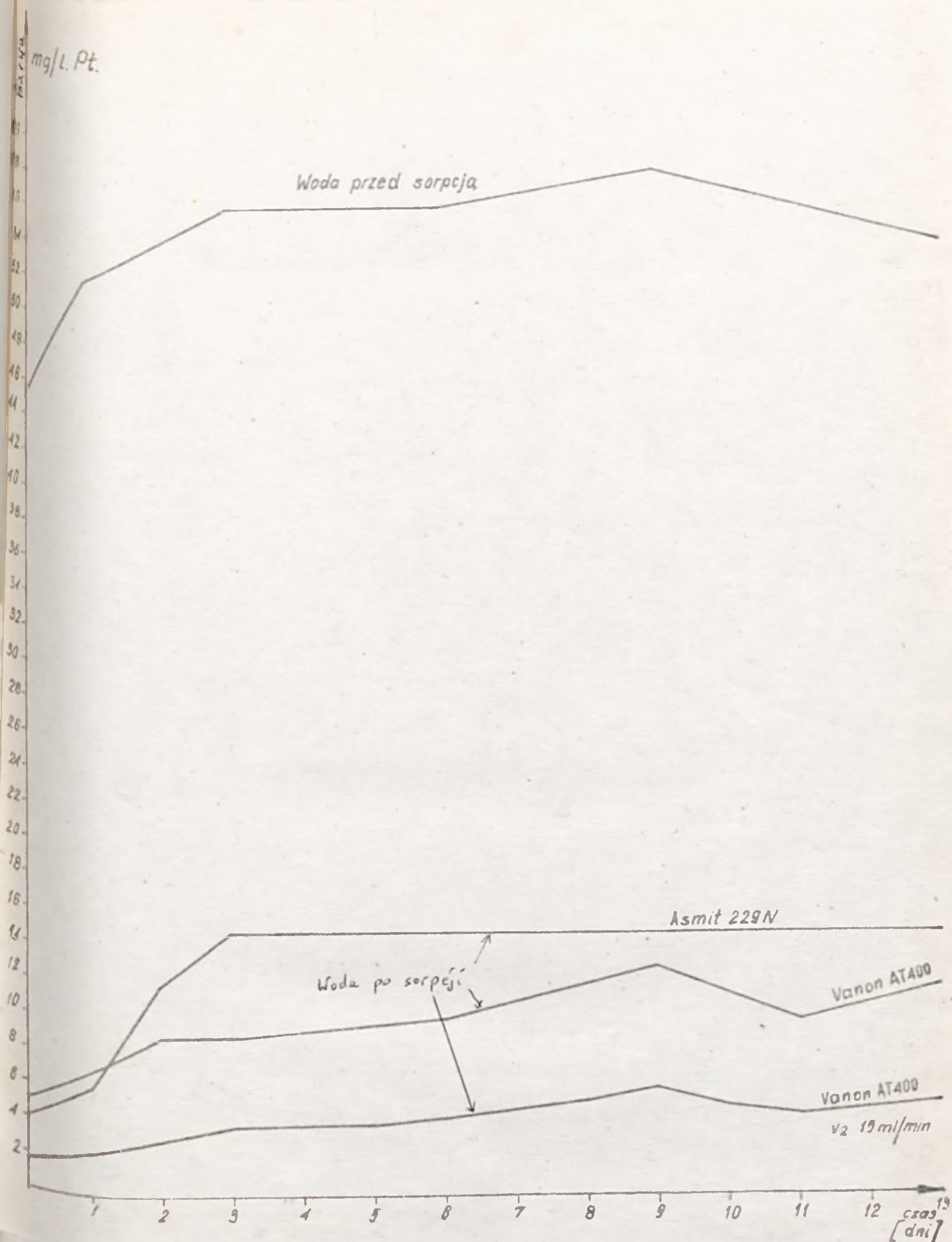
Rys. 8a. Zmiany barwy wody z

Jeziora Zegrzyńskiego-
surowej przefiltrowanej,
w czasie adsorpcji ze-
nieczyszczeń organicznych
na anionitech szerokoporo-
watyh



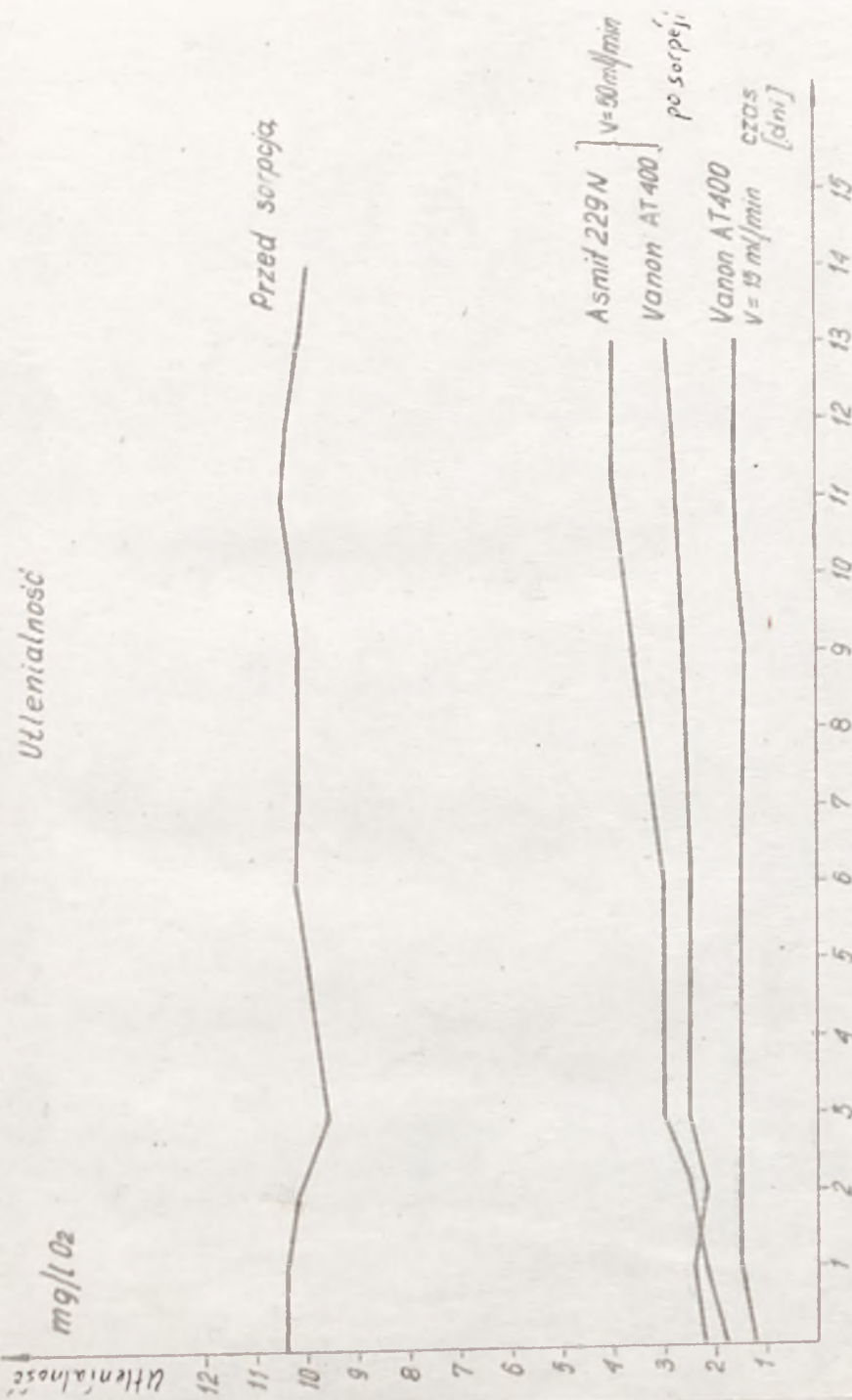
Rys. 8b. Zmiany utlenialności wody z Jeziora Zegrzyńskiego w czasie adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na anionitach szeroko-
porowatych

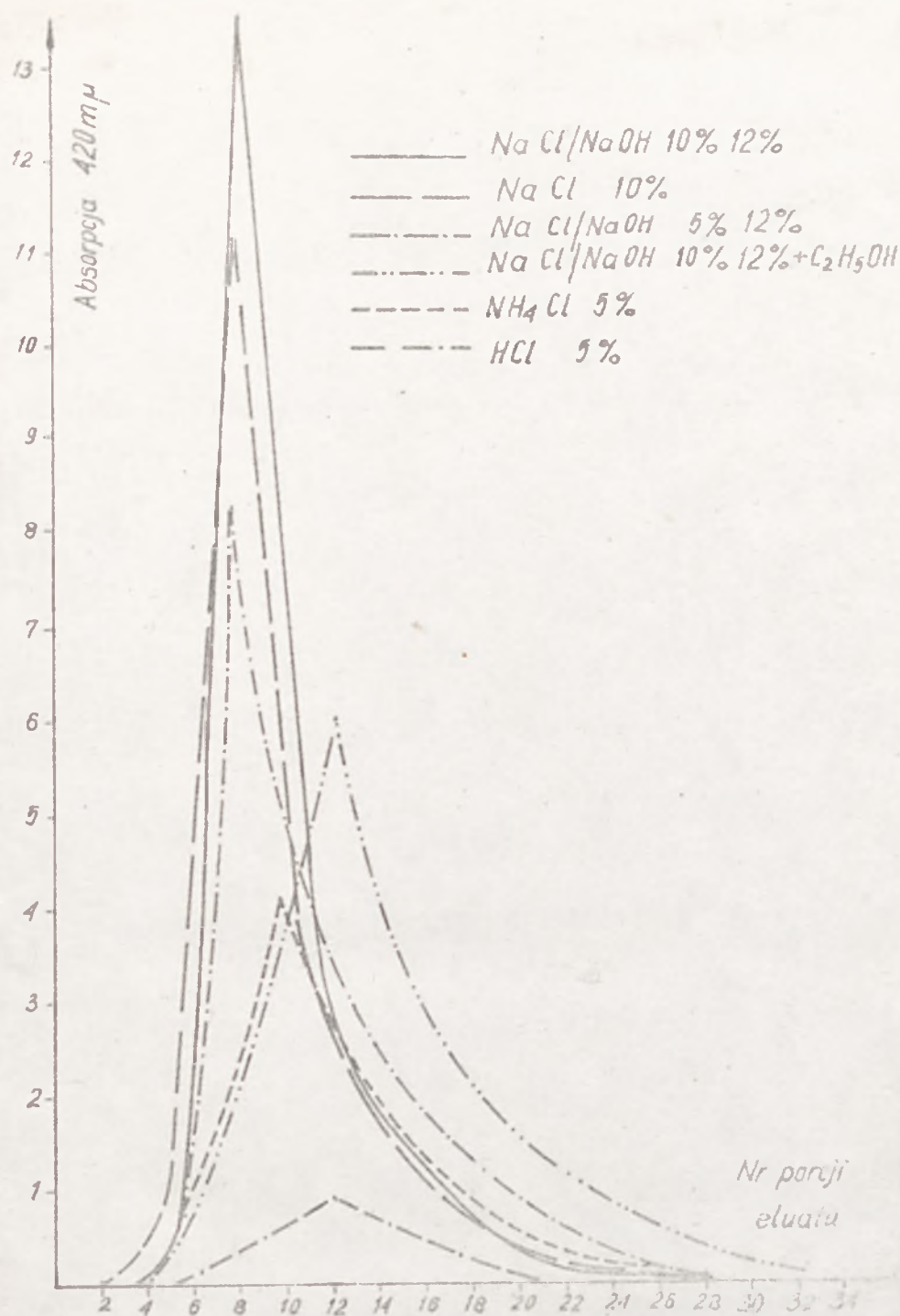




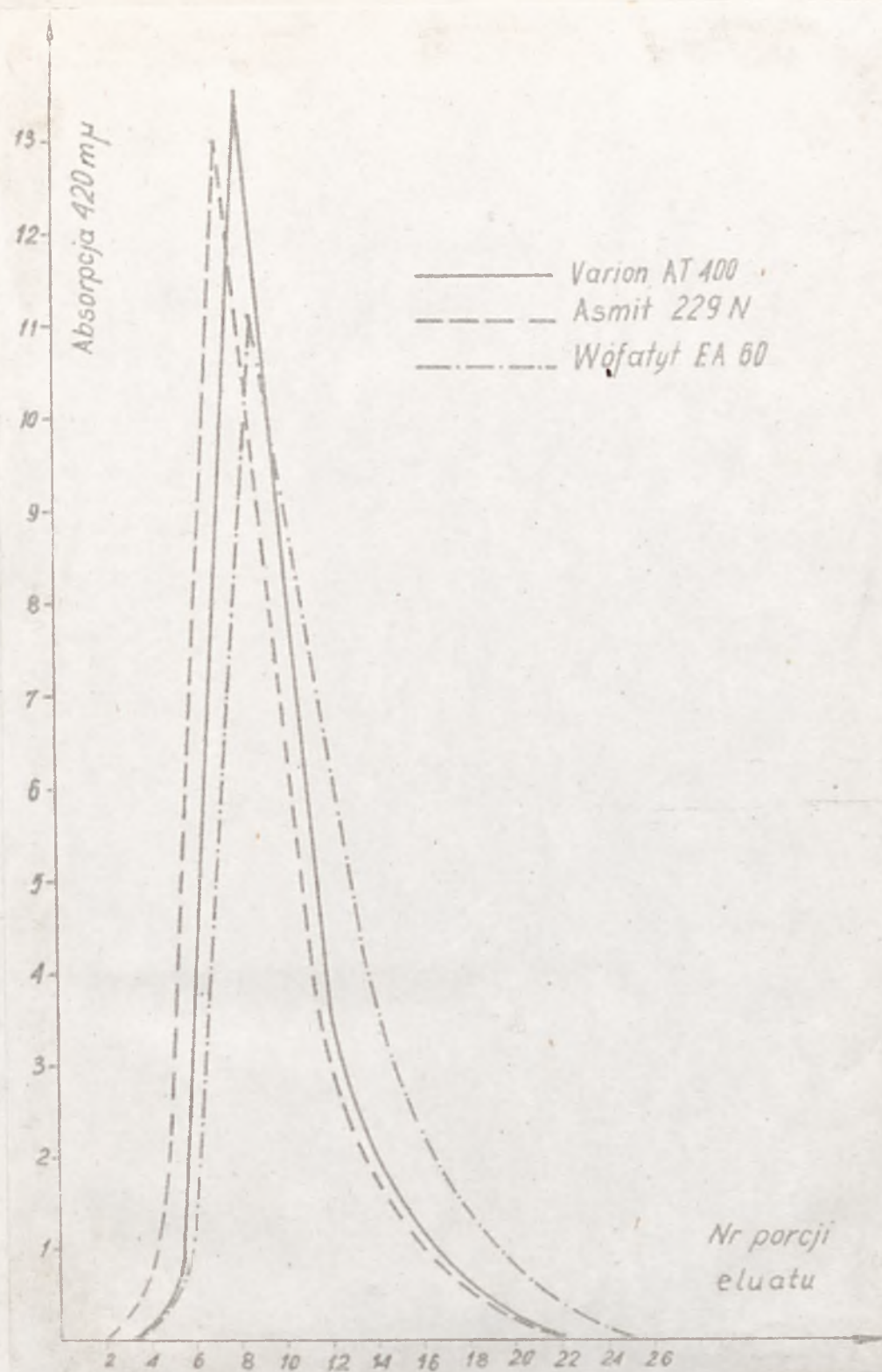
Rys. 9a Zmiany barwy wody z Jeziora Zegrzyńskiego -surowej i przefiltrowanej, w czasie adsorpcji zanieczyszczeń organicznych na anionitach szerokoporowatych.

Rys. 9b. Zmiany utlenialności wody z
Jeziora Zegrzyńskiego -
surowej i przefiltrowanej,
w czasie adsorpcji zanie-
czyszczeń organicznych na
anionitach szerokoporowatych

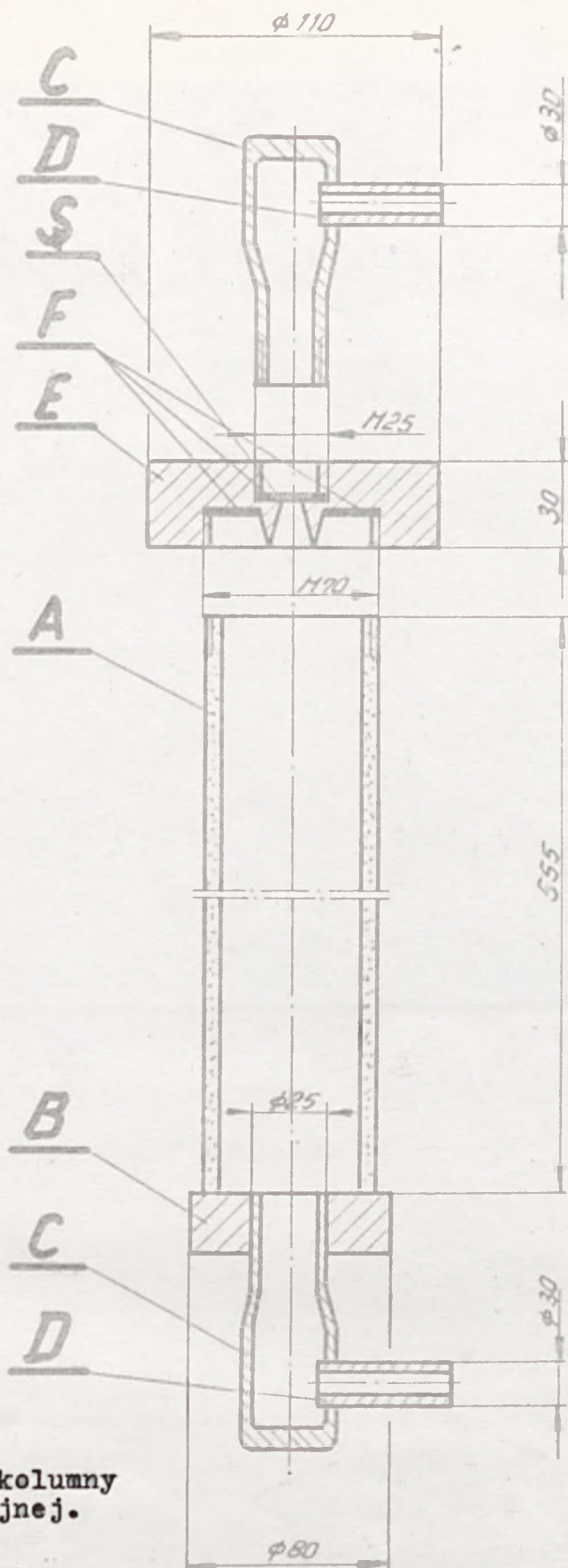




Rys.10 Zmiana stężenia substancji humusowych w eluacie, podczas elucji anionitu Varion AT400 roztworami /objętość warstwy jonitu - 25 ml, objętość porcji eluatu - 5 ml/.



Rys. 11. Zmiana stężenia substancji humusowych w eluacie, podczas elucji badanych anionitów szerokoporowatych roztworem NaCl/NaOH 10%/2%.
/objętość warstwy jonitu - 25 ml, objętość porcji eluatu - 5 ml/



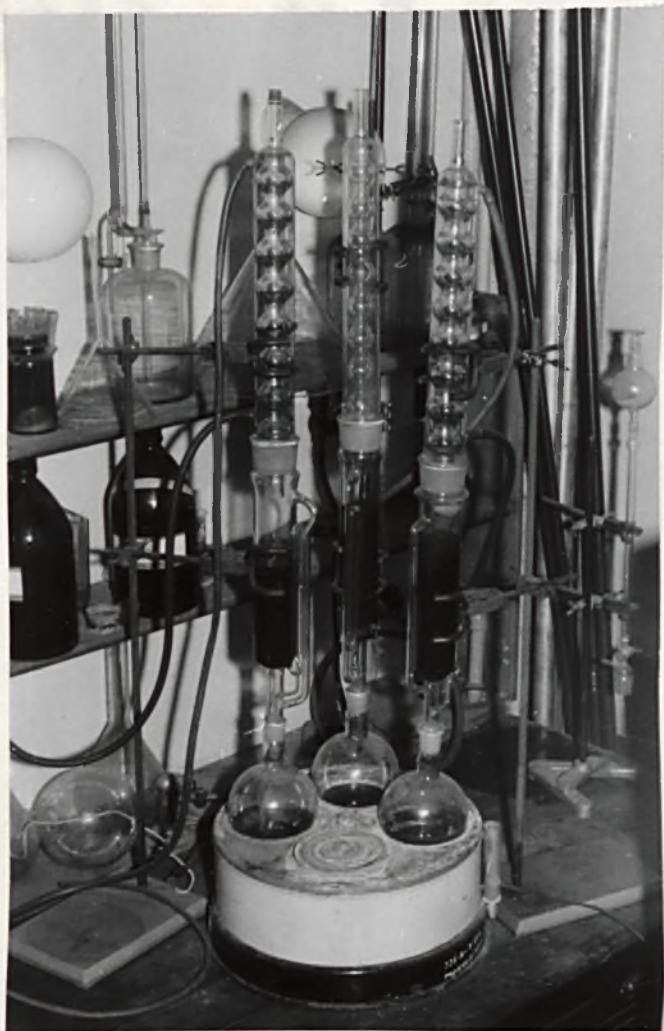
Rys. 12a Schemat kolumny
adsorpcyjnej.

- A
 DCCB
 - rura z plexiglasu
 - zamknięcie z plexiglasu /na stałe/
 - kroćce /tekstolit/
 - rurka wyprowadzająca /winidur/

- E - zamknięcie
/tekstolit/
F - uszczelka gumowa
S - siateczka z drutu
miedzianego



Rys. 12. Zestaw dwóch filtrów połączonych równolegle do adsorpcji zanieczyszczeń organicznych z wody wiślanej na węglu aktywnym.

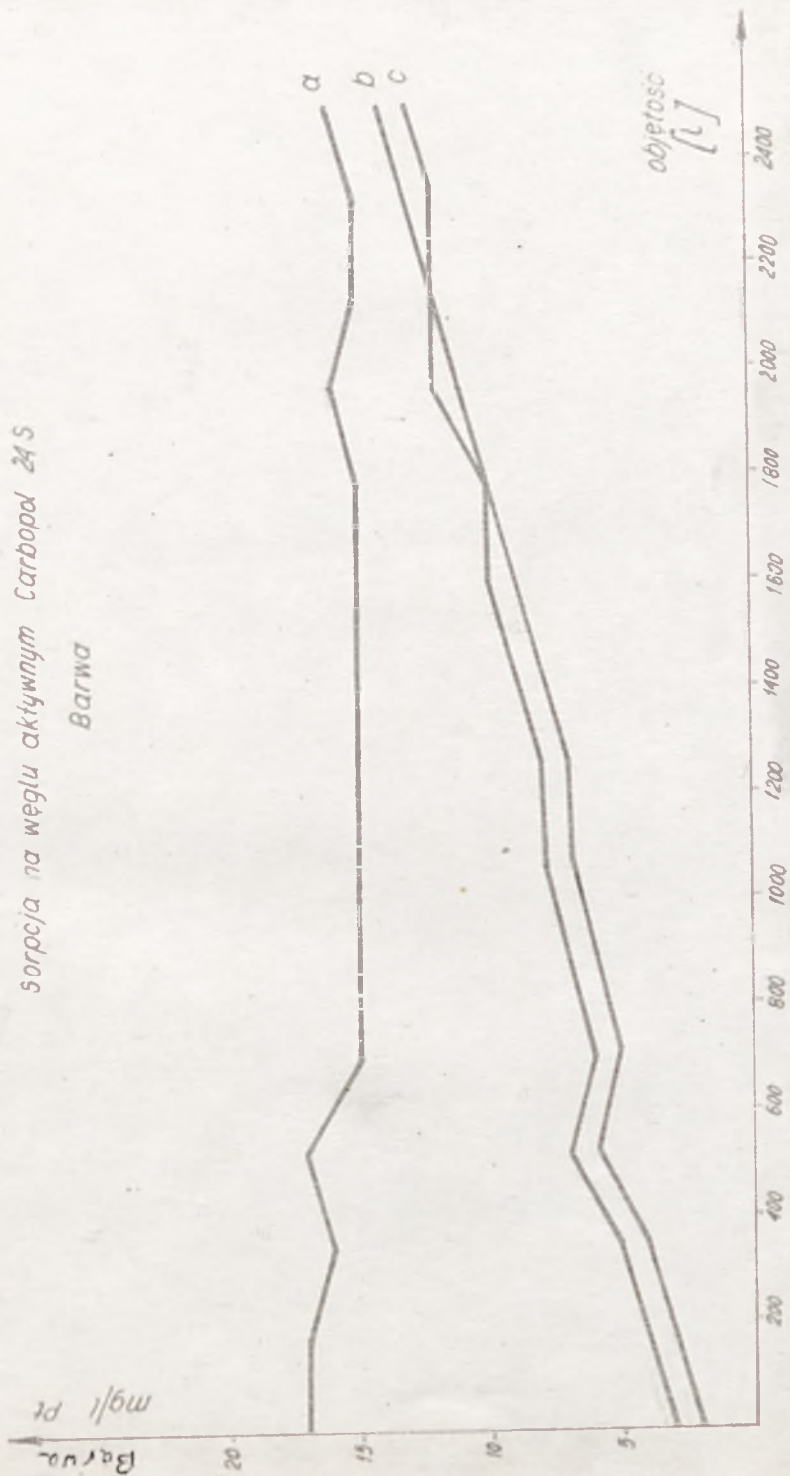


Rys. 13 Zestaw trzech aparatów Soxleta w czasie desorpcji
zanieczyszczeń organicznych z węgla aktywnego.

Rys. 14 a

Zmiany barwy wody wiślanej /Wodociąg Praski/ surowej i przefiltrowanej, podczas adsorpcji substancji organicznych z wody za pomocą węgla Carbopol 24S

- a/ woda surowa
- b/ woda po drugim filtrze węglowym
- c/ woda po trzecim filtrze węglowym



Rys. 14 b

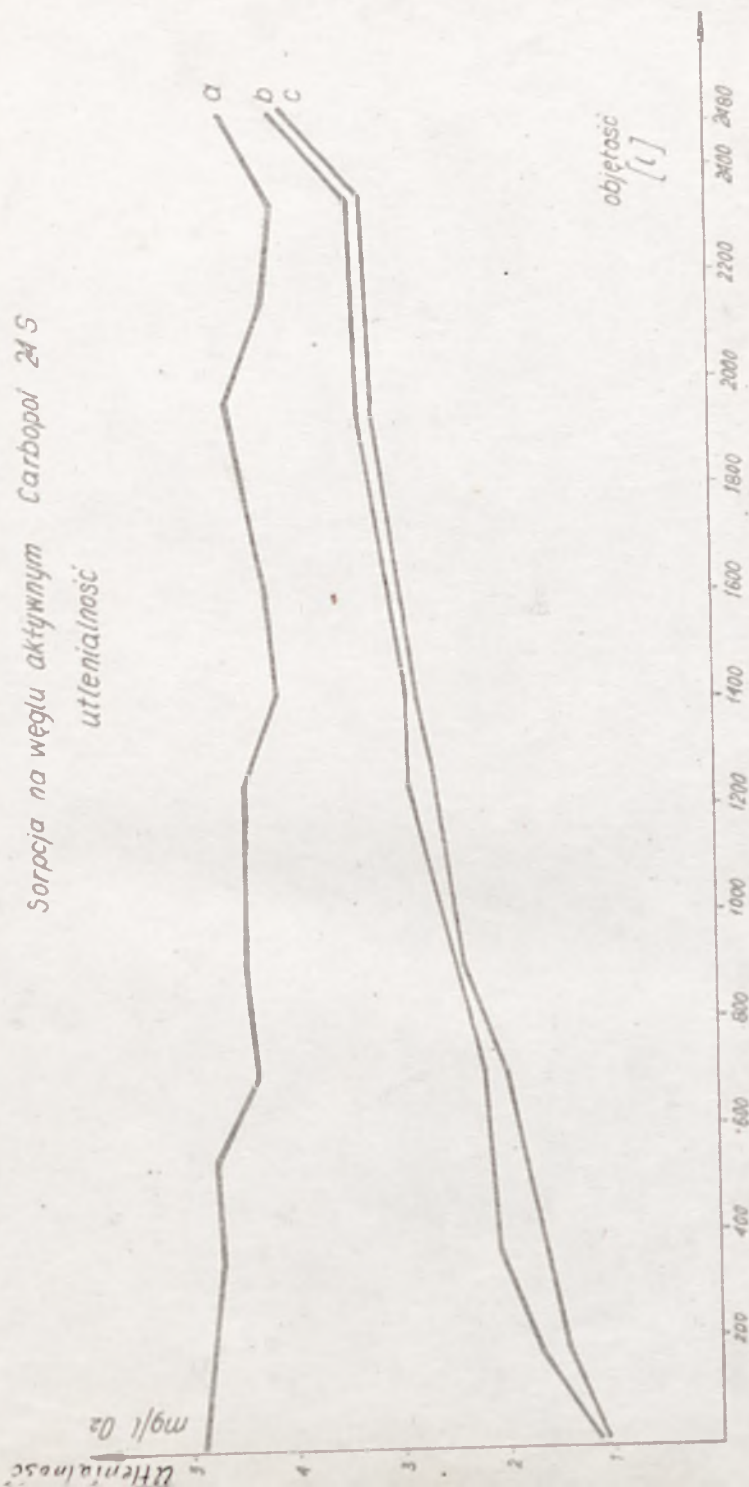
Zmiany utlenialności wody
wielkiej /wodociąg Praski/
surowej i przefiltrowanej,
podczas adsorpcji zanieczyszczeń
organicznych z wody za pomocą
węgla Carbopol 24S

a/ woda surowa

b/ woda po drugim filtrze węglowym

c/ woda po trzecim filtrze

węglowym



Rys. 15 a

Zmiany barwy wody surowej
i przefiltrowanej podczas
adsorpcji zanieczyszczeń
organicznych z wody wiślanej
/Wodociąg Praski/ na węglu
aktywnym Carbopol 24S
i anionicie Asmit 259 H

a/ woda surowa

b/ woda po filtrze węglowym

c/ woda po filtrze Asmitem
259 H

Sorpcja na węglu Carbopol 24 i anionicie Asmit 259H

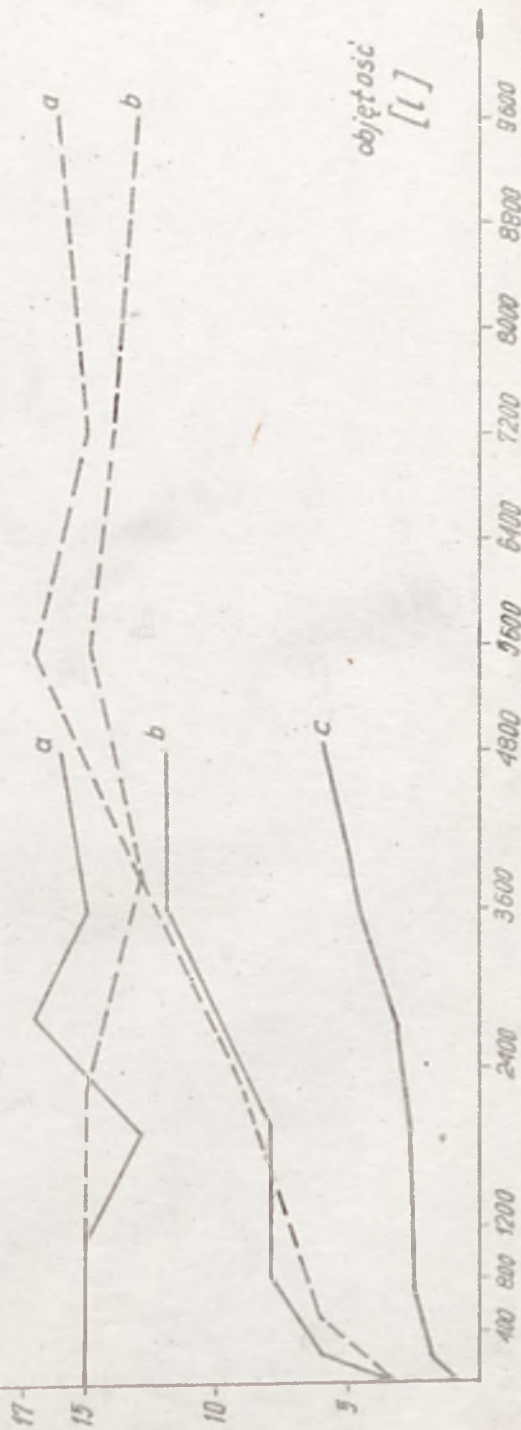
w dn. 16.02 - 9.03.1973

Barwa

— $v = 200 \text{ ml/min}$
- - - $v = 400 \text{ ml/min}$

mg/l Pt

Barwa



Fys. 15 b

Zmiany utlenialności wody surowej i przefiltrowanej podczas adsorpcji zanieszonej /wodociąg Pruski/ na węglu aktywnym Carbopol 24S i anionicie Asmit 259 N

a/ woda surowa

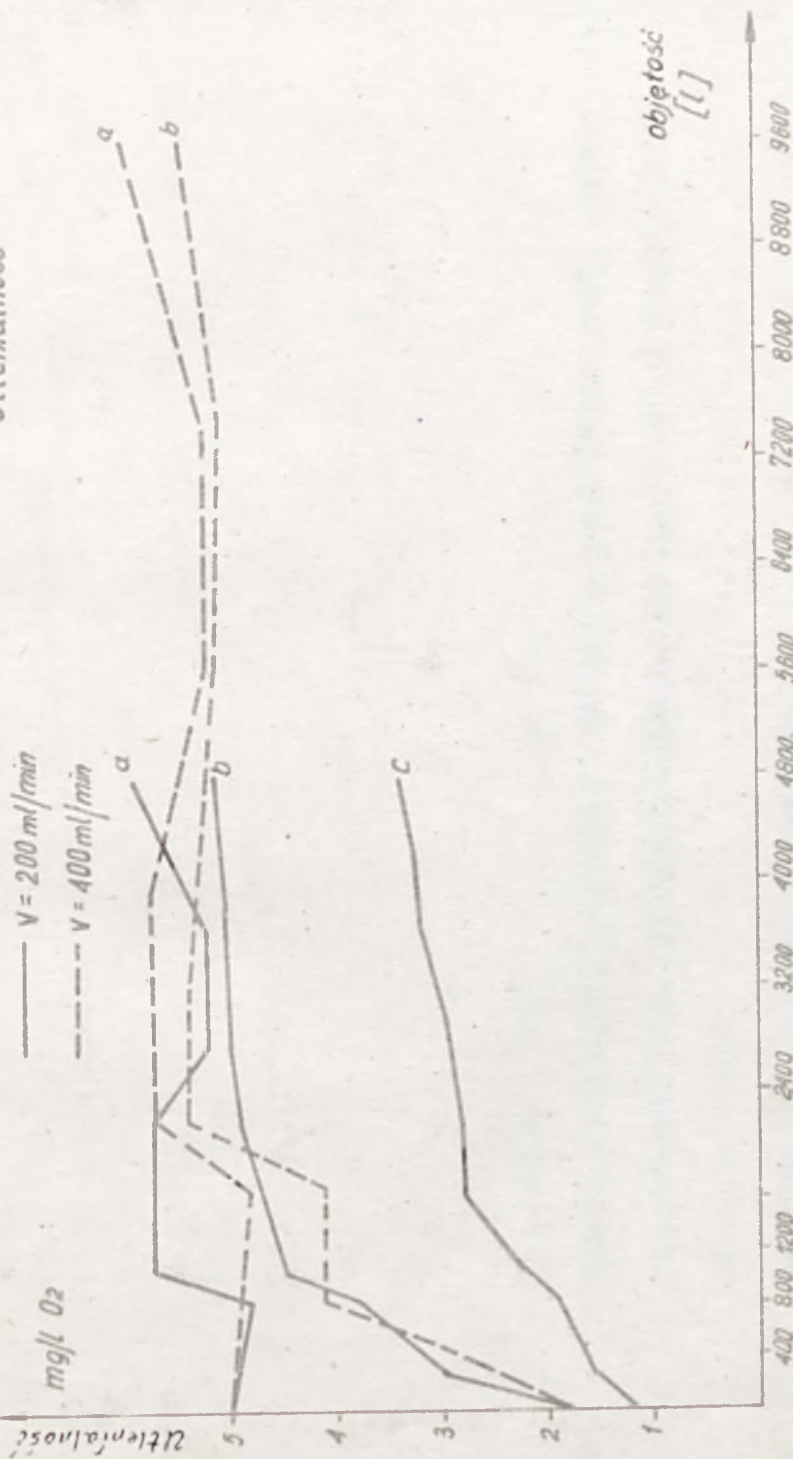
b/ woda po filtrze węglowym

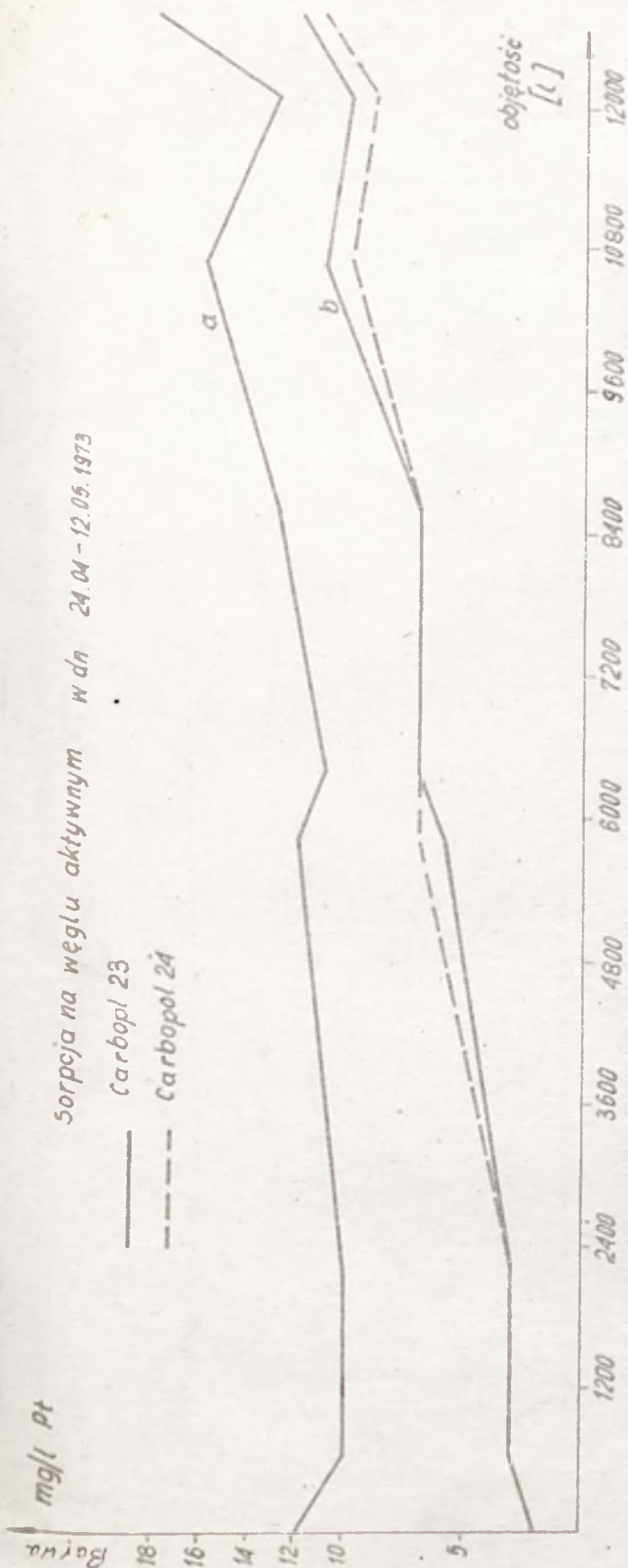
c/ woda po filtrze z Asmitem 259 N

Sorpcja na węglu aktywnym Carbopol 24 i anionicie Asmit 259 N

w dn. 16.02 - 9.03. 1973

Utlenialność



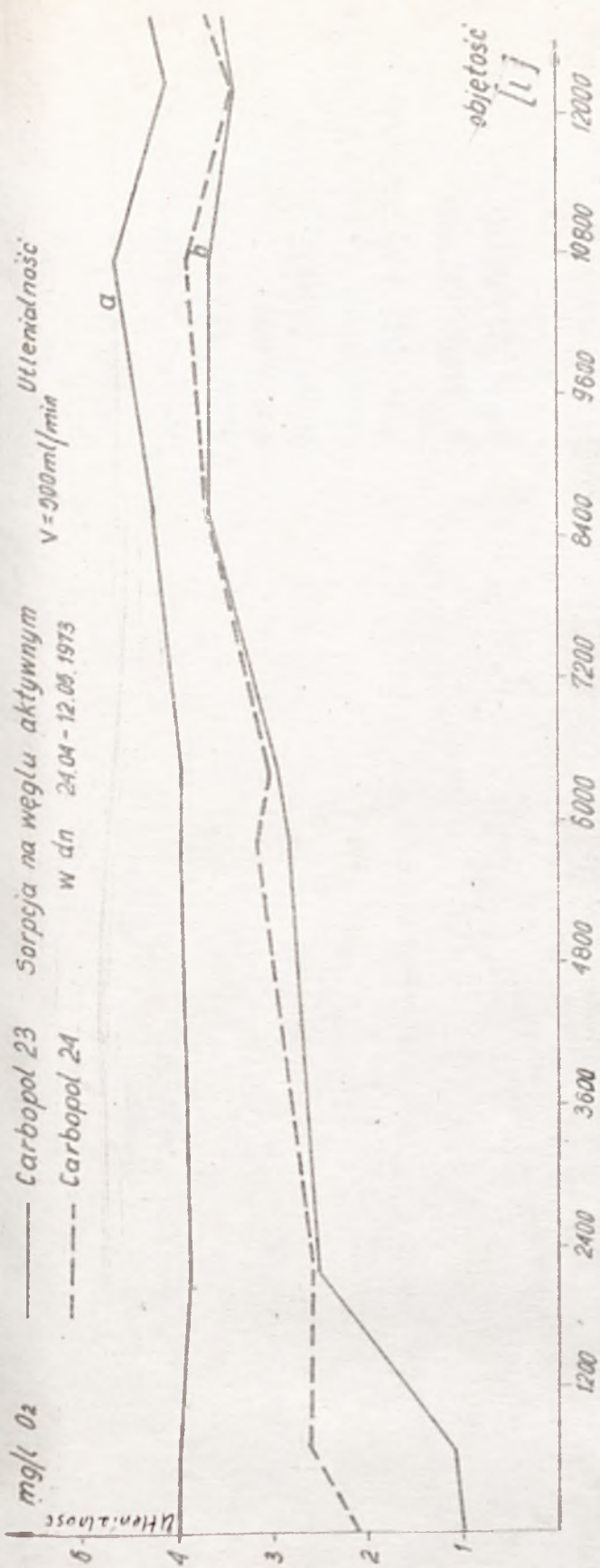


Rys. 16 a

Zmiany barwy wody wiślanej surowej i przefiltrowanej, podczas absorpcji zanieczyszczeń organicznych na węglach aktywnych Carbol 24S i Carbol 23S

a/ woda surowa

b/ woda po filtrach węglowych



Rys. 10b

Zmiany utlenialności wody wiślanej surowej i przefiltrowanej, podczas absorpcji zanieczyszczonych organicznych m węglach aktywnych Carbopol 24S i Carbopol 20S

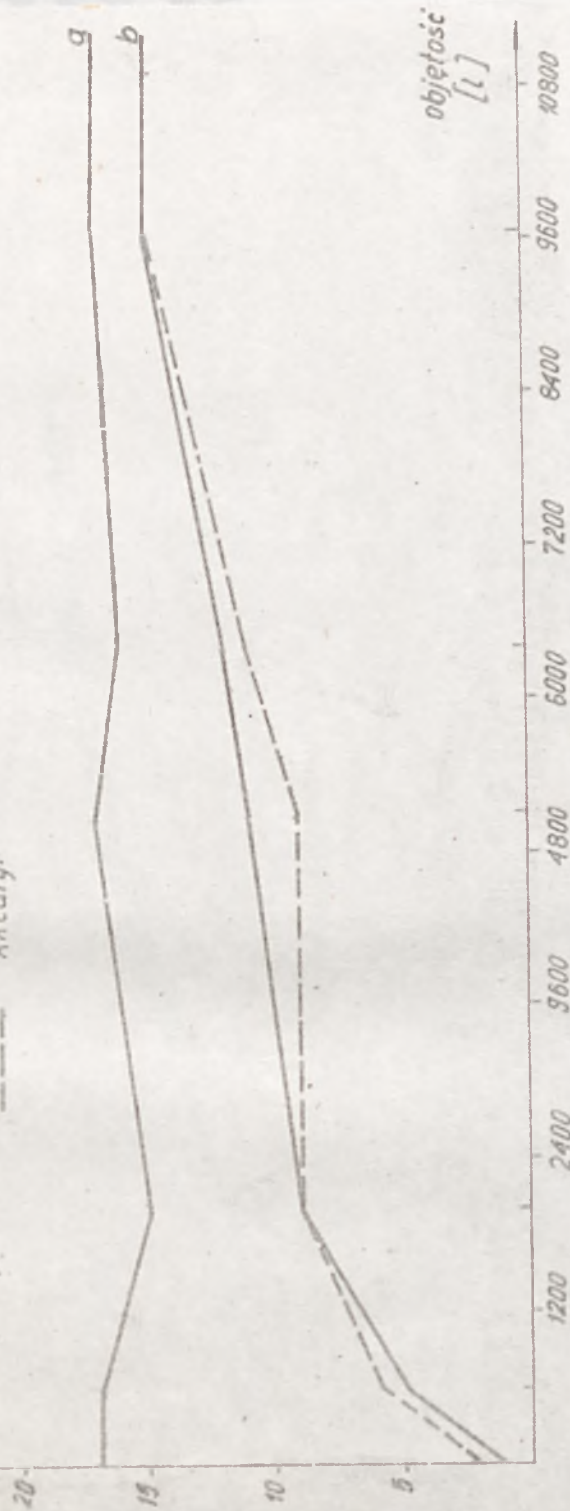
- a/ woda surowa
- b/ woda po filtracji węglowych

mg/l Pt

Sorpcja na węglu
w dn. 9.10. - 26.10 1973

$v = 450 \text{ ml/min}$

— Carbopol 24
--- Akcaryt



Rys. 17 a

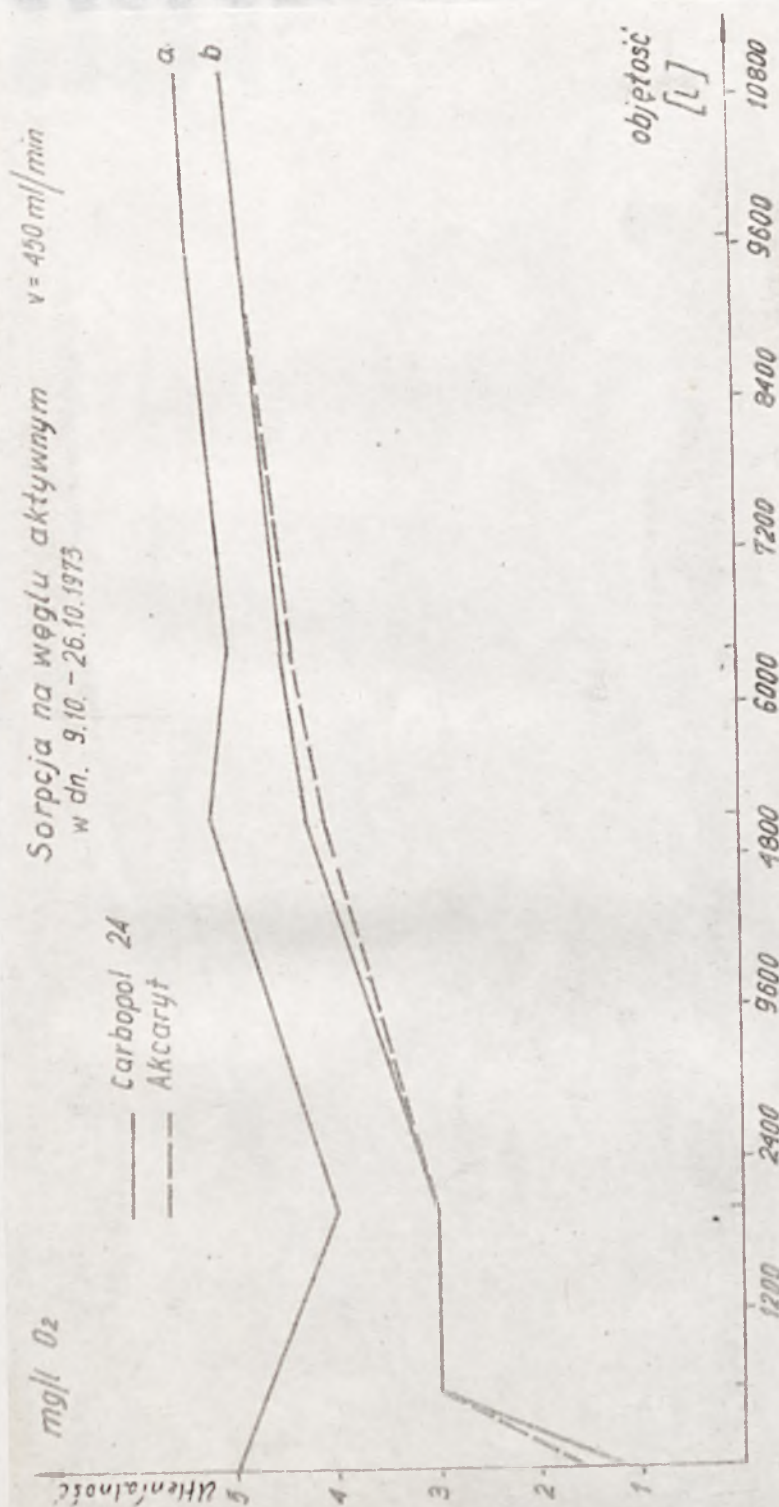
Zniana barwa wody surowej
i przefiltrowanej, podczas
absorpcji zanieczyszczeń
organicznych z wody wiślanej,
za pomocą węgla aktywnych
Carbopol 24S i Akcaryt
a/ woda surowa
b/ woda przefiltrowana

Rys. 17 b

Zmiana utlenialności wody
surowej i przefiltrowanej,
podczas adsorpcji nanieczy-
szczeń organicznych z wody
wiślanej, za pomocą węgla
aktywnych Carbopol 24S
i Akwaryt

a/ woda surowa

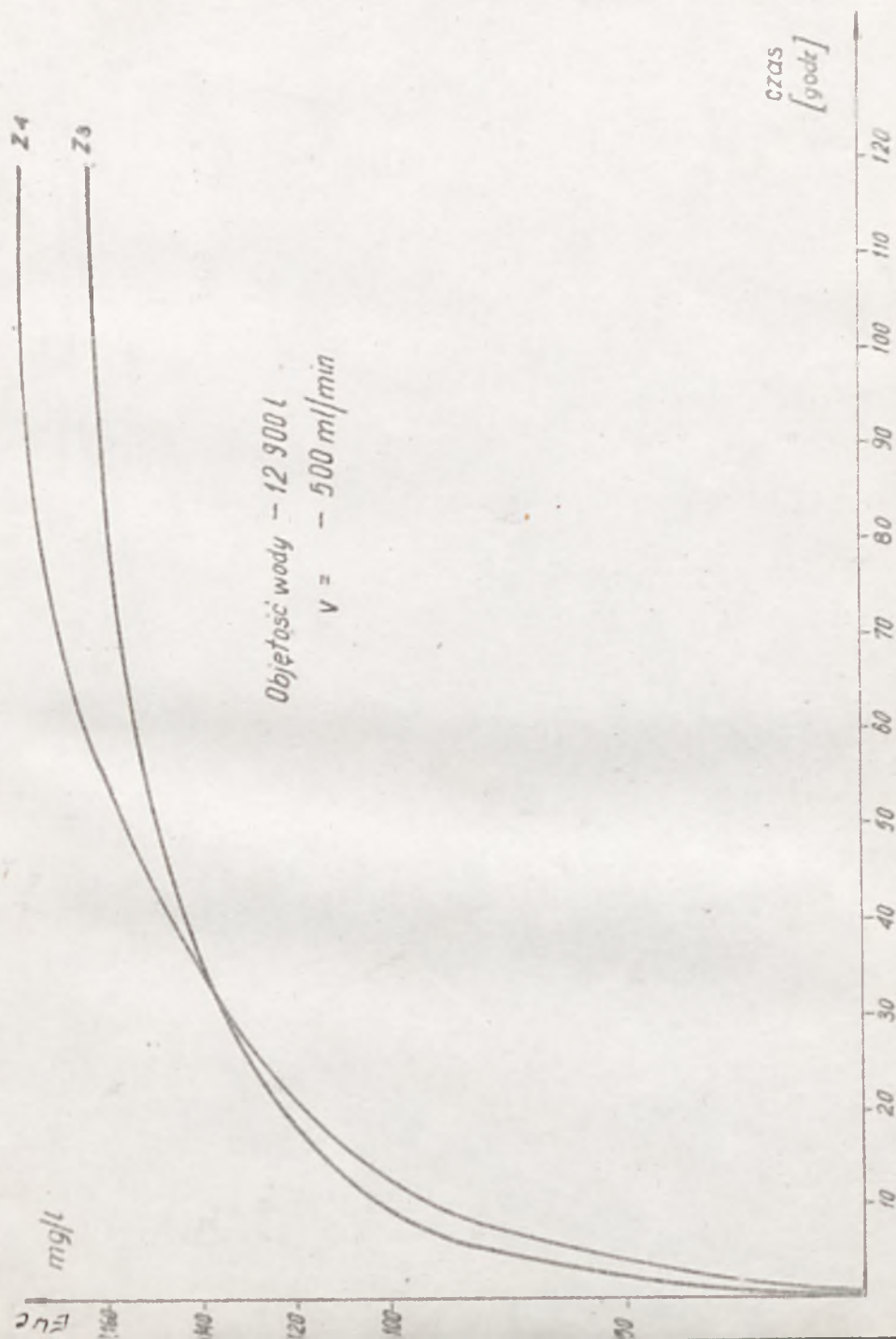
b/ woda przefiltrowana



Rys. 18

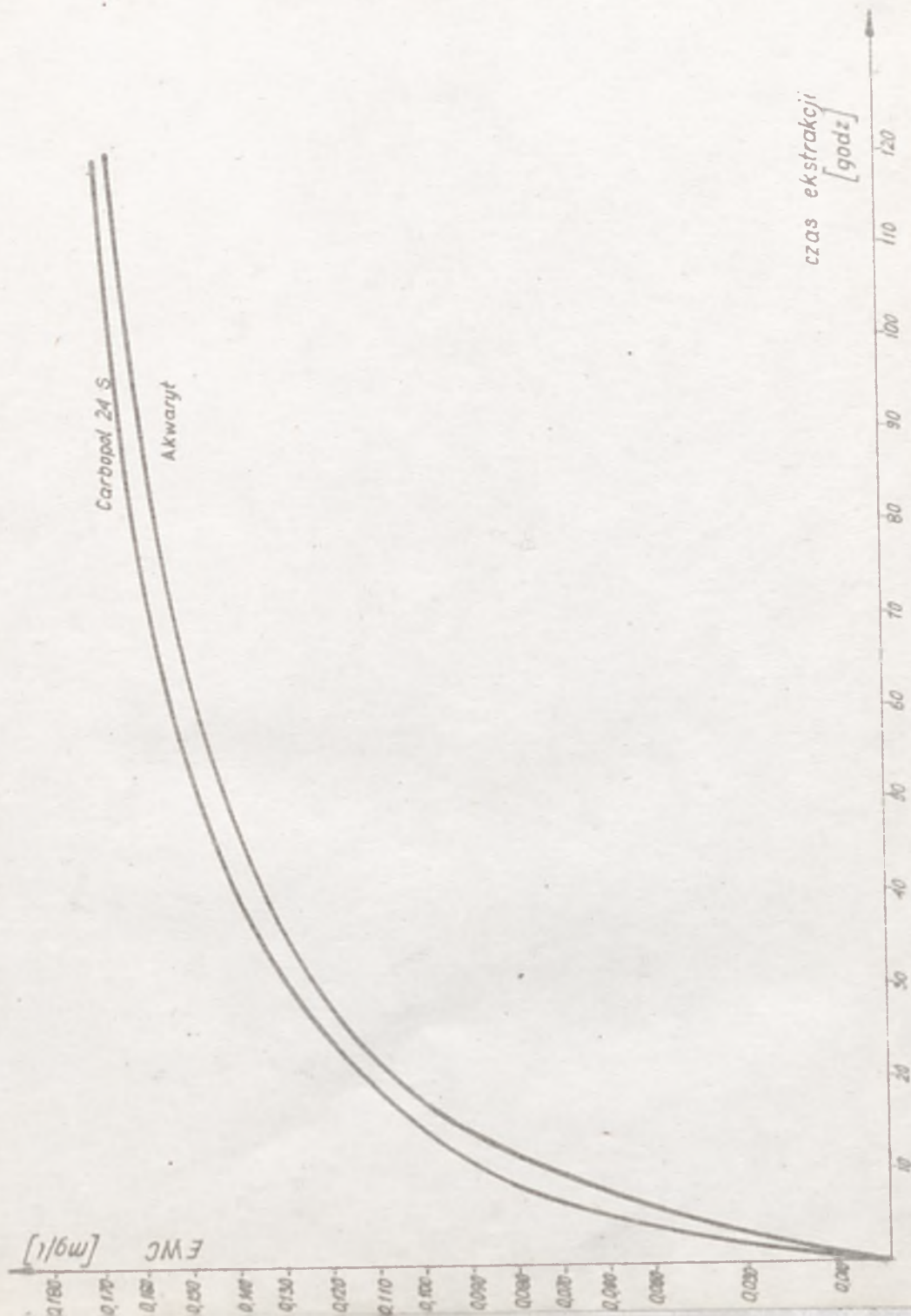
Zależność pomiędzy wartością
ekstraktu węglowo-chloroformowego
/WVC/ z wody wiślanej, a czasem
ekstrakcji węgla

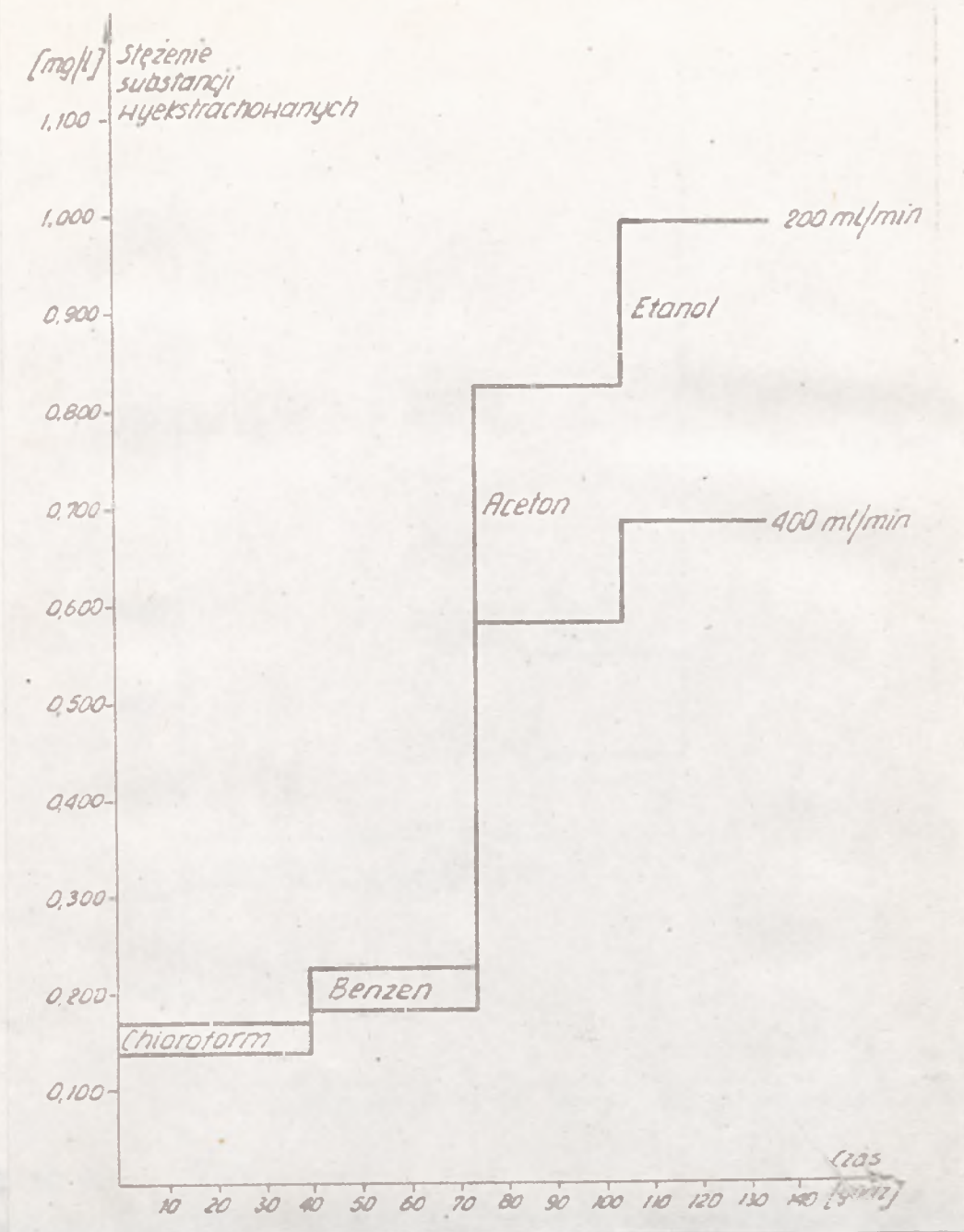
a/ Z4 - Carbotopol Z4
b/ Z3 - Carbotopol Z3



Rys. 19

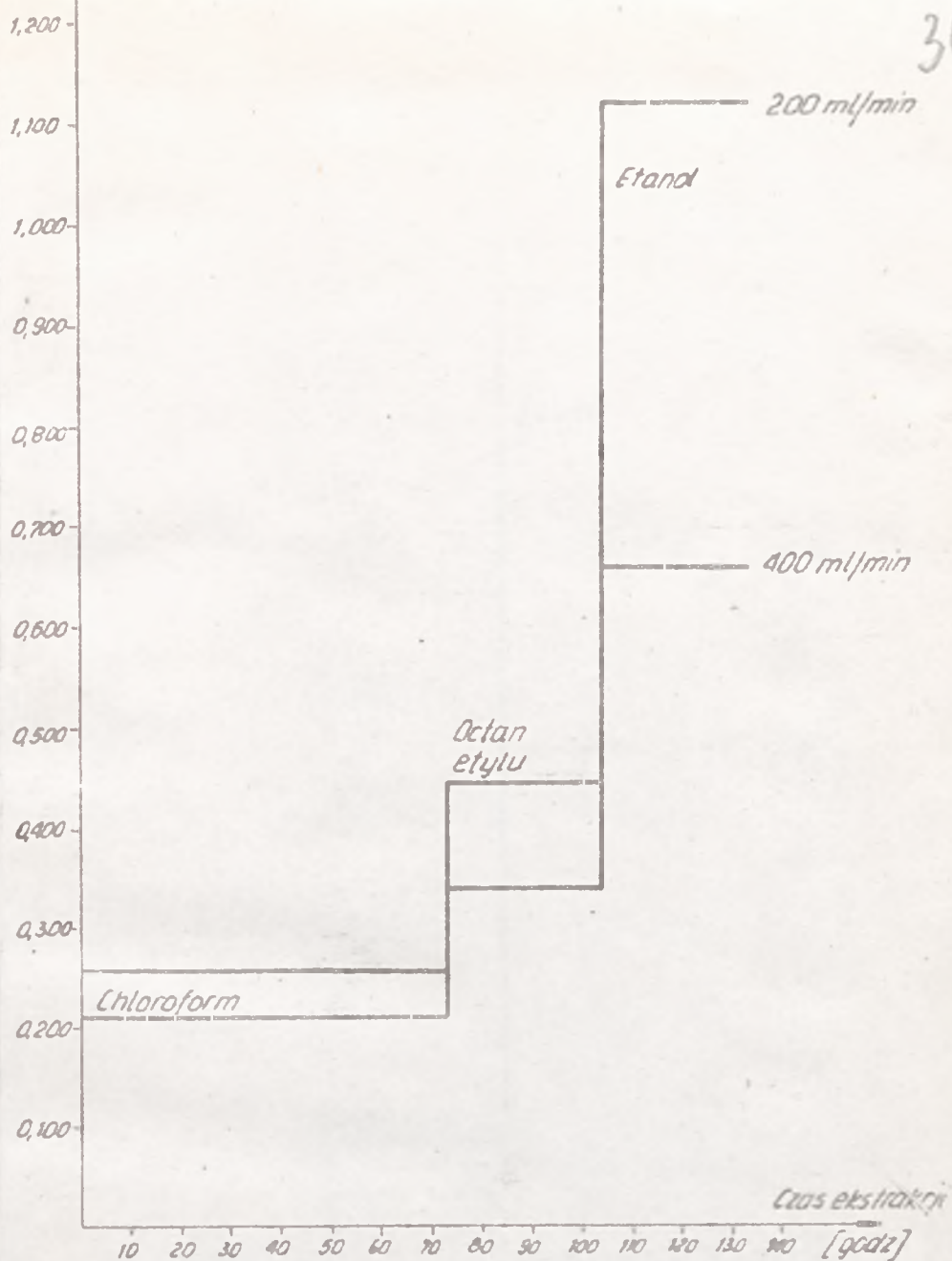
Zależność pomniejszonej wartości ekstraktu węglowo-chloroformowego /substancji organicznych z wody wiślanej/, a czasem ekstrakcji dla węgla aktywnych Carbolpol 24S i Akwaryt.





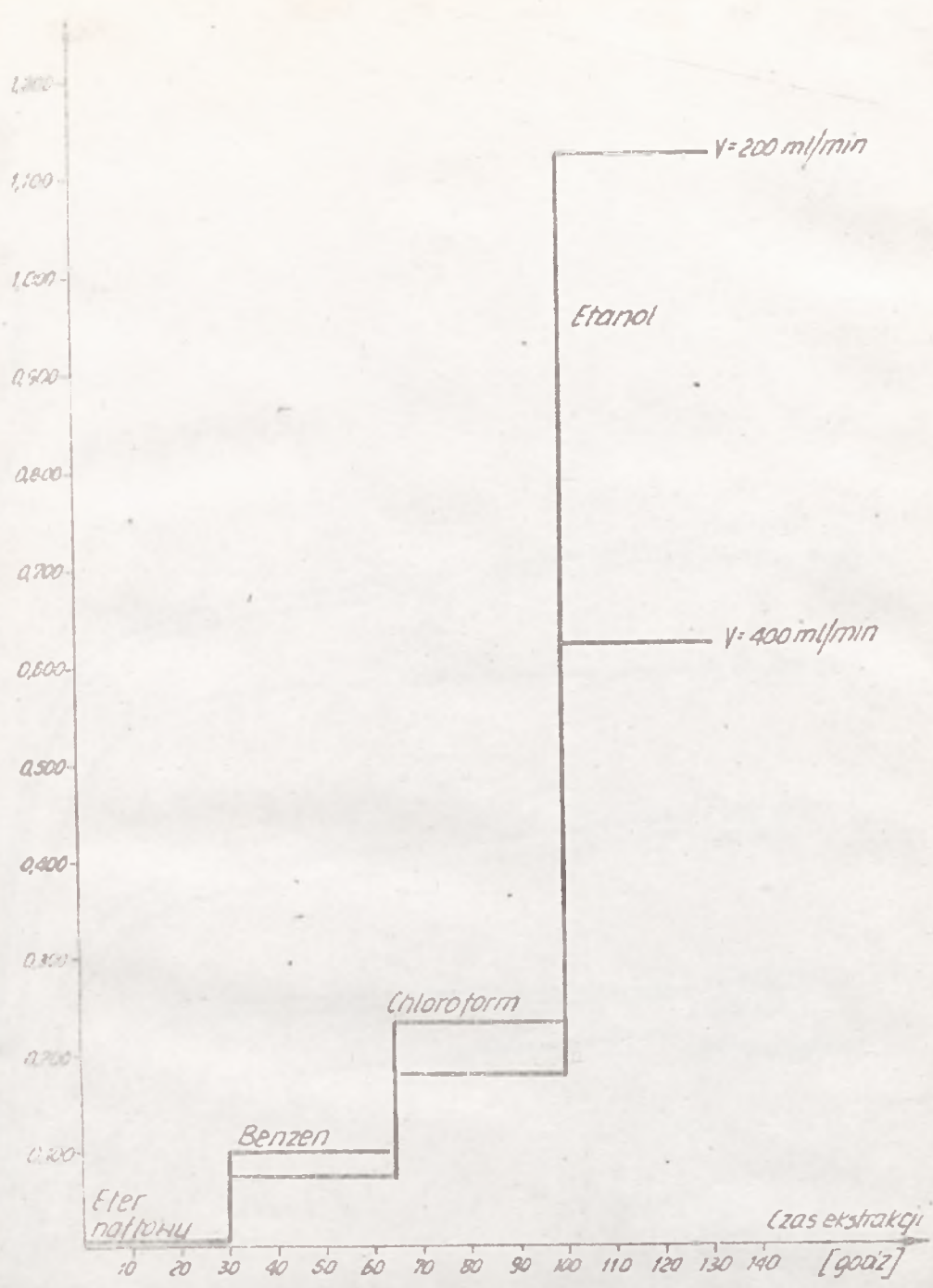
rys. 20 a

Zależność pomiędzy ilością substancji organicznych z wody wiślanej, wyekstrahowanych z węgla aktywnego Carbopol 24S za pomocą kolejno stosowanych rozpuszczalników /wyrażony w mg wyekstrahowanych substancji na 1 l. wody/od stosowanego rozpuszczalnika, czasu ekstrakcji i szybkości przepływu wody przez filtr.

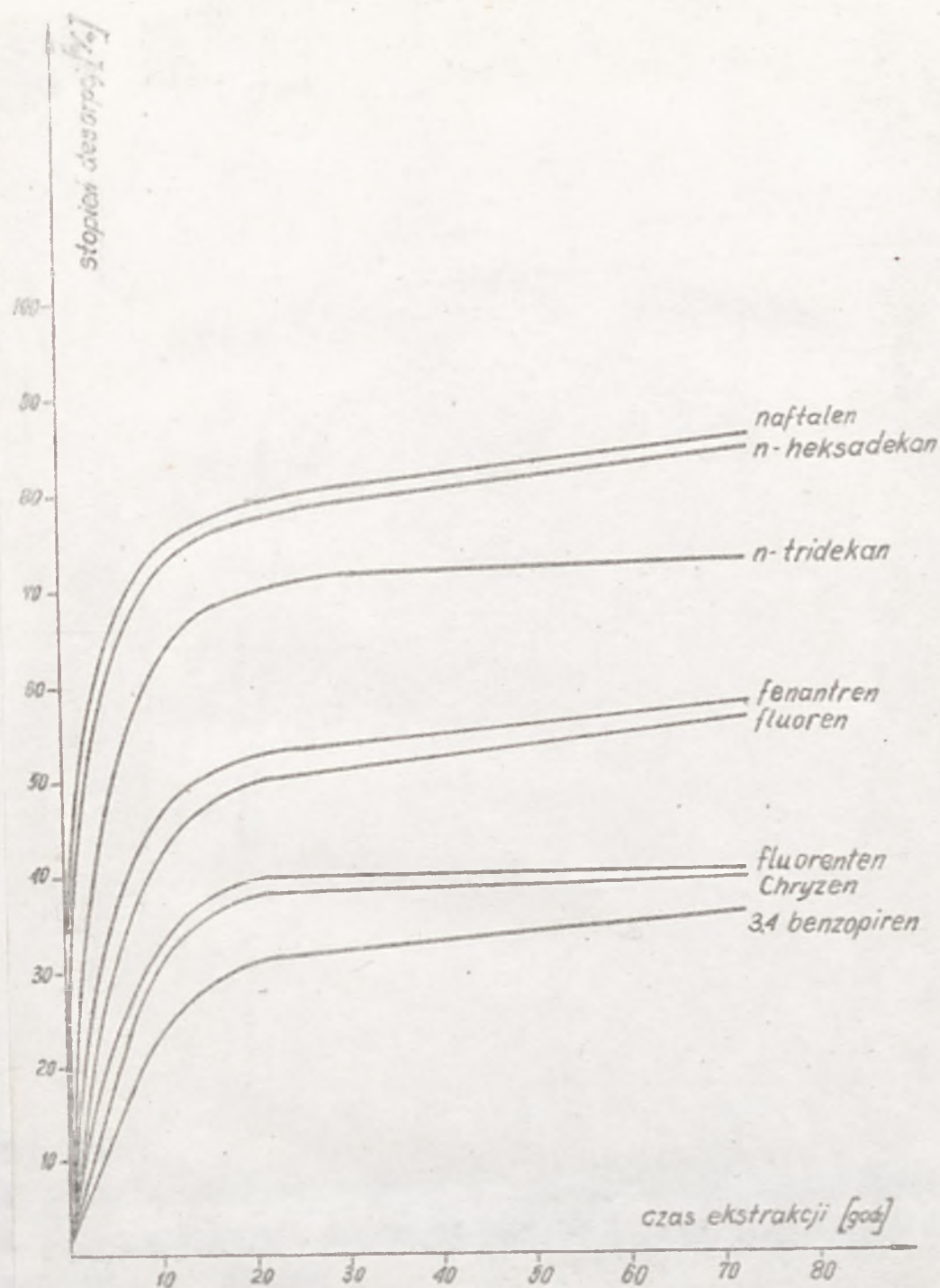


Rys. 20 b

Zależność pomiędzy ilością substancji organicznych z wody wiślanej, wyekstrahowanych z węgla aktywnego Carbolol Z48 za pomocą kolejno stosowanych rozpuszczalników /wyrażony w mg wyekstrahowanych substancji na 1 l. wody/ od stosowanego rozpuszczalnika, czasu ekstrakcji i szybkości przepływu wody przez filtr.

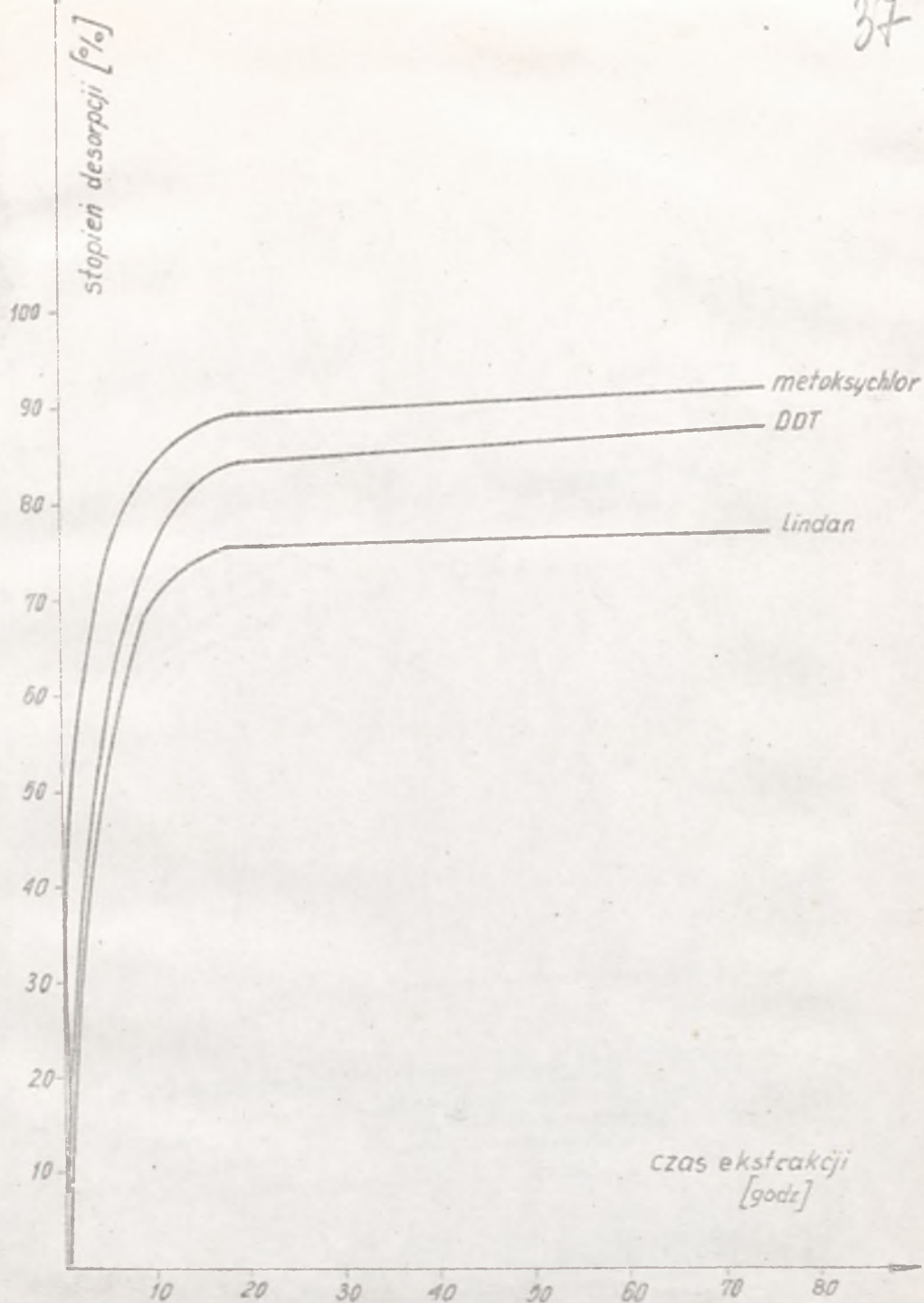


Rys. 20 o
Zależność pomiędzy ilością substancji organicznych z wody
wielkiej, wyekstrahowanych z węgla aktywnego Carbol 24S
za pomocą kolejno stosowanych rozpuszczalników /wyrażony
w mg wyekstrahowanych substancji na 1 l. wody/ od stosowanego
rozpuszczalnika, czasu ekstrakcji i szybkości przepływu
wody przez filtr.



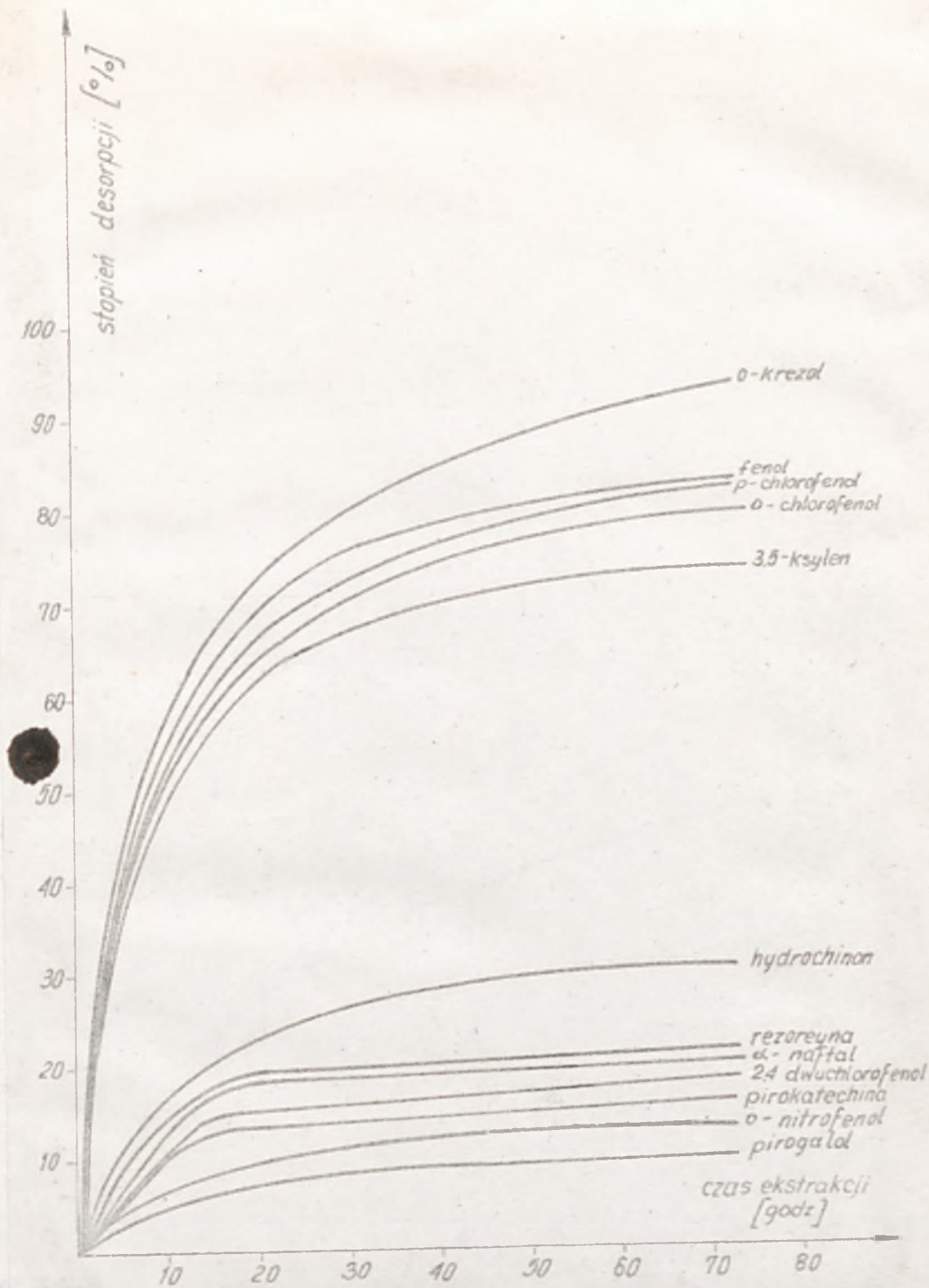
Rys. 21 a

Zależność pomiędzy stopniem desorpcji badanych węglowodorów z węgla aktywnego Carbopol 248, a czasem ekstrakcji za pomocą chloroformu.



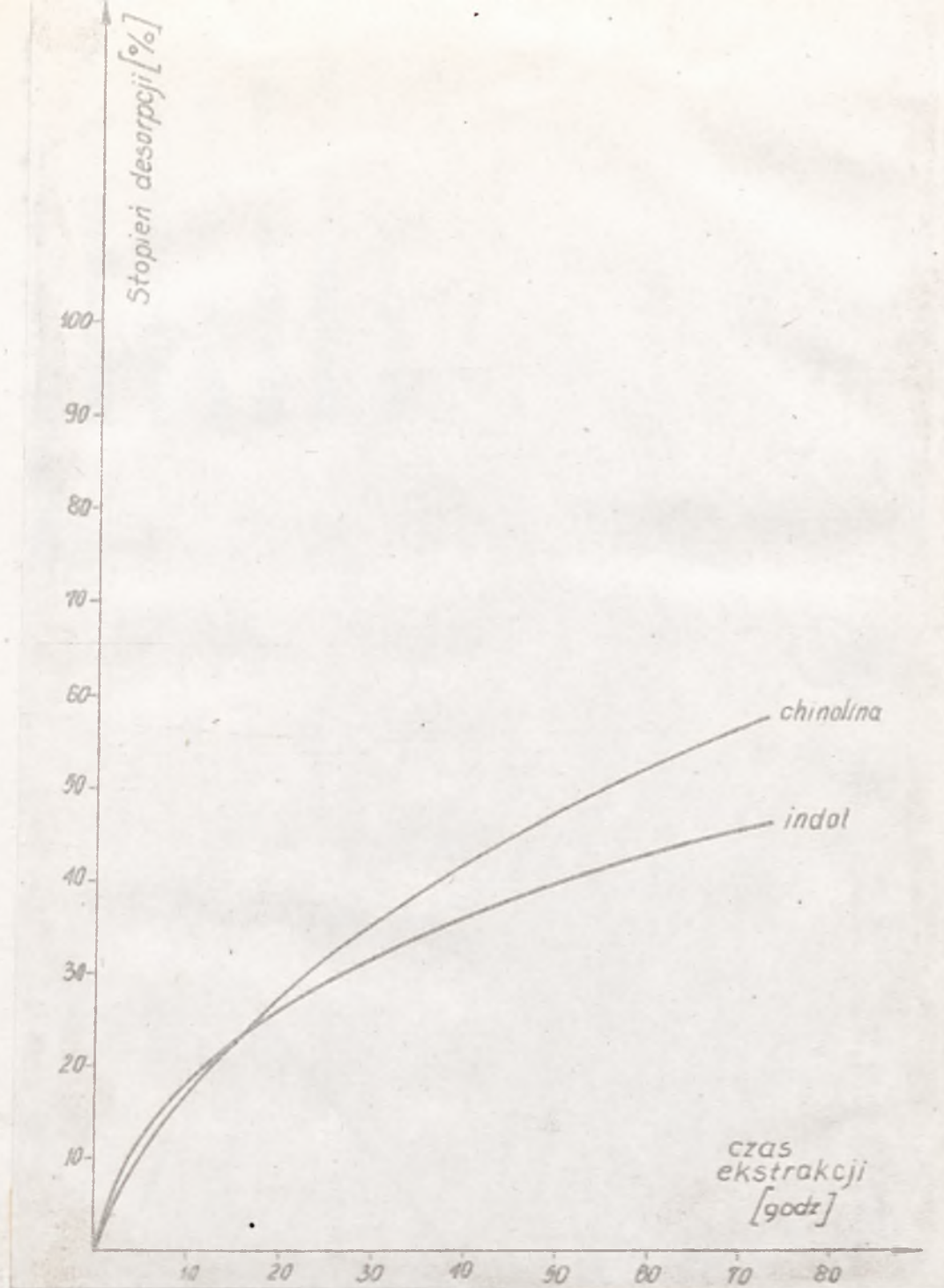
Rys. 21b

Zależność pomiędzy stopniem desorpcji badanych insektycydów z węgla aktywnego Carbol 24S, a czasem ekstrakcji za pomocą chlorku węgla.



Rys. 21 c

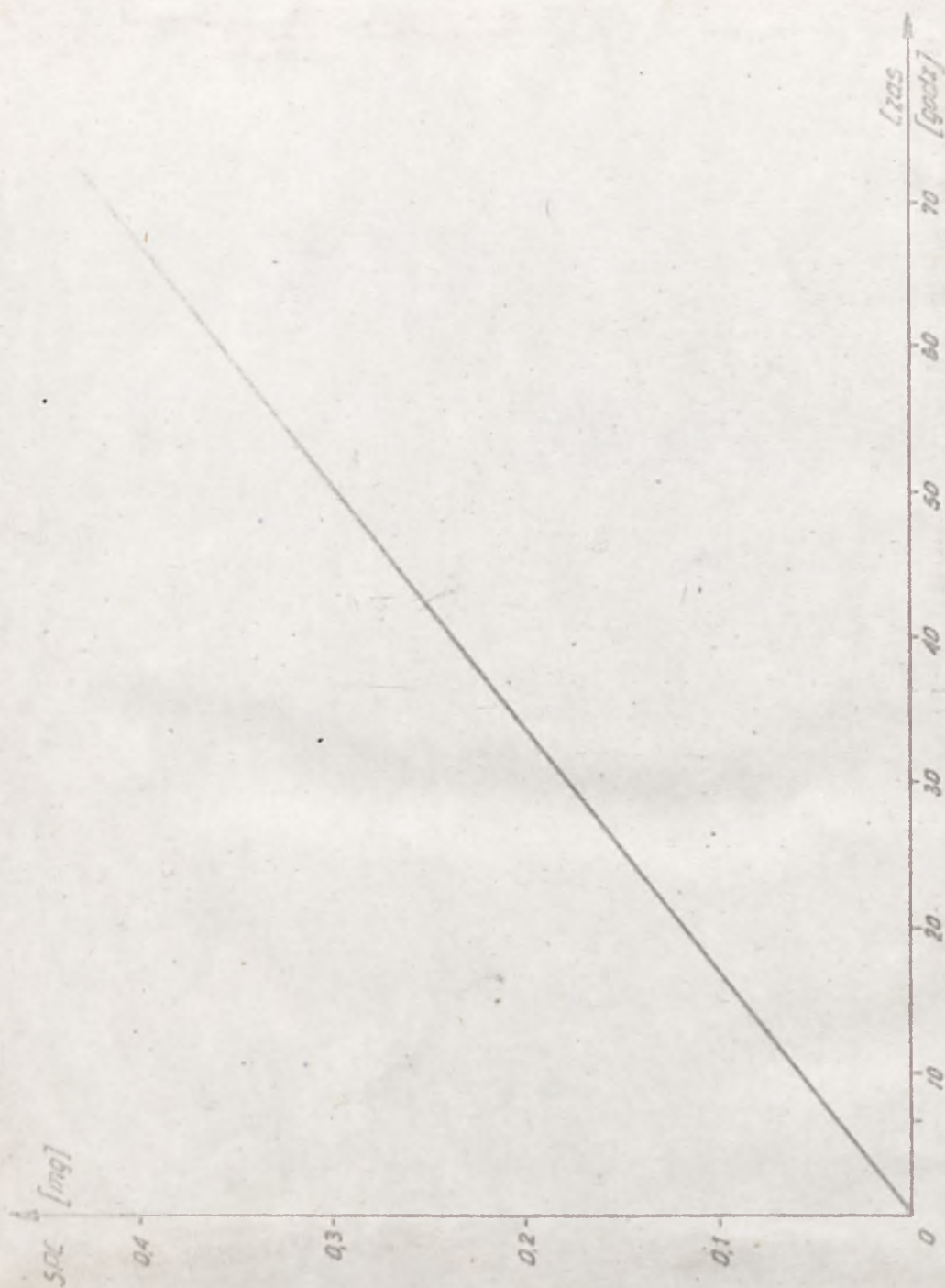
Zależność pomiędzy stopniem desorpcji badanych fenoli z węgla aktywnego Carbopol 248, a czasem ekstrakcji za pomocą chloroformu.



Rys. 21 d

Zależność pomiędzy stopniem desorpcji chinoliny i indolu z węgla aktywnego Carbowol 248, a czasem ekstrakcji za pomocą chloroformu.

Rys. 22. Zależność pomiędzy stop-
niem desorpcji substancji
powierzchniowo-czynnych z
węgla aktywnego Carbolpol
24S a czasem ekstrakcji
chloroformem



Rys. 23. Zależność pomiędzy

stopniem desorpcji

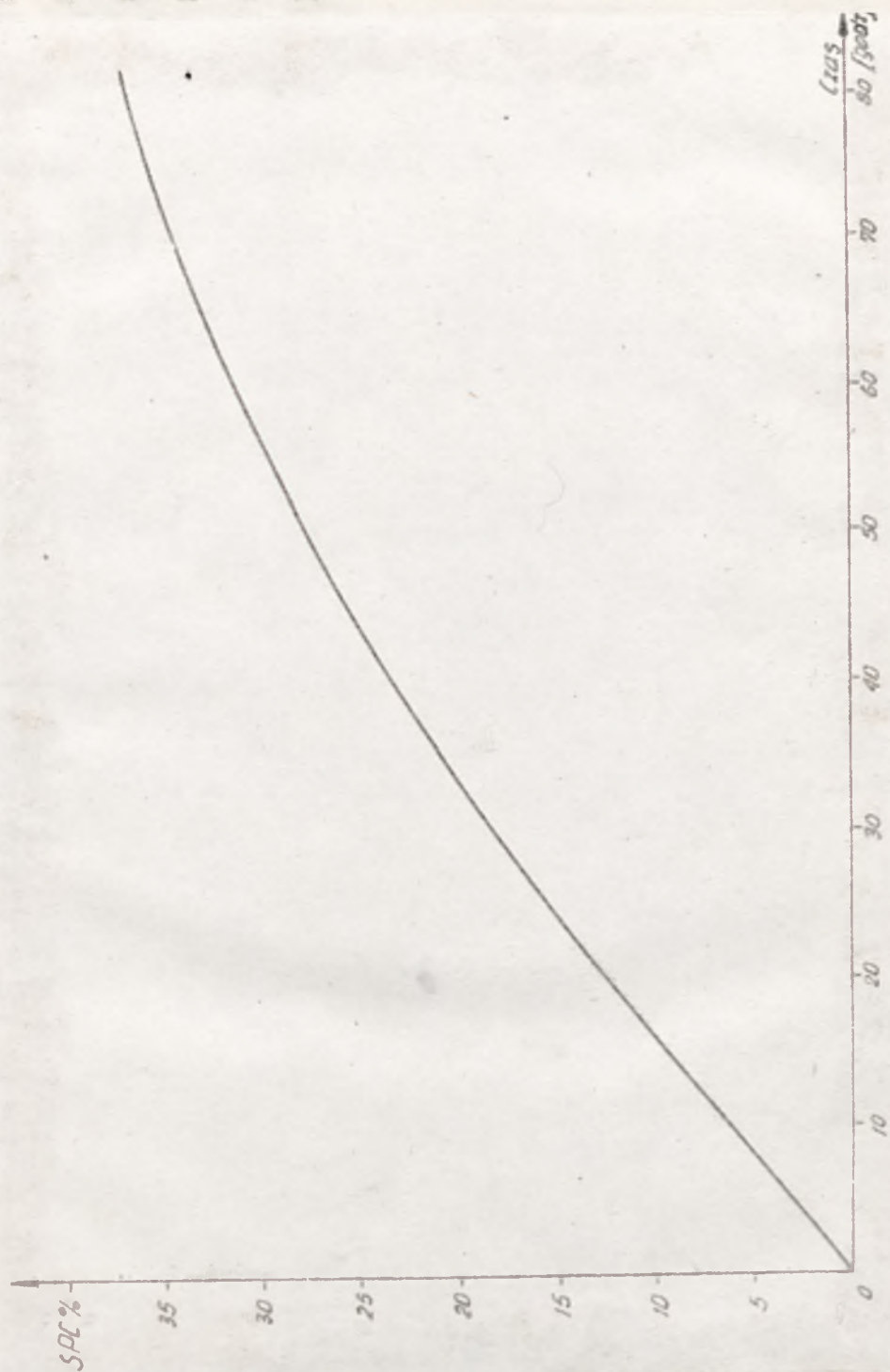
substancji powierzchniowo-

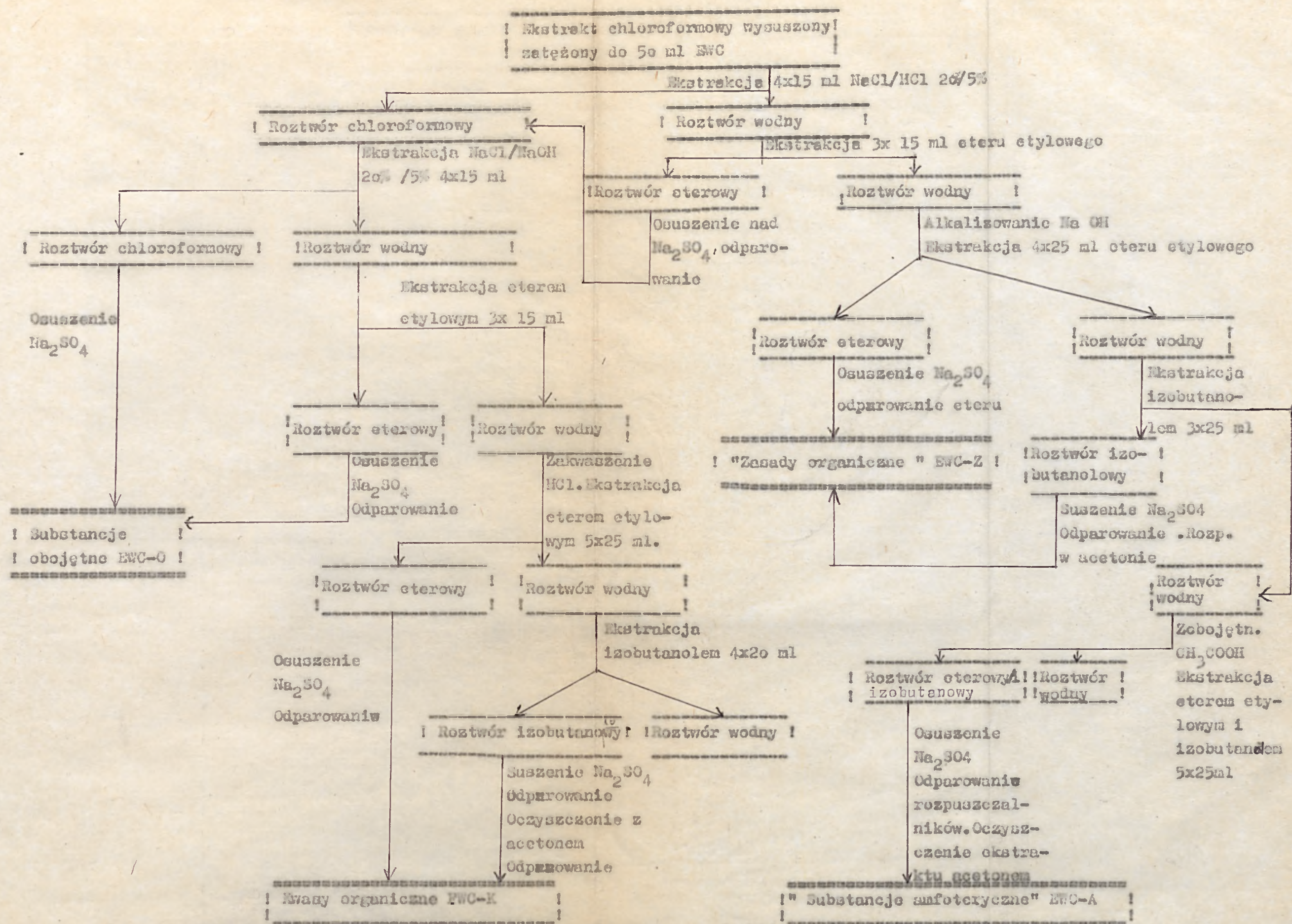
czynnych z węgla aktywnego

Carbopol 245 a

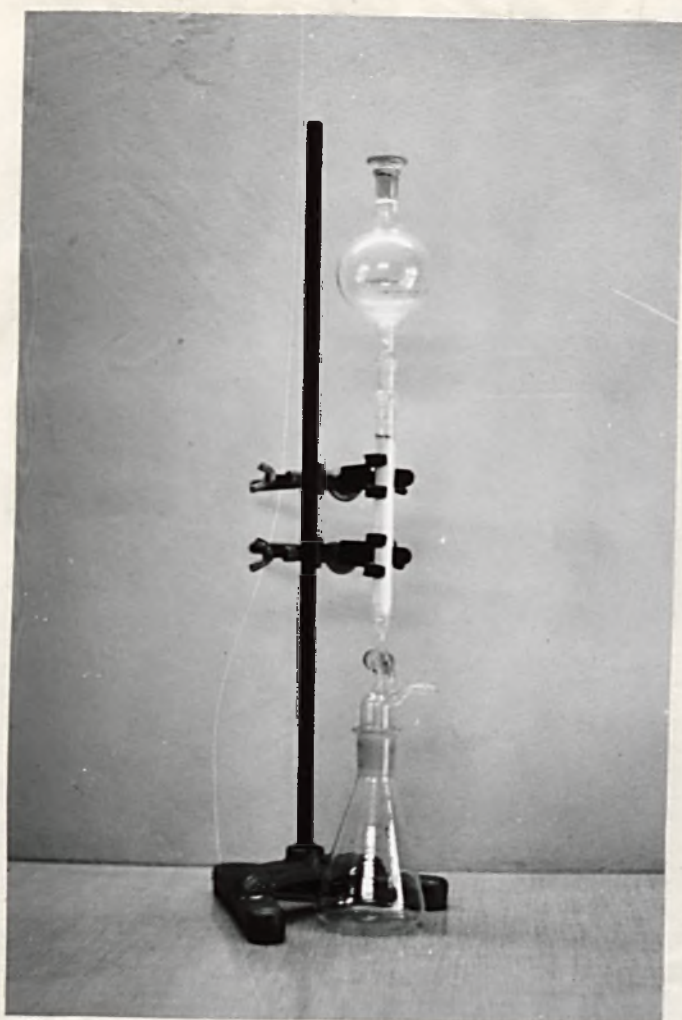
czasem ekstrakcji alkoholem

etylowym.

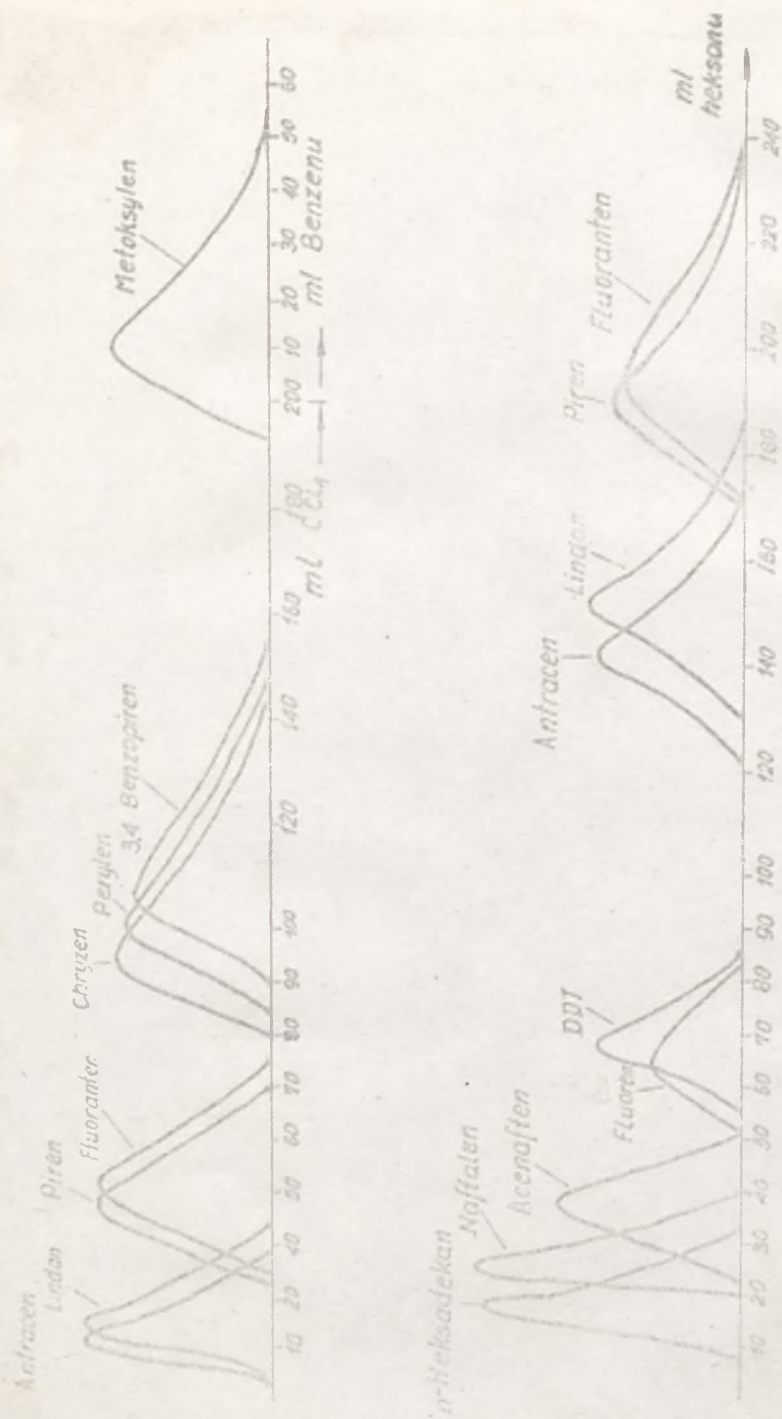




Rys. 24 Schemat rozdzielania ekstraktu węglowo-chloroformowego na frakcje za pomocą ekstrakcji przy różnym pH.



Rys.25. Kolumna chromatograficzna stosowana w badaniach



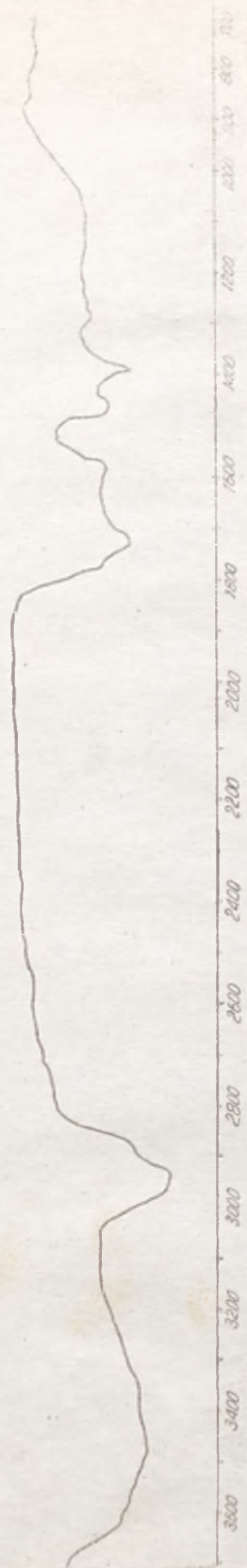
Rys. 26 Rozdział chromatograficzny badanych substancji na kolumnie z Al_2O_3 S WG. Brockmann
 a/ elucja heksanem
 b/ elucja CCl_4 i benzenem p 100 ml heksanu.

Rys. 27 Rozdział chromatograficzny badanych substancji na kolumnie z Al_2O_3 I stop. efektywności

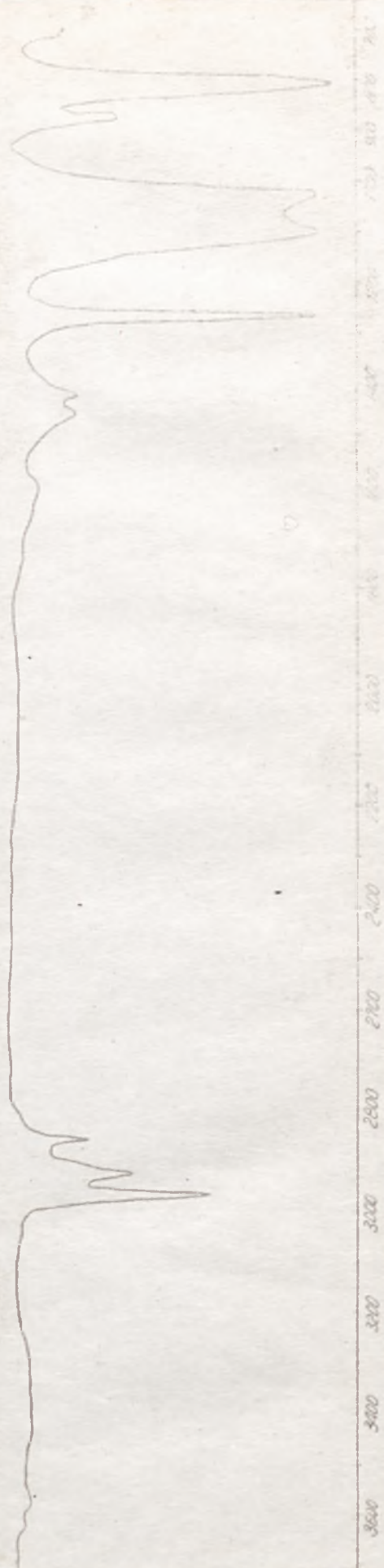
Rys. 28. Widma w podczerwieni frakcji wchodzących w skład frakcji związków obojętnych, ekstraktu węglowo--chloroformowego z wody wiślanej.

75

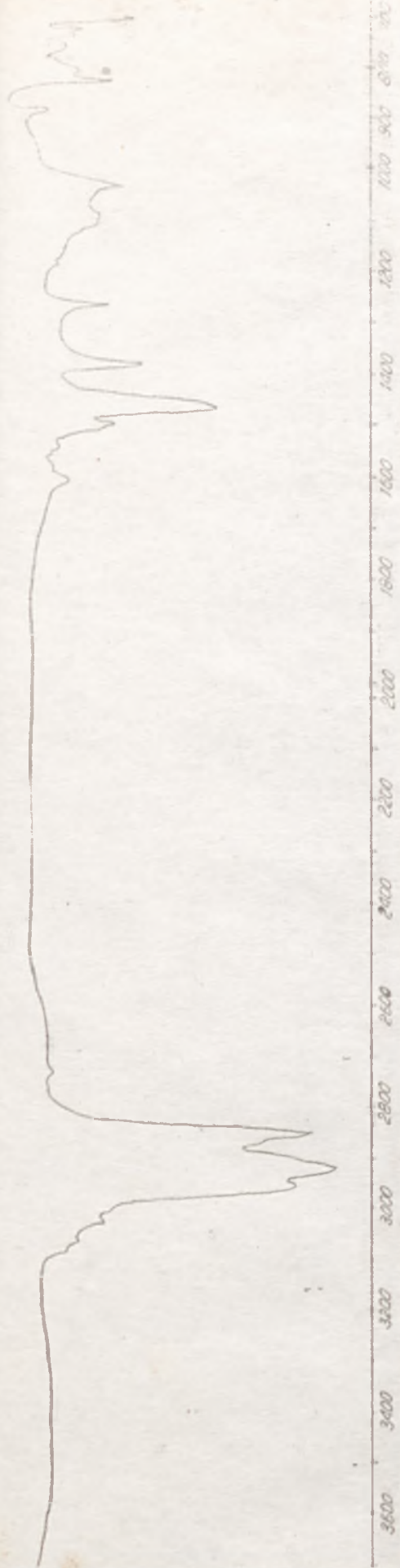
0-243



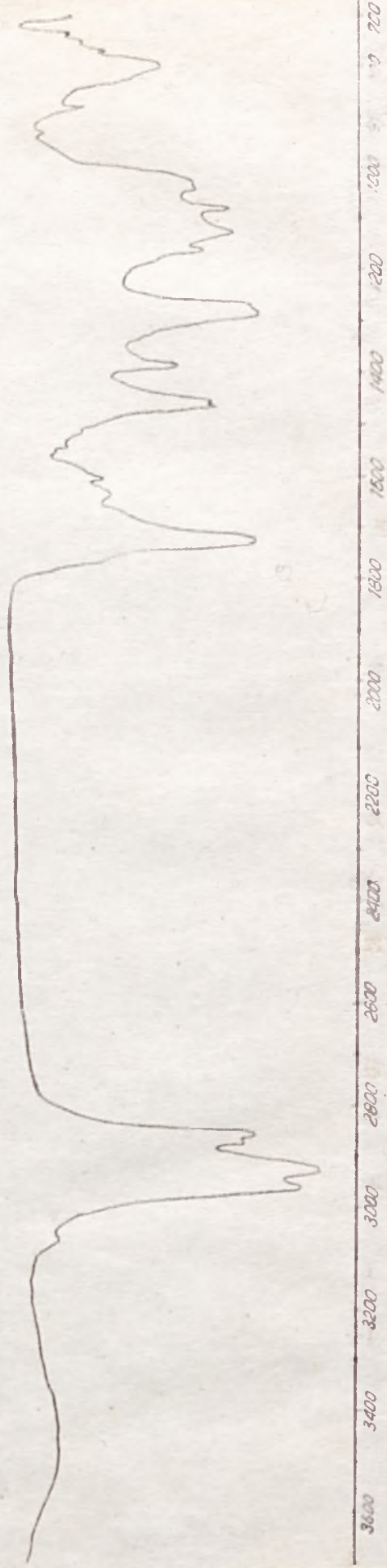
0-243



OH



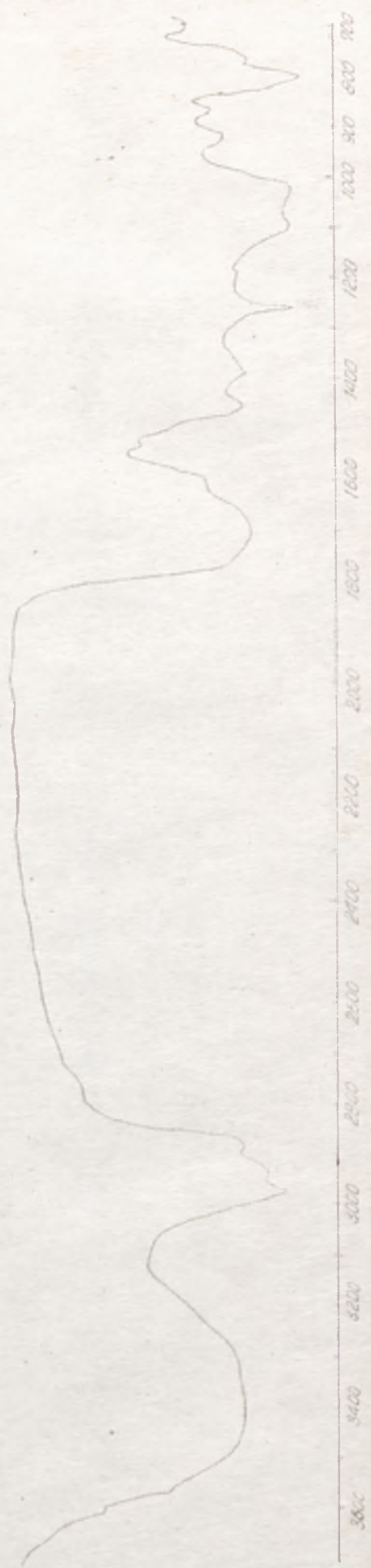
O-C=O



OB-2



49
O-C



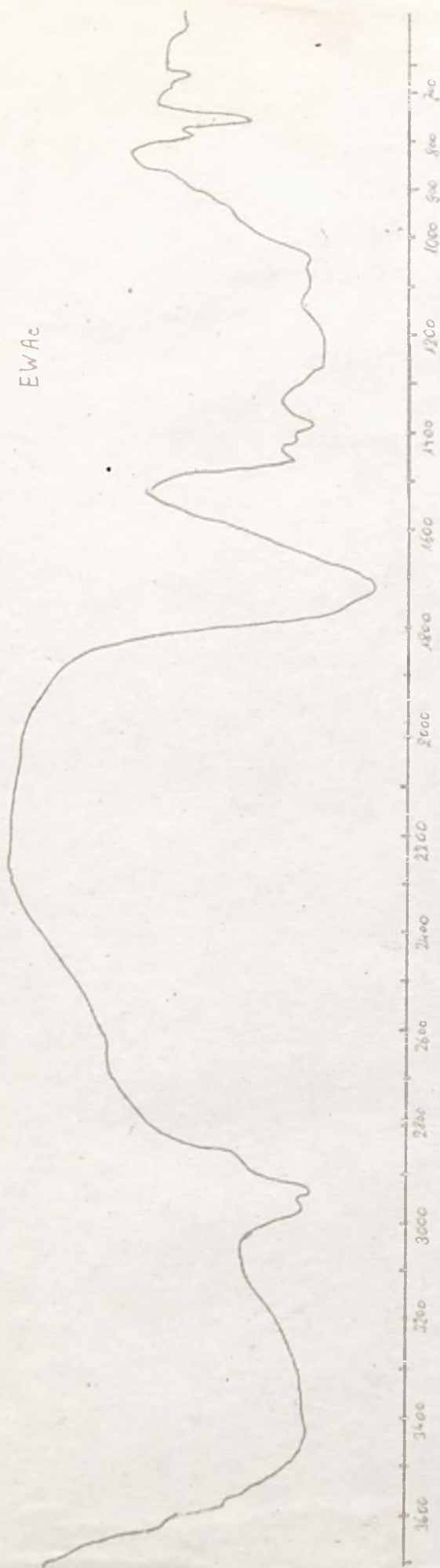
EWC-K



Rys. 29. Widmo w podczerwieni frakcji EWC-K, substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej.

/Wodociąg Preski/ - technika KBr.

EWAc



Rys. 30. Widmo w podczernieniu ekstraktu węglowo-acetowego /EWAc/ substancji organicznych z wody wiślanej - technika KBr.

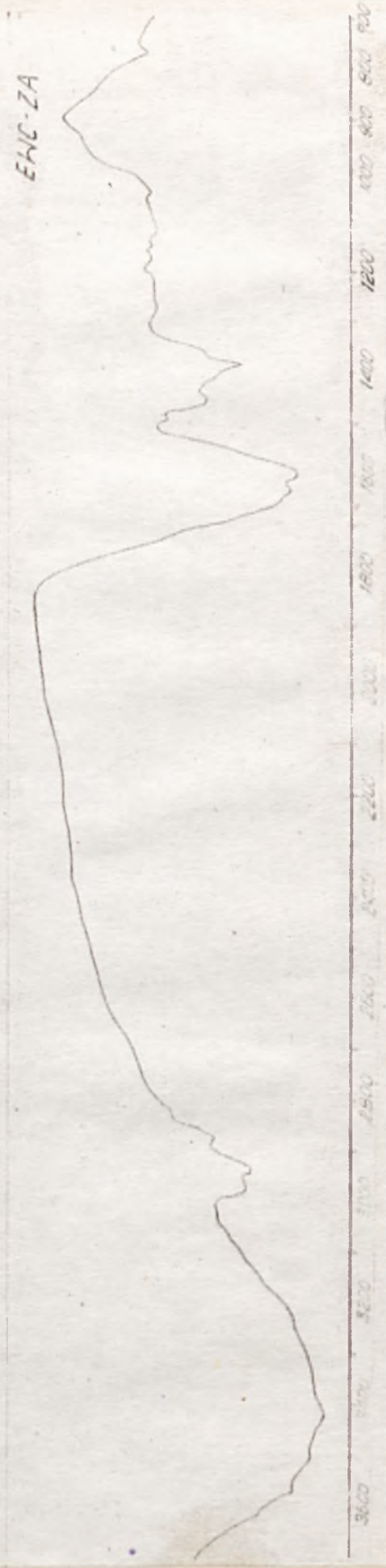
FHA



Rys. 31. Widmo w podczerwieni ekstraktu węglowo-alkoholowego /FHA/ substancji organicznych z wody wiślanej - technika KBr.

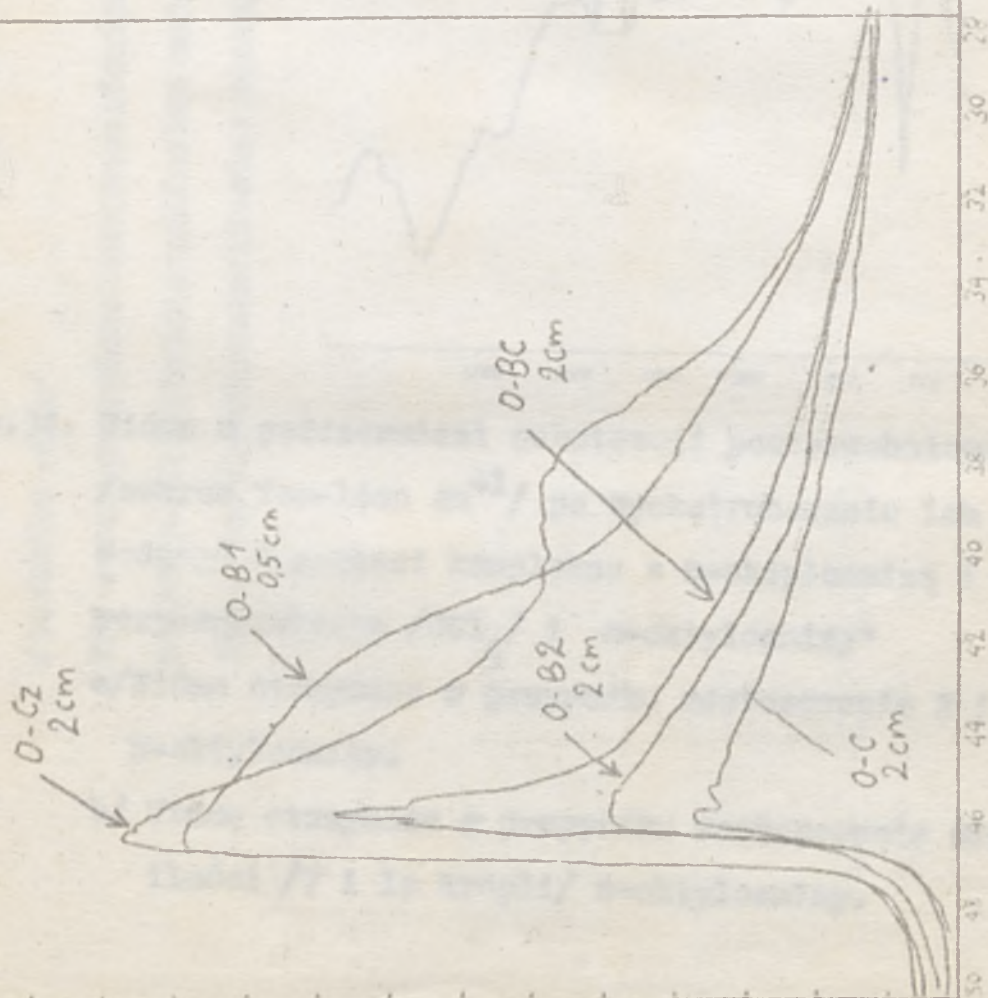
Rys. 32. Widma w podczernieniu i frakcji wchodzących w skład "zasad organicznych"
ekstraktu węglowo-chloroformowego



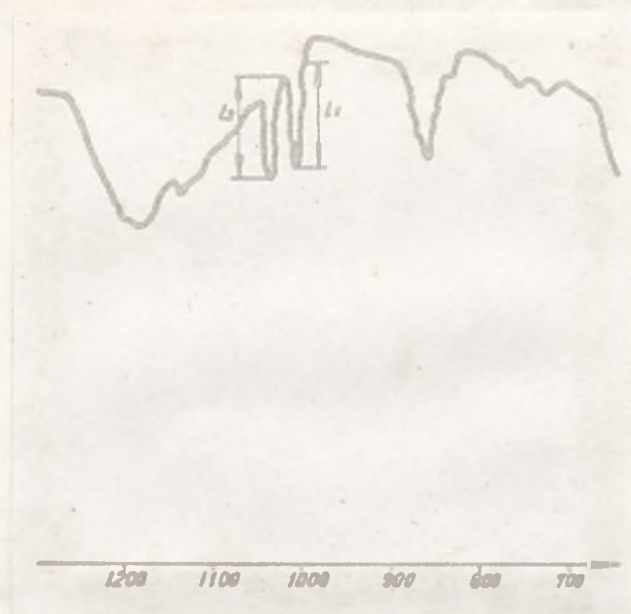


Rys. 33

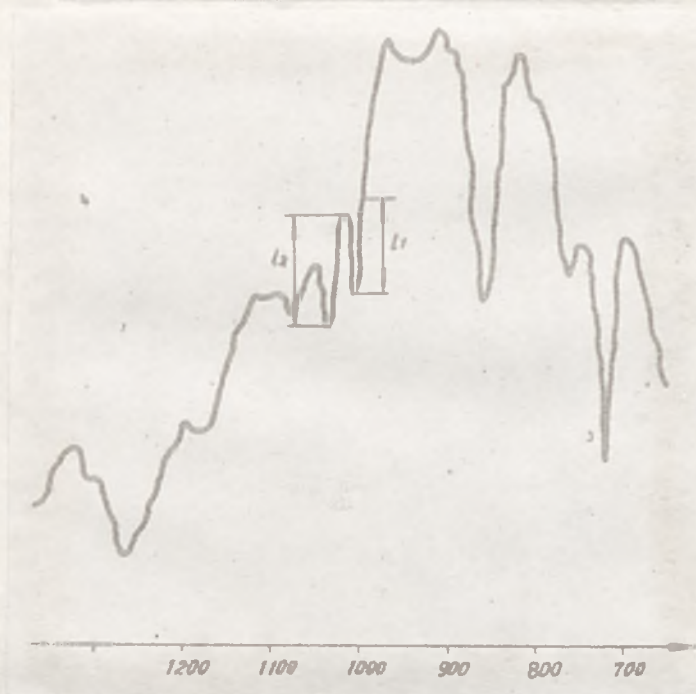
Widma w nadfiolecie i w części
widzialnej frakcji wchodzących
w skład "związków obojętnych"
substancji organicznych wyodrębnio-
nych z wody wiślanej /Wodociąg
Praski/.



$\times 1000 \text{ cm}^{-1}$



a



b

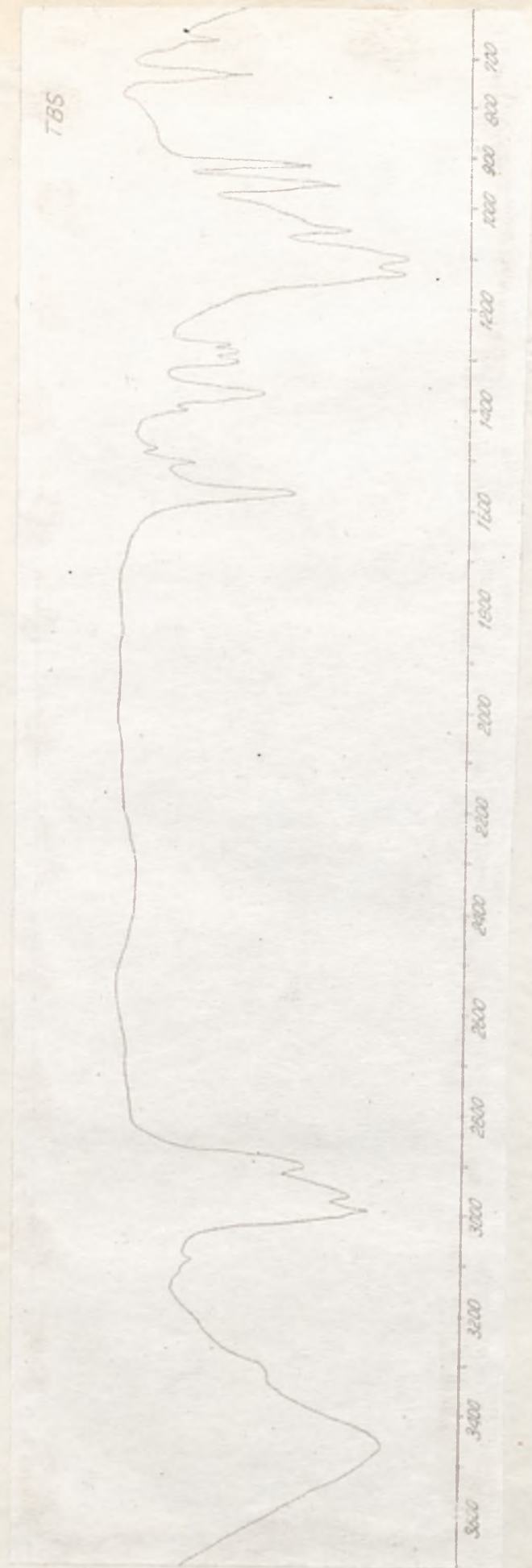
Rys. 34. Widmo w podczerwieni substancji powierzchniowo-czynnych /zakres $700-1400 \text{ cm}^{-1}$ / po wyekstrahowaniu ich z roztworu wodnego w postaci kompleksu z n-oktyloaminą i odparowaniu rozpuszczalnika CCl_4 i n-oktyloaminy.
 a/ Widmo otrzymane w przypadku zastosowania 2 i 4 kropli n-oktyloaminy.
 b/ Widmo otrzymane w przypadku zastosowania większej ilości /7 i 10 kropli/ n-oktyloaminy.

Rys. 34c. Widma w podczerwieni badanych enionoaktywnych substancji powierzchniowo-czynnych
/technika -KBr/

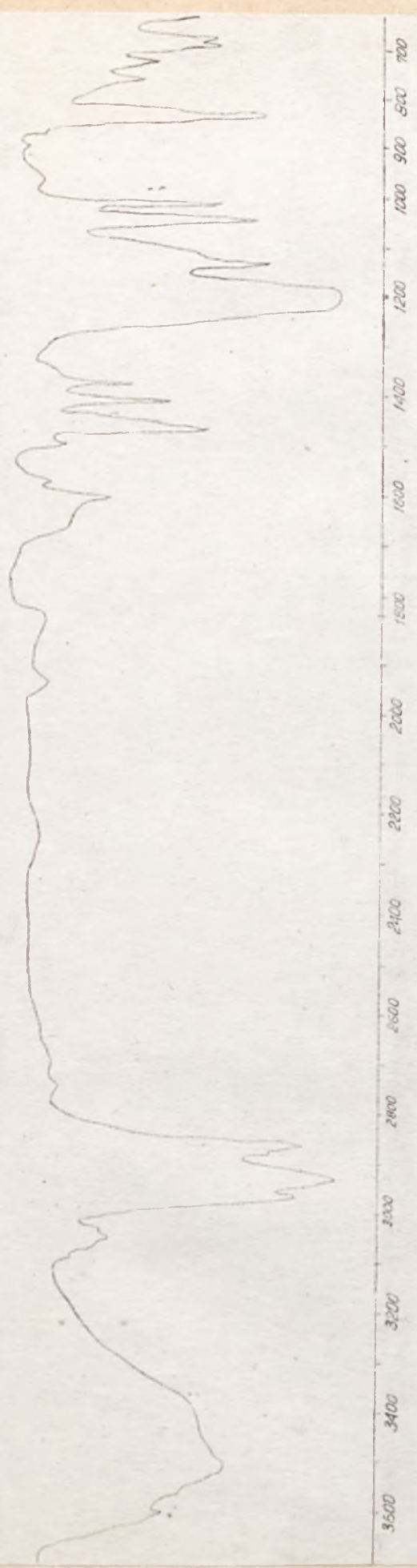
TBS - tetrpropylenbenzenosulfonien sodowy

n-ABS n-alkilobenzenosulfonien sodowy

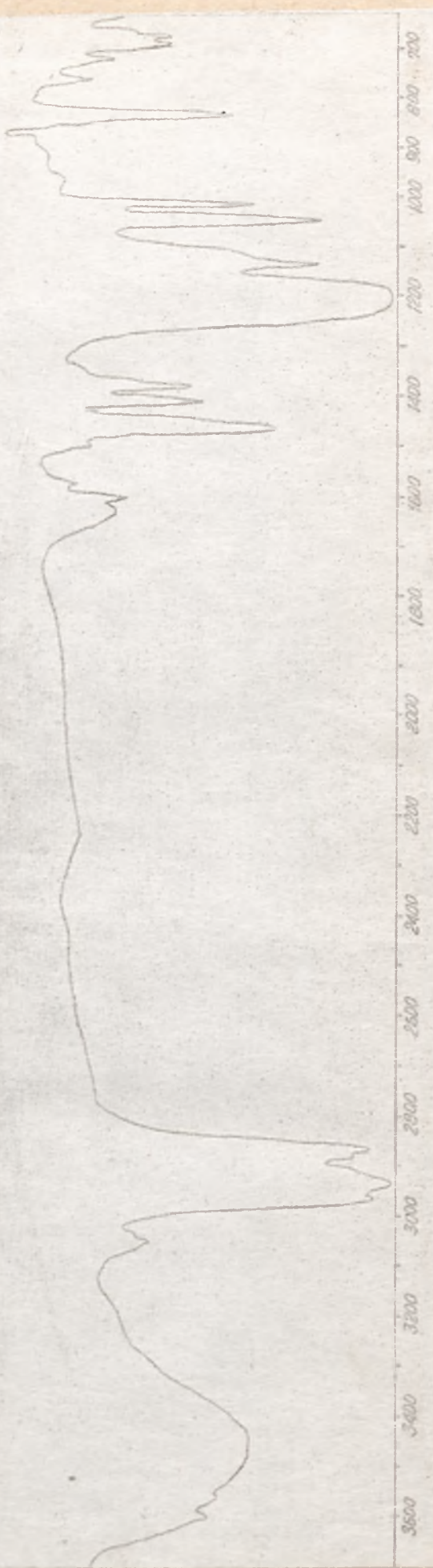
KBS - kerylobenzenosulfonien sodowy

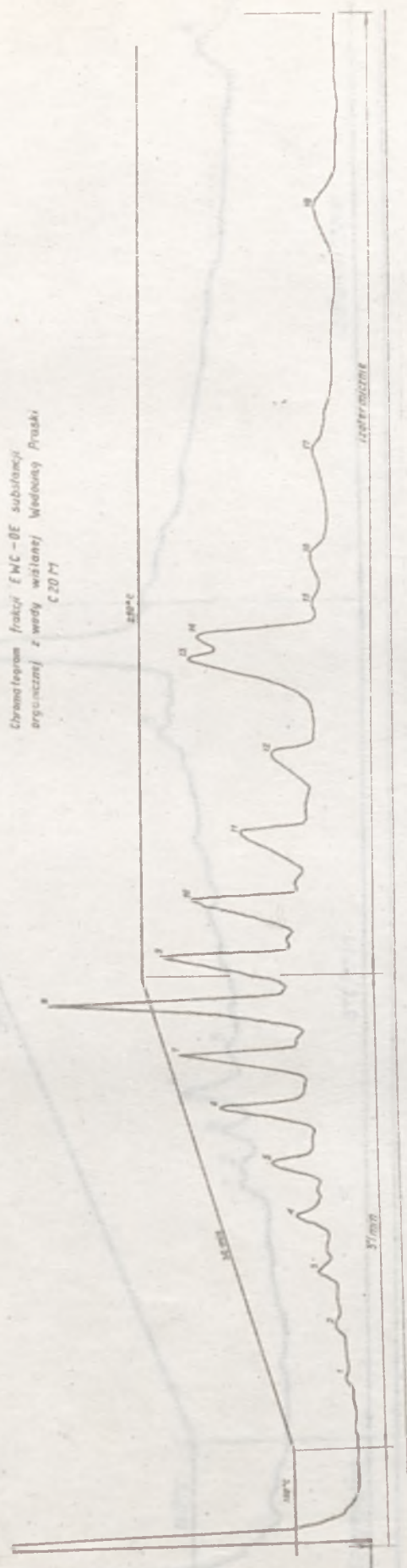


n-ABS

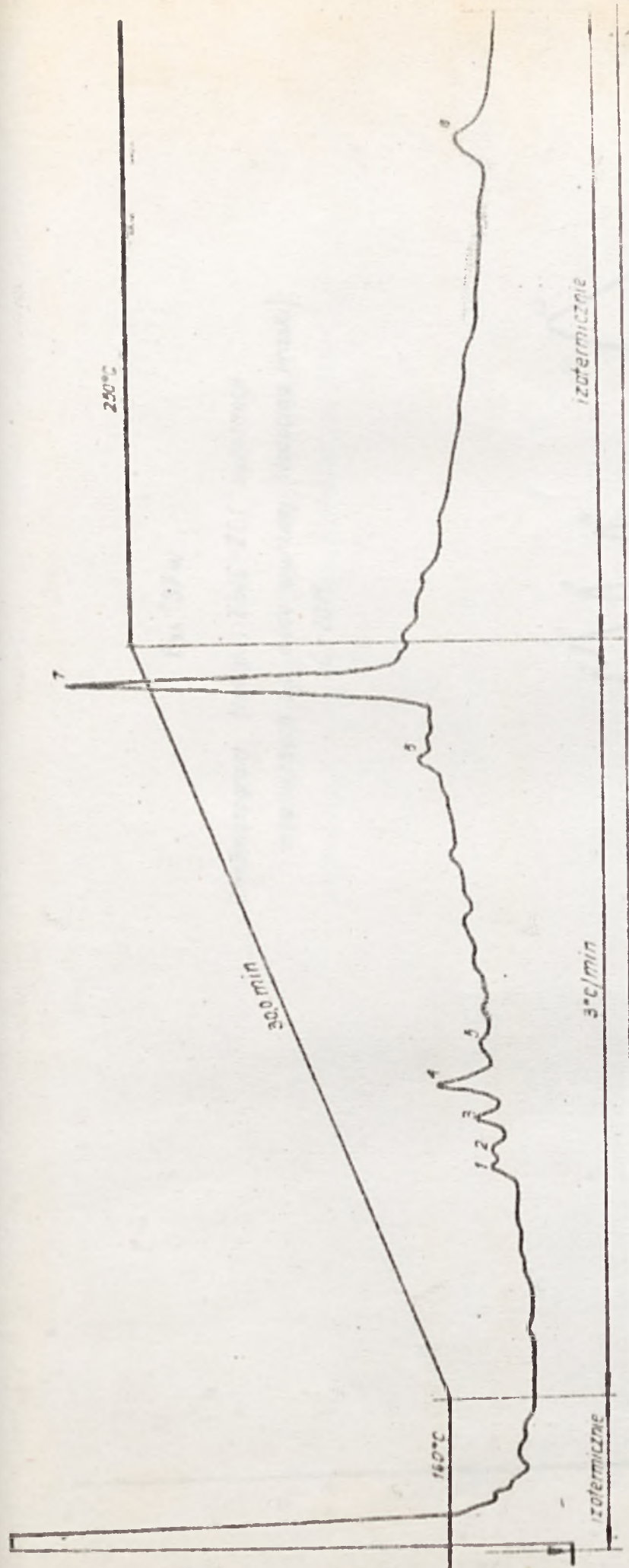


KES





Rys. 35
 Chromatogram frakcji EWC-OE substancji organicznych z wody wiślanej /Wodociąg Praski/
 faza stacjonarna -- C20M



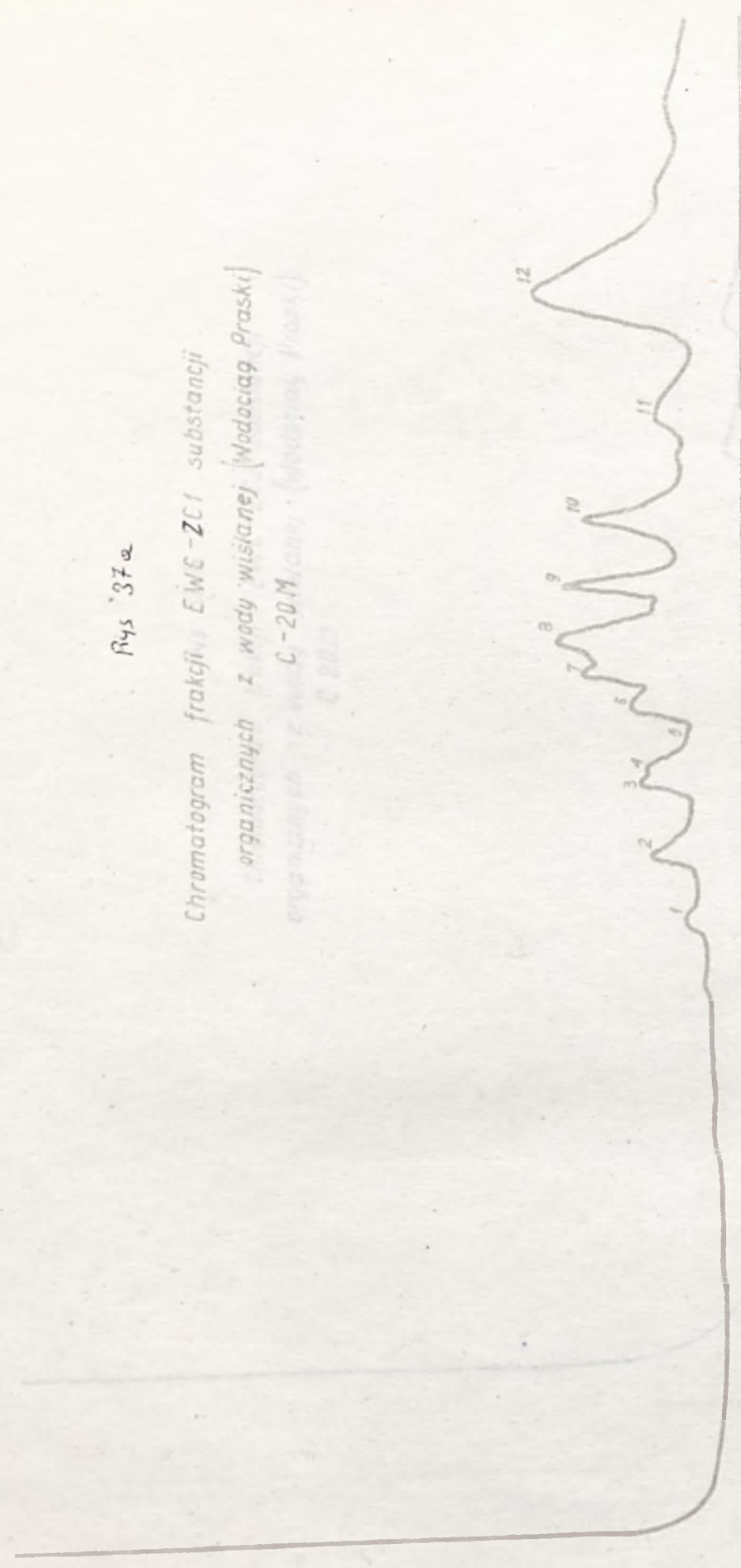
Rys. 36

Chromatogram gazowy frakcji EMC-OC substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej

faza stacjonarna C20M

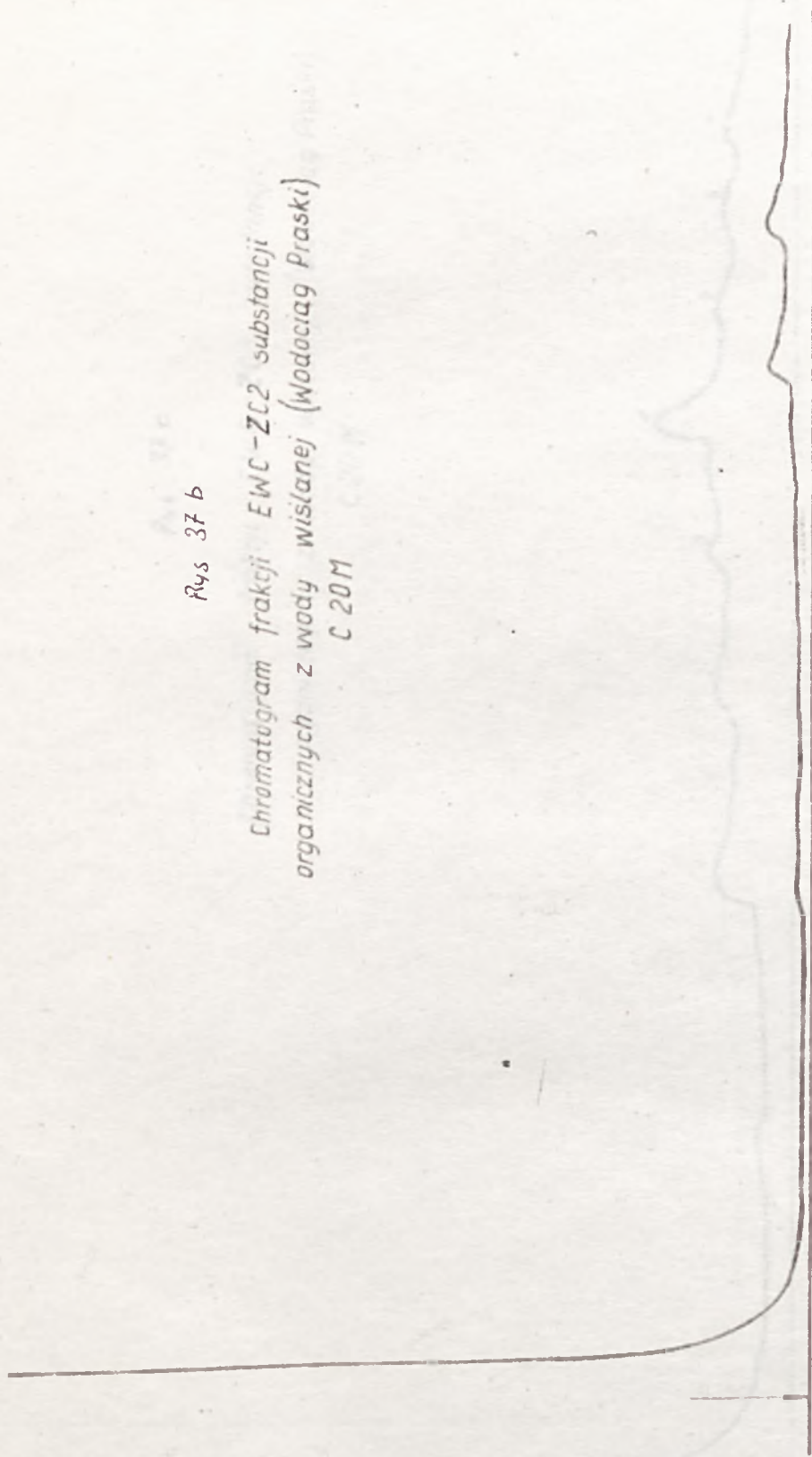
Rys 37a

Chromatogram frakcji EWC-ZCI substancji
organicznych z wody wiślanej (Wodociąg Praski)
C-20 M, olej (Wodociąg Praski)



Rys 37 b

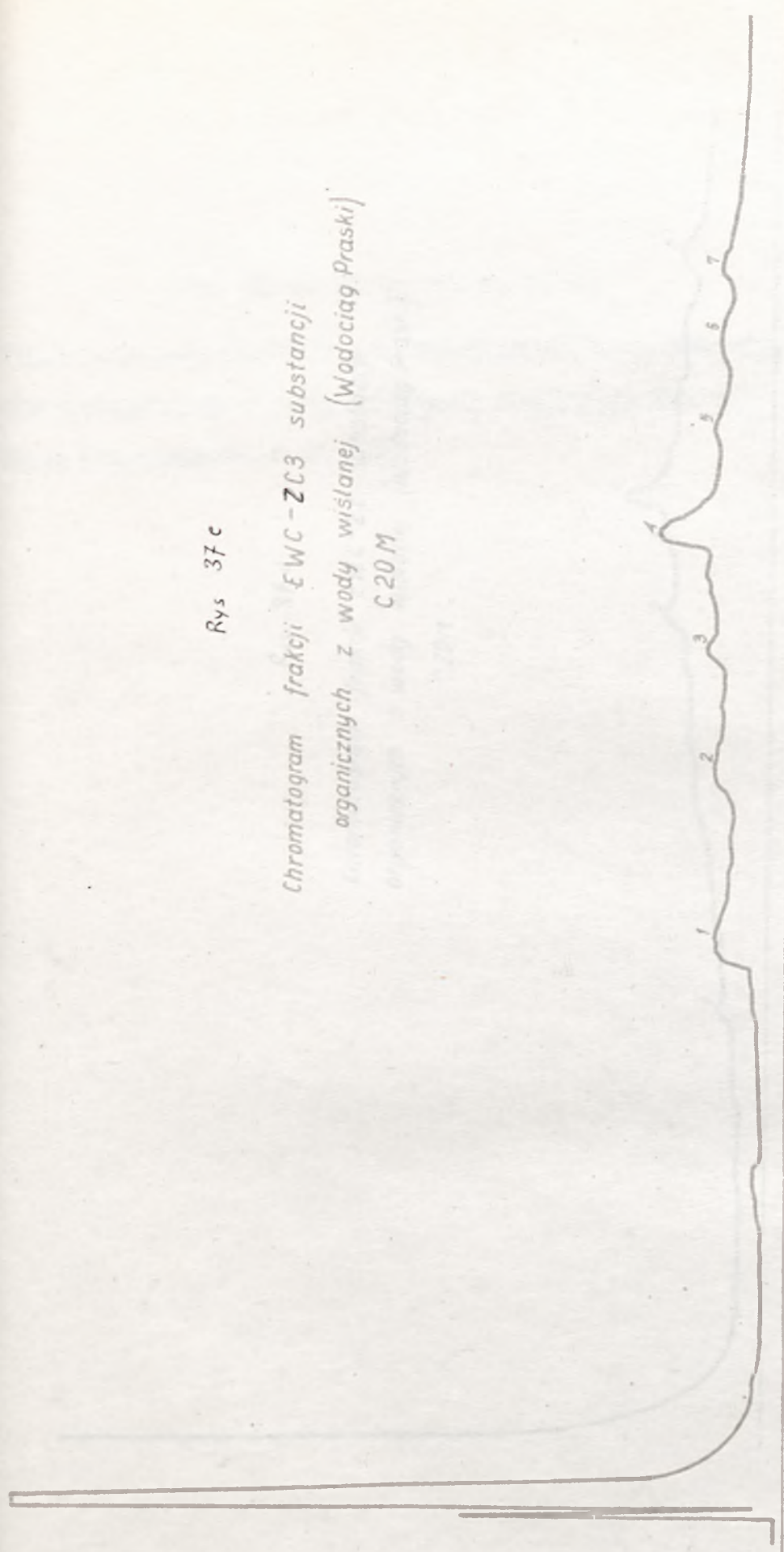
Chromatogram frakcji EWC-ZC2 substancji
organicznych z wody wislanej (Wodociąg Praski)
C 20 M



Rys 37c

Chromatogram frakcji EWC-ZC3 substancji
organicznych z wody wiślanej (Włodocia Praski)

C20 M



Rys. 37 d

Chromatogram frakcji EWC-ZE substancji
organicznych z wody wiślanej (Wodociąg Praski)

C20M

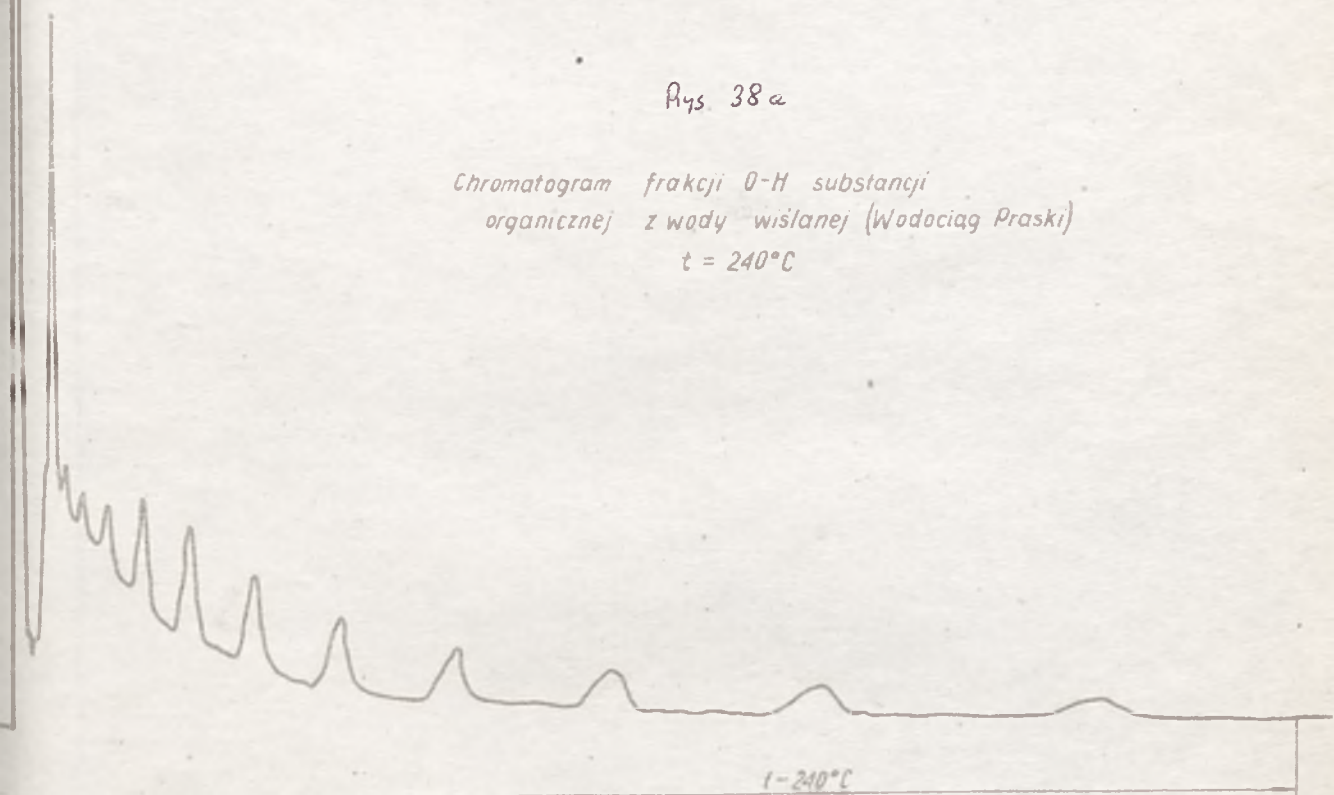


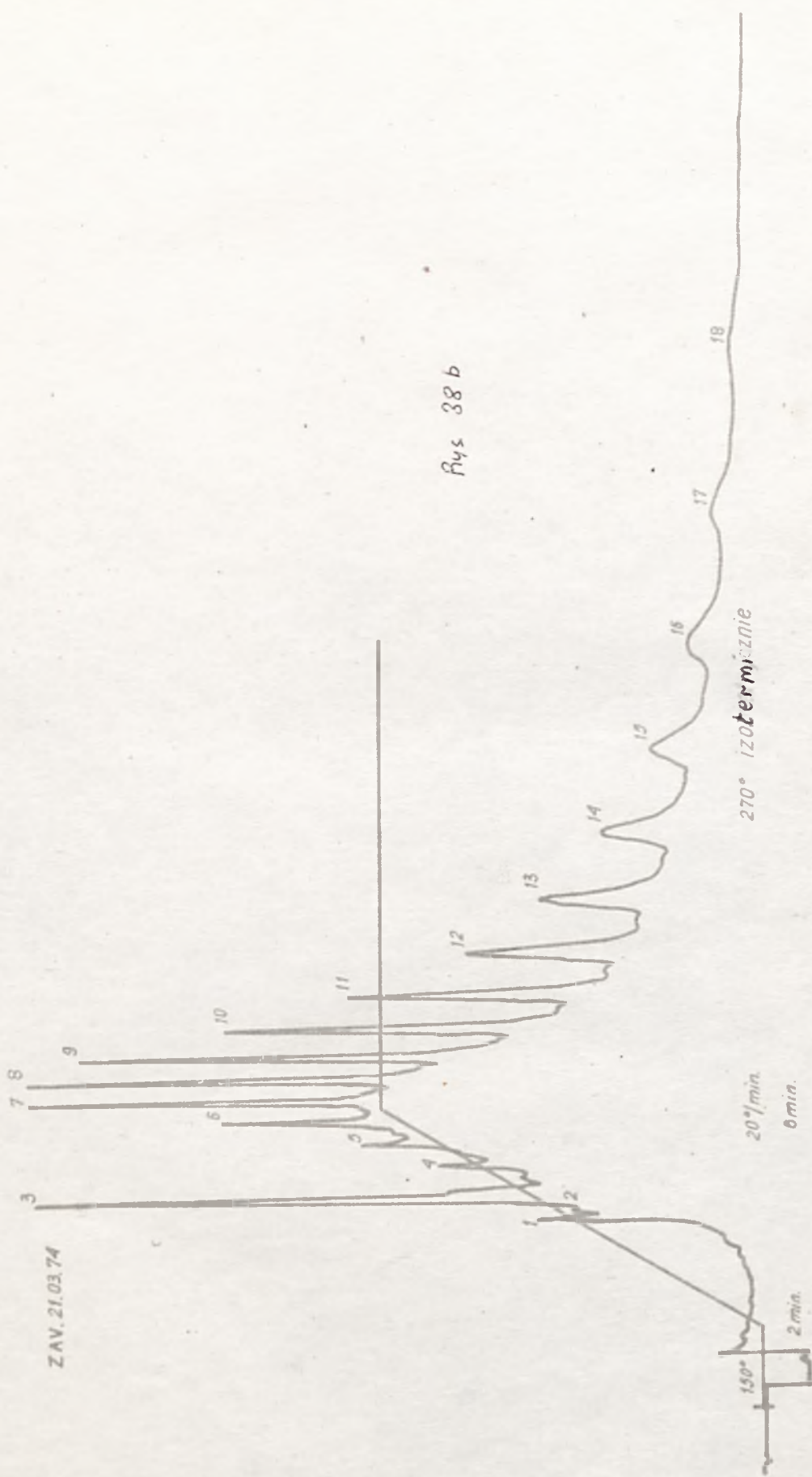
Rys. 38 a, 38 b, 38 c, 38 d,

Chromatografy frakcji O-H substancji organicznych
wyodrębnionych z wody wiślanej /Wodociąg Praski/
faza stacjonarna - SE 30.

Rys. 38a

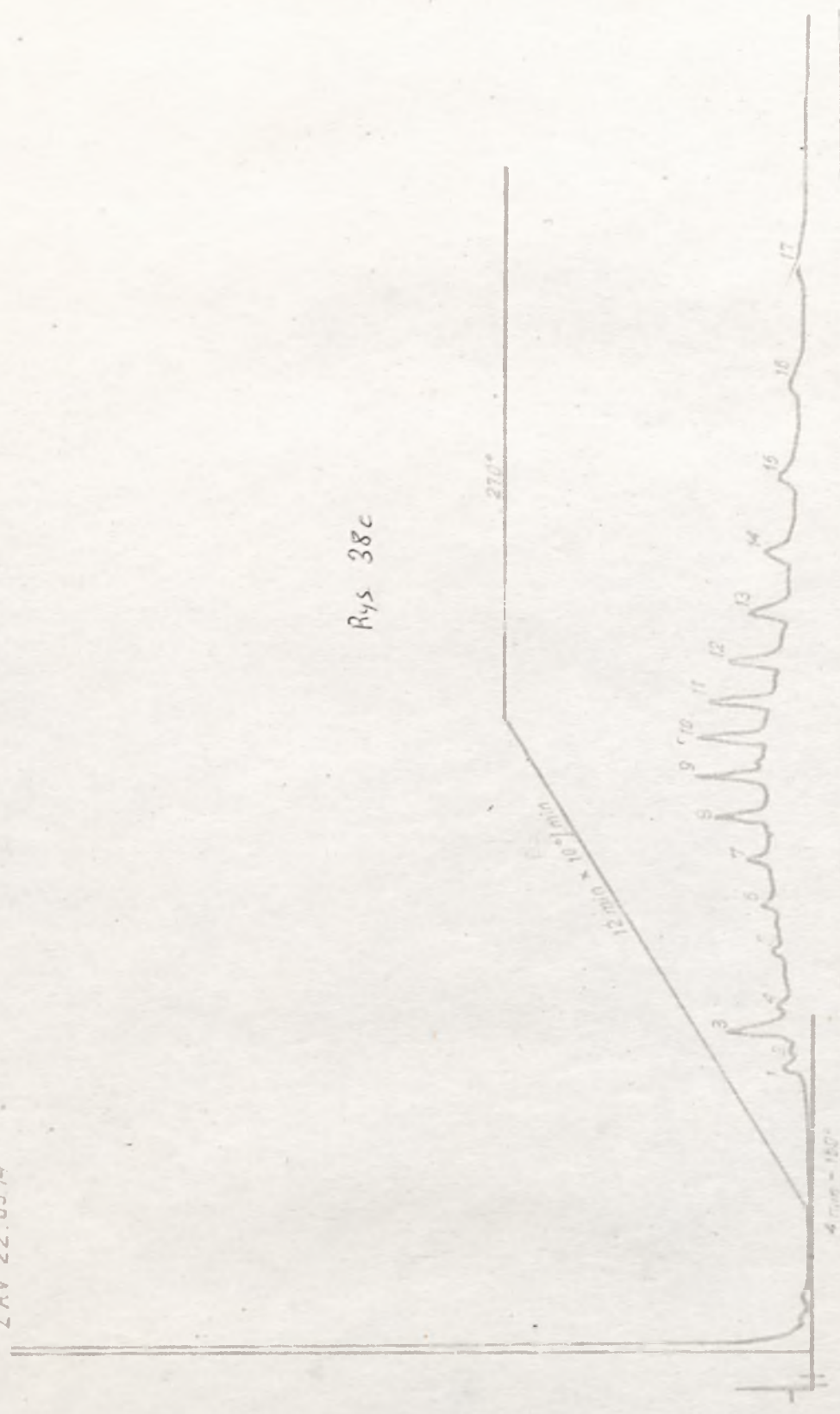
Chromatogram frakcji O-H substancji
organicznej z wody wiślanej (Wodociąg Praski)
 $t = 240^{\circ}\text{C}$



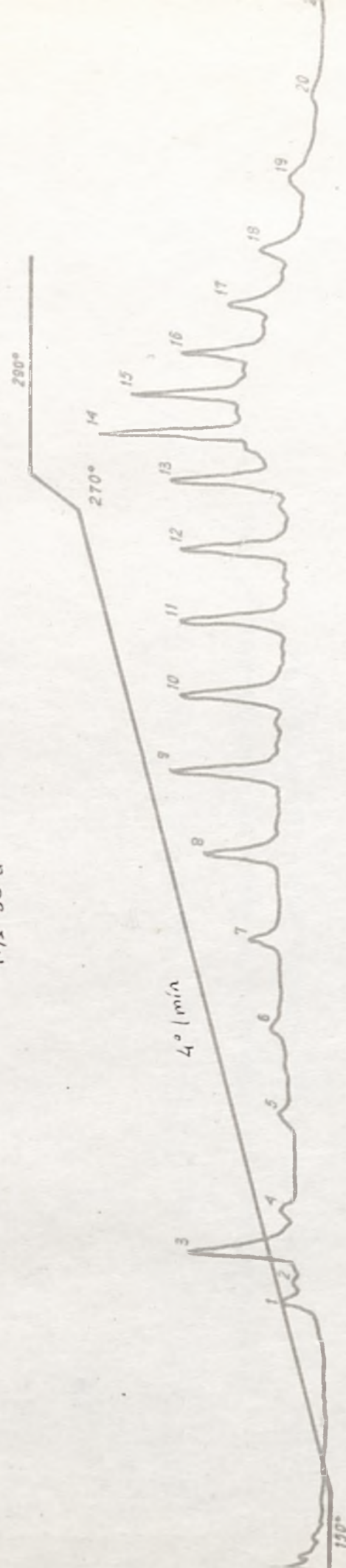


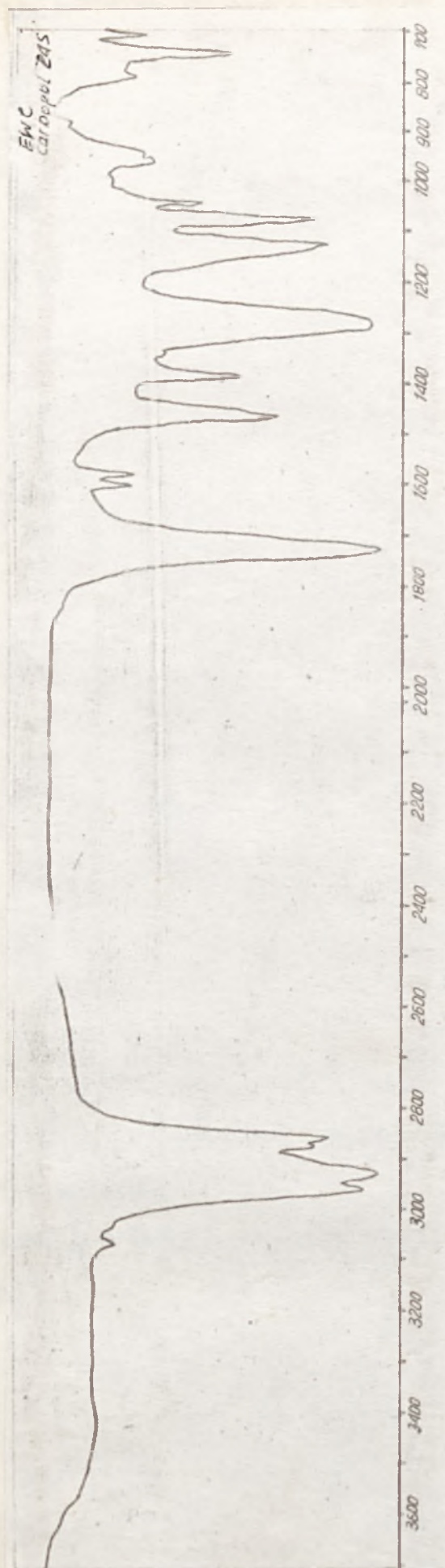
ZAV 22.03.74

Rys 38c

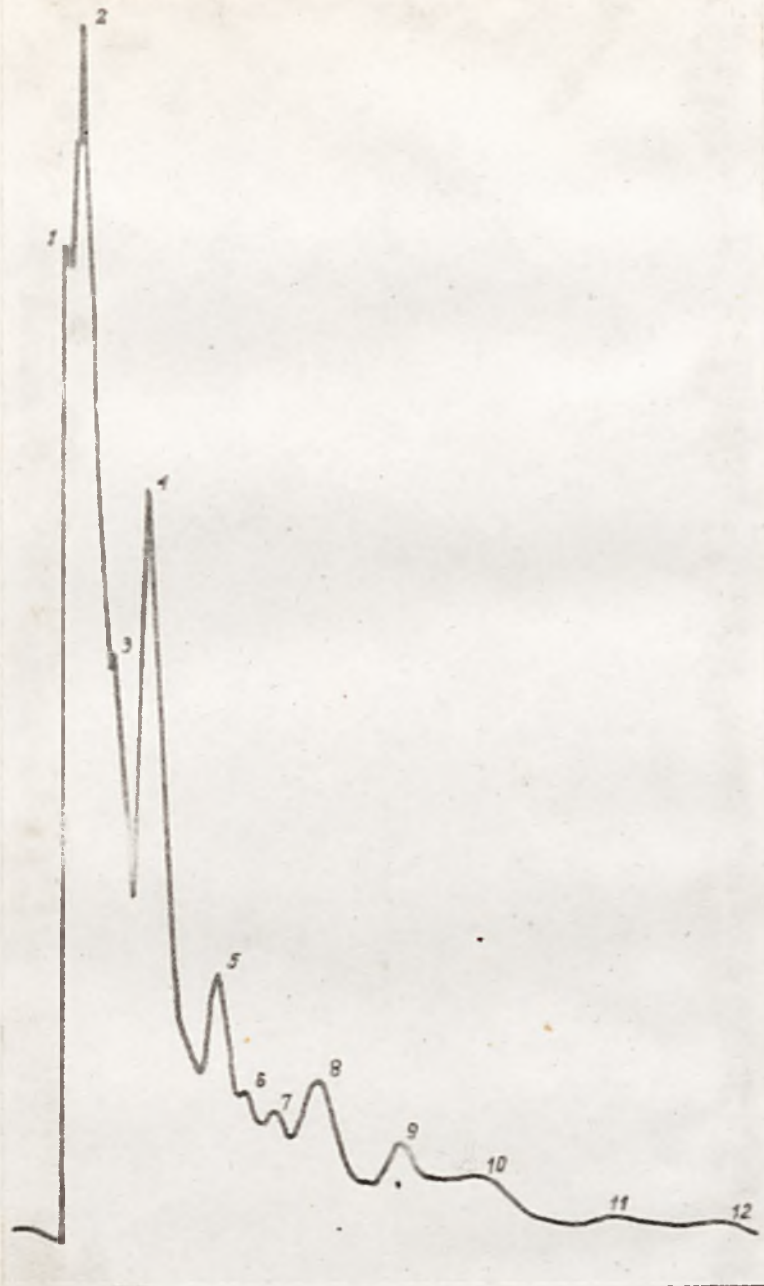


Rys 38 d

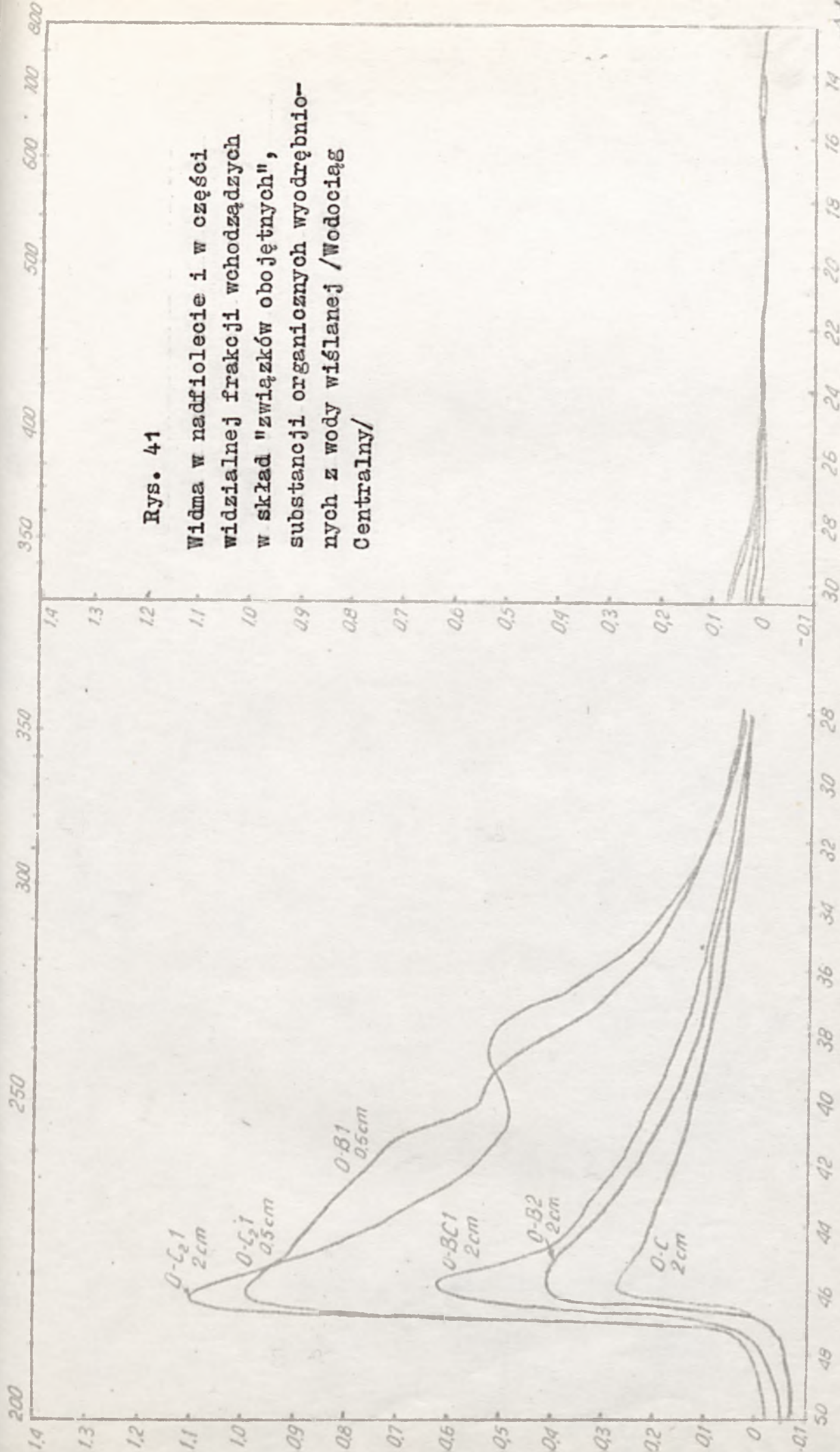




Rys. 39. Widmo w podświetleni ekstraktu węglowo-chloroformowego /ENC/ z surowego
węgla aktywnego Carbopol 24S - technika KBr.



Rys.40. Chromatogram ciekowy frakcji O-Cz substancji organicznych
w wody wiślanej /Wodociąg Centralny/
faza stacjonarna - ODS
faza ruchoma - woda - metanol 60:40
 $t = 50^{\circ}\text{C}$

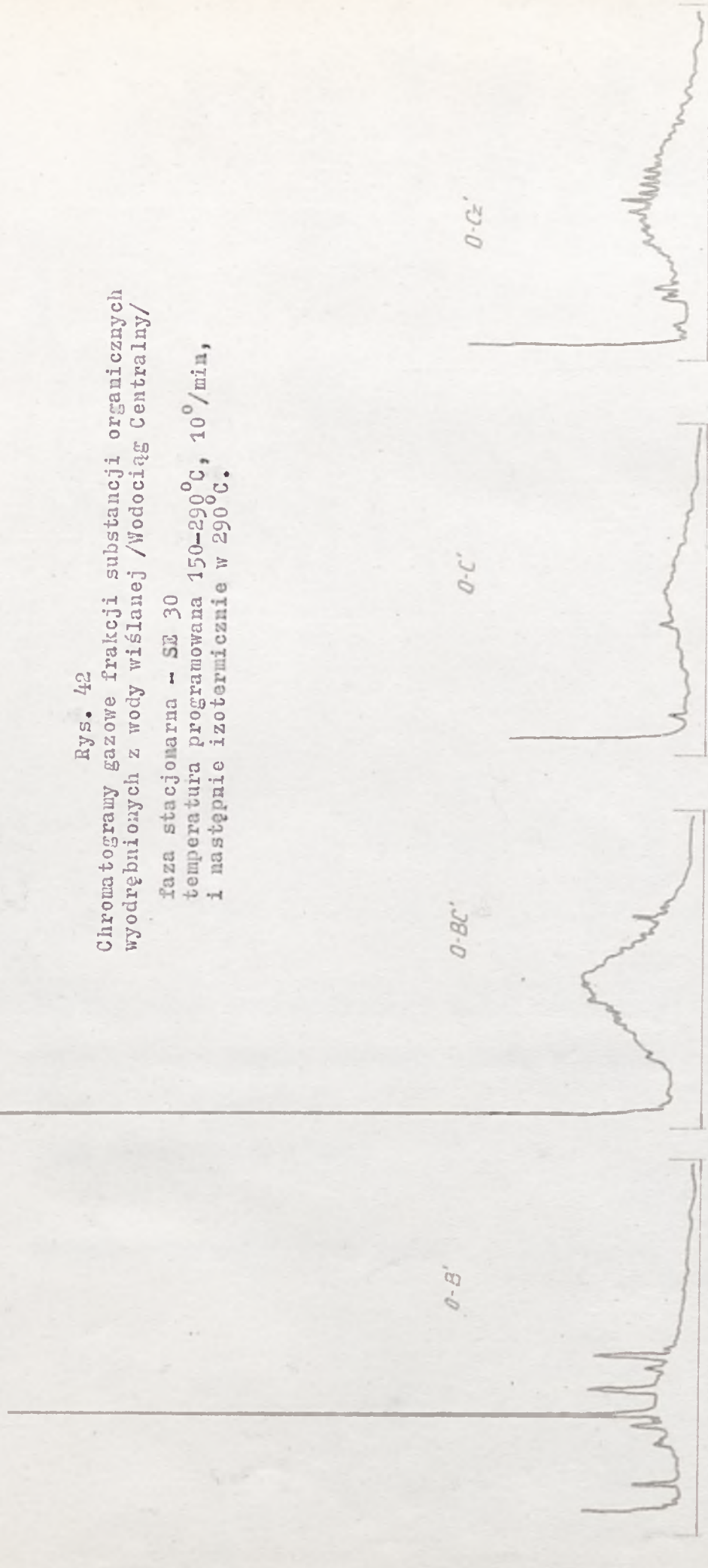


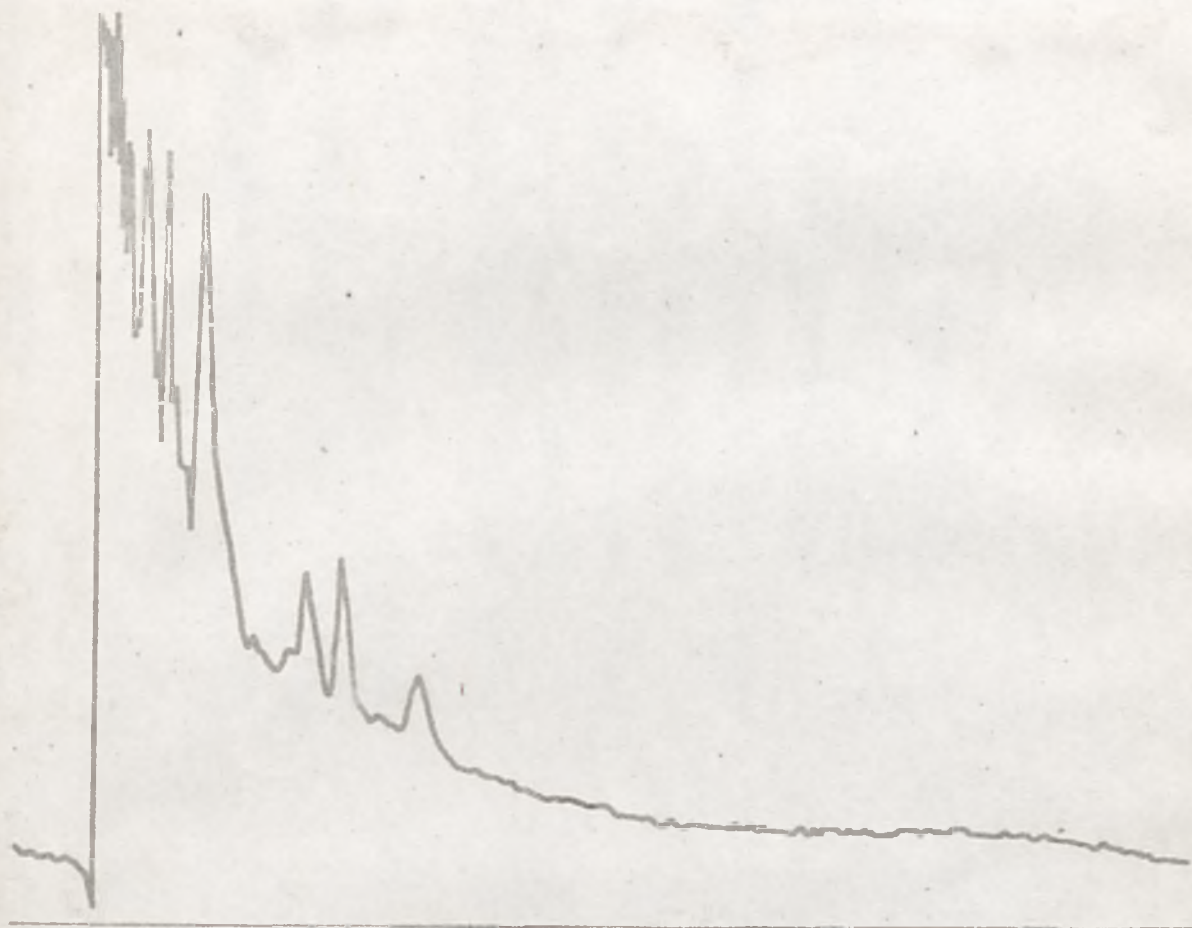
Rys. 42

Chromatogramy gazowe frakcji substancji organicznych
wyodrębnionych z wody wiślanej /Wodociąg Centralny/

faza stacjonarna - SE 30

temperatura programowana 150-290°C, 10°/min,
i następnie izotermicznie w 290°C.





Rys.43. Chromatogram gazowy frakcji O-Cz, substancji
organicznych wyodrębnionych z wody wiślanej
/Wodociąg Centralny/
faza stacjonarna -SE-30
 $t = 240^{\circ}\text{C}$
detektor wychwytu elektronów

Rys. 44

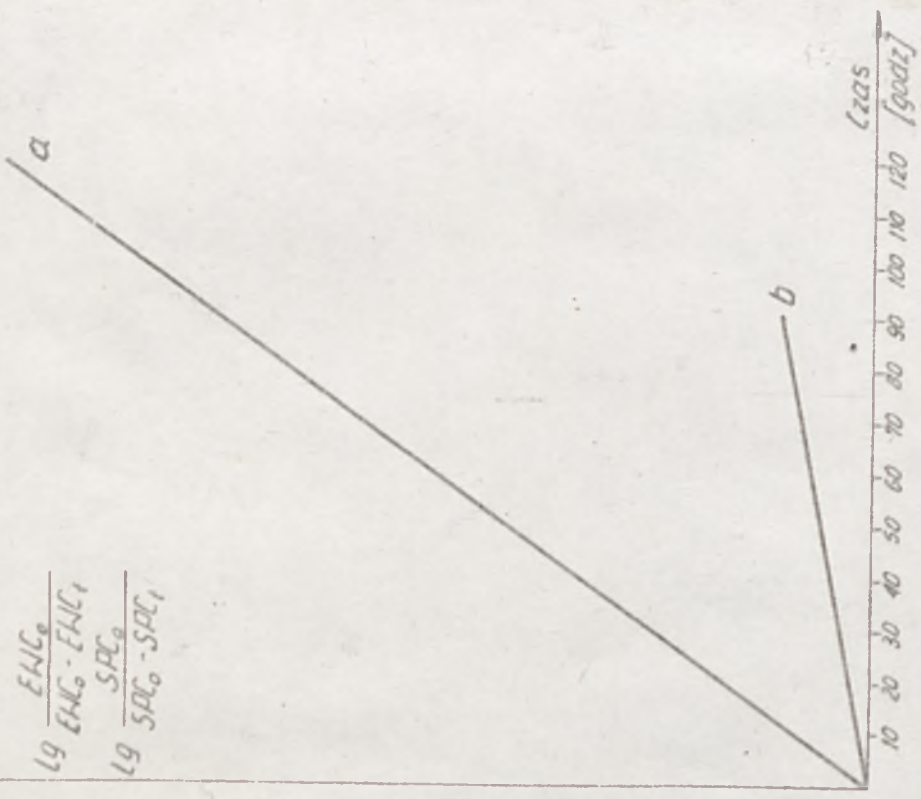
Zależność pomiędzy $\lg \frac{ENC_0}{ENC_0 - ENC_t}$ /krzywa a/ oraz $\lg \frac{SPC_0}{SPC_0 - SPC_t}$ /krzywa b/ a czasem ekstrakcji węgla aktywnego Carbol 2AS chloroformem

ENC_0 - ekstrakt węglowo-chloroformowy otrzymany po czasie ekstrakcji 120 godz.

ENC_t - ekstrakt węglowo-chloroformowy otrzymany po czasie ekstrakcji t.

SPC_0 - ilość substancji powierzchniowo czynnych zadsorbowana na węglu

SPC_t - ilość substancji powierzchniowo czynnych wyekstrahowana w czasie t.



T A B E L E od nr 1 do nr 22

Tabela 1

Szereg eluotropowy najczęściej stosowanych rozpuszczalników

Rozpuszczalnik	Stała dielektryczna
Heksan, pentan	1,9
Cykloheksan	2,0
Czterochlorek węgla	2,2
Benzen	2,3
Chloroform	5,1
Eter etylowy	4,3
Octan etylu	6,2
Birydyna	12,5
n-Butanol	18
Aceton	21
n-Propanol	20
Etenol	25
Metanol	32
woda	80

Tabela 2

Wykaz najczęściej występujących pasm absorpcji w widmach w podczerwieni związków organicznych.

Zakres występowania absorpcji	Rodzaj drgań
300-2840 cm^{-1}	Drgania walencyjne C-H w alkanach
3100-3000 cm^{-1}	Drgania walencyjne C-H w alkanach i związkach aromatycznych
ok. 1385 cm^{-1} i 1465 cm^{-1}	Drgania deformacyjne C-H w alkanach
1600-1660 cm^{-1}	Drgania walencyjne C=C w olefinach
1600-1580 cm^{-1} oraz 1500-1400 cm^{-1}	Drgania walencyjne C=C w pierścieniach aromatycznych.
900-675 cm^{-1}	Niepłaskie drgania deformacyjne pierścienia aromatycznego
3600-3200 cm^{-1}	Drgania walencyjne grupy O-H.
1770-1710 cm^{-1}	Drgania walencyjne C=O w kwasach, estrach, aldehydach i ketonach.
1700-1650 cm^{-1}	Drgania walencyjne C=O w amidach i chinonach.
1150-1085 cm^{-1}	Drgania walencyjne C-O-C w eterach alifatycznych.
1275-1200 cm^{-1} i 1075-1020 cm^{-1}	Drgania walencyjne C-O-C w eterach aryloalkilowych
1320-1210 cm^{-1}	Drgania walencyjne C-O w kwasach karboksylowych

c.d. Tabeli 2

Zakres występowania adsorpcji	Rodzaj drgań
1210-1160 cm^{-1}	Drganie walencyjne grupy estrowej C-C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \end{smallmatrix}$
730-710 cm^{-1}	Drganie walencyjne C-C dla $-\text{C}/-\text{C}-$, gdzie $n = 4$
3500-3300 cm^{-1}	Drganie walencyjne N-H w aminach, amidach.
1660-1540	Drganie deformacyjne N-H w aminach, amidach.
1340-1020 cm^{-1}	Drganie walencyjne C-N

Ip	Pasma absorpcji	3200 cm ⁻¹ -CH ₃ -grupy karboksylowe, fenolowe, alkolowe	2700-3100 cm ⁻¹ wiązania C-H	1650-1740 cm ⁻¹ wiązania C=O estry, kwasy, aldehydy, ketony	1580-1660 cm ⁻¹ wiązania C=C węglowod. nienas. i aromatyczne	1400-1500 cm ⁻¹ podstawniki alifat. w pierścieniach aromatycznych	1385 cm ⁻¹ wiązania C-H	1000-1300 cm ⁻¹ estry, etery	750-900 cm ⁻¹ podstawniki alifat. w pierścieniach aromatycznych	710-730 cm ⁻¹ -C/H	Inne pasma Uwagi
1	Ekstrakt izobutanolowy suchej pozostałości z 50 l wody wiślanej	3400 śr.sż	2965, 2935a, 2875 śr.	1730 s.sż.	1620 sż.sż.		1385 śr. 1465 śr.	1260 śr.sż. 1185 śr.sż. 1075 sż.	780 sż. 885 sż.		1560, 1540 b.sż. 975 sż
2	Ekstrakt chloroformowy z kwaszonego roztworu wodnego	3400 śr.sż	2930 s.sż. 2855 śr.sż	1715 s.	1600 sż. 1650 b.sż.		1465 śr. 1385 sż.	1275 śr. 1210 śr. 1185 śr. 1125 sż. 1025, 1070 sż.	780 sż. 730 sż.		1520 sż. 1540 b.sż. 960, 930 b.sż
3	Ekstrakt eterowy zakwaszonego roztworu wodnego	3400 śr.sż	2970, 2930 s.sż. 2860 śr.sż	1730 s.	1600 b.sż.		1385 śr. 1465 śr.	1280 śr. 1135 śr. 1080 sż. 1210 sż.	780 sż. 750 sż. 880 sż.	710 b.sż.	920-970 b.sż.sż
4	Ekstrakt butanolowy z kwaszonego roztworu wodnego	3400 śr.sż	2970, 2930a, 2880 śr.sż.	1740 s.	1640 sż.sż.	1410 sż.	1385 śr. 1465 śr.	1290 śr. 1180 sż. 1020 sż. 1075 sż.	890 sż. 860 sż.		
5	Ekstrakt butanolowy suchej pozostałości	3400 śr.sż	2965, 2995 s.sż. 2880 śr.	1730 s.	1690 sż.sż.		1465 śr. 1385 sż.	1200 śr.sż. 1250 śr. 1060 sż. 1020 sż.	885 sż. 780 sż. 745 sż.		1560, 1540 b.sż. 960 sż
6	Kwasy humatowe	3400 śr.sż	2930 śr. 2855 sż.	1720 s.	1600 śr.sż. 1580 b.sż.		1465 b.sż. 1385 b.sż.	1210 śr. /absorpcja od 1120-1300 cm ⁻¹ 1095 sż. 1040 sż.	780 sż.		1510, 1560 b.sż.
7	Kwasy humusowe	3430 sż.	2920 b.sż.	1730 śr.	1600-1670 s.sż.	1490 b.sż.	1460 sż. 1390 b.sż.	1160 s.sż. 1080 s.	780 sż. 900 b.sż.		1520 sż. 965 sż. Pasma absorpcji związane prawdopodobnie z obecnością związków o budowie aromatycznej.

Tabela 4

Wyniki badań sorpcji wzorcowych substancji organicznych
na anionicie szeroko-porowatym Varion AT 400

Badana substancja	Naftalen	DDT	Heksadekan	Fenol	TBS
Ilość badanej substancji mg	0,5	0,5	0,5	5,0	5,0
Stopień odsorpcji %	99,9	99,9	99,9	99,8	99
Stopień desorpcji roztworem NaCl /NaOH 10% / 2% / %	0,01	0,01	0,01	62,2	91,7

Tabela 5

Charakterystyka stosowanych węgli aktywnych

Stosowany węgiel	Liczba miligram. MG mg	Liczba metylenowa LM ml	Maksymalna wilgotność %	Wartość pH
Carbopol 245	371-470	11	7	8
Carbopol Z35	271-370	14	7	8
Akwaryt	270-370		5	6,5 - 7,0

Zależność pomiędzy stopniem desorpcji substancji organicznej /z wody wiślanej/
z badanych, węgla aktywnych a czasem ekstrakcji za pomocą chloroformu

Stosowany węgiel	Okres badań procesu adsorpcji	Otrzymana wartość EWC po 15 godz. ekstrakcji		Otrzymana wartość EWC po 35 godz. ekstrakcji		Otrzymana wartość EWC po 72 godz. ekstrakcji		Otrzymana wartość EWC po 120 godz. ekstrakcji	
		mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
Carbopol 245	24.IV	0,106	60,1	0,139	77,2	0,170	94,4	0,180	100
Carbopol 235	8.V.1973	0,115	70,5	0,197	84,0	0,153	93,9	0,169	100
Carbopol 245	9.X.	0,100	59,6	0,133	79,8	0,157	92,4	0,171	100
Alwaryt	23.X.1973	0,091	56,2	0,126	76,6	0,151	93,2	0,162	100

Tabela 7

Wyniki badań adsorpcji substancji organicznych z wody wiślanej,
na węglu aktywnym Carbopol 24S, przeprowadzonych na terenie
Wodociągu Praskiego w dn.14-28.II.1972 r.

	Filtr nr 1	Filtr nr 1	Filtr nr 3	RAZEM
Ilość węgla aktywnego l	1,5	1,5	0,5	3,5
Ilość wody przefiltr. l	2480	2480	823	2480
Czas kontaktu wody z węglem min	12,2	12,2	12,2	36,6
Ilość substancji wyodręb- chloroformem				
z węgla aktywnego mg	758,9	163,7	5,0	927,6
EWK mg/l	0,306	0,066	0,006	0,3
EWK %	81,0	17,4	1,6	100,0
Ilość substancji wyodręb- nych acetonem mg	1798,0	1344,2	273,7	3415,9
EWAc mg/l	0,725	0,542	0,331	1,598
EWAc %	45,3	33,9	20,8	100,0
Ilość substancji wyodręb- nych etanolem mg	1148,2	887,8	192,7	2228,7
EWA mg/l	0,463	0,358	0,233	1,054
EWA %	43,8	34,0	22,2	100,0

Tablica 8

Wartość EWC dla różnych prędkości przepływu wody przez warstwę węgla aktywnego Carbopol 245

Czas kontaktu wody z warstwą węgla min	36,6	24,4	12,2	7,5	3,75	3,75	3,00
Prędkość przepływu wody ml/min	123	123	123	200	400	450	500
Zakres zmiany utlenialności wody /mg/l O ₂ /	4,1-4,9	4,1-4,9	4,1-4,9	4,8-5,7	4,8-5,7	4,0-5,5	3,9-4,7
Zakres zmiany barwy wody mg/l Pt	15-17	15-17	15-17	13-17	13-17	15-17	10-18
EWC /35 godz/	0,378	0,372	0,306	0,172	0,147	0,133	0,129

Wpływ zastosowanego rozpuszczalnika i czasu trwania ekstrakcji na stopień desorpcji substancji organicznych z węgla aktywnego Carbopol 245

Nr kolejnych ekstrahowanych par porcji węgla	Stosowany rozpuszczalnik	Czas ekstrakcji godz.	Wartość otrzymanego ekstraktu /w mg wyekstrahowanych substancji na 1 l wody/	
			Filtr nr 1 V = 200 ml/min	Filtr nr 2 V = 400 ml/min
1	Chloroform	40	0,172	0,137
	Benzen	34	0,056	0,047
	Aceton	30	0,598	0,389
	Etanol	30	0,170	0,102
	R a z e m	134	0,996	0,675
2	Chloroform	73	0,257	0,213
	Octan etylu	30	0,190	0,116
	Etanol	30	0,576	0,332
	R a z e m	133	1,023	0,661
3	E t e r naftowy	30	0,007	0,003
	Benzen	34	0,091	0,072
	Chloroform	35	0,134	0,102
	Etanol	30	0,790	0,456
	R a z e m	129	1,022	0,633

Tablica 10

Wyniki badań desorpcji chloroformem wzorcowych substancji organicznych z węgla aktywnego Carbpol 245

Ilość stosowanych substancji mg	Stopień ekstrakcji po 15,0 godz. %				Stopień ekstrakcji po 30 godz. %				Stopień ekstrakcji po 72 godz. %				Stopień ekstrakcji /odczytany z wykresu/ po 35 godz. 57 godz.			Stopień ekstrakcji /razem z substancją z wody wliczając
	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.	1	2	3	
n-Heptan 40,4	66,5	66,9	72,2	69,2	70,0	71,6	74,4	72,0	71,6	73,1	75,9	73,5	72,5	73,1	73,0	79,8
n-Heptadekan 31,7	75,4	77,2	76,6	76,4	76,4	79,9	82,2	79,5	84,2	84,8	85,7	84,9	80,5	83,0	83,0	79,8
Naftalen 29,8	78,7	78,0	77,9	78,2	82,0	81,4	81,1	81,5	86,5	85,8	85,7	86,0	82,2	84,2	84,2	79,4
Fluoren 34,4	50,4	45,5	46,3	47,1	52,7	50,0	51,3	52,0	59,0	54,3	56,3	56,5	52,9	55,0	55,0	55,0
Fenantren 33,2	51,3	54,7	53,3	53,1	52,6	56,1	54,9	54,5	55,6	58,9	58,1	57,5	55,0	56,5	56,5	55,0
Fluoranten 34,2	43,7	40,0	36,6	40,1	43,7	40,0	36,9	40,2	43,7	40,0	36,9	40,2	40,2	40,2	40,2	40,2
Chryzen 45,1	33,1	37,7	39,2	36,7	34,9	39,5	41,0	38,5	36,6	40,9	42,5	40,0	38,0	39,2	39,2	38,0
3,4-Benzopiren 49,2	29,9	30,3	30,0	29,7	35,5	30,9	31,1	32,5	33,0	34,4	34,6	36,0	33,5	35,0	35,0	80,8
DDT 30,4	80,6	86,9	85,0	83,8	83,0	88,9	85,8	85,0	85,0	90,2	87,6	87,6	86,0	86,0	86,0	80,8
Linden 29,7	80,6	79,2	80,4	79,7	81,7	80,3	87,8	76,6	82,0	80,9	88,2	77,0	76,3	76,5	76,5	80,8
Metakresol 28,1	81,9	89,3	88,9	86,7	89,1	90,5	90,3	90,0	91,5	92,5	92,6	92,3	90,0	91,5	91,5	82,4
Penol 40,1	61,9	66,2	66,0	64,7	73,1	77,3	77,6	76,0	80,9	85,1	85,4	83,8	78,0	81,5	81,5	82,4
o-Krezol 39,2	69,7	69,4	68,4	68,5	81,0	80,9	78,1	80,0	84,9	95,3	91,8	94,0	86,0	91,0	91,0	82,4
3,5-Dylen-1-ol 38,8	59,2	57,5	56,4	57,7	69,7	68,0	66,3	68,0	80,6	79,1	77,3	79,0	67,5	72,2	72,2	82,4
m-Naftol 50,5	14,2	20,4	19,7	18,1	16,8	20,4	19,1	18,2	17,2	20,4	20,6	19,4	18,6	18,8	18,8	82,4
o-Chlorofenol 40,8	62,2	58,6	56,2	59,0	72,4	70,1	67,5	70,0	82,2	80,1	78,3	80,2	70,2	78,0	78,0	82,4
p-Chlorofenol 37,7	59,7	58,3	64,1	60,7	70,3	68,7	74,6	71,2	82,0	84,0	85,9	83,3	74,0	80,2	80,2	82,4
2,4-Dichlorofenol 51,1	11,2	14,8	15,1	14,5	13,2	16,8	18,0	16,0	16,7	19,0	19,8	18,5	16,8	17,0	17,0	82,4
o-Nitrofenol 50,8	6,9	9,4	6,1	8,8	9,7	9,9	8,9	8,5	11,3	11,4	10,3	11,0	10,1	10,2	10,2	82,4
Acetofenon 49,4	18,1	18,9	18,3	18,7	19,5	20,4	19,8	20,2	21,0	21,0	22,0	21,5	20,5	20,5	20,5	82,4
Pirokatechin 48,2	10,0	14,6	14,4	13,0	10,2	16,0	15,8	14,0	11,2	16,3	18,5	15,5	14,9	15,0	15,0	82,4
Hydrochinon 46,4	16,6	18,8	20,1	21,5	21,2	23,2	33,6	26,0	25,3	27,7	37,3	30,1	27,2	27,7	27,7	82,4
Pirogalol 54,2	7,3	6,9	6,8	7,0	8,2	8,0	7,8	8,0	8,2	8,0	7,8	8,0	7,4	7,5	7,5	82,4
Indol 58,1	19,9	21,7	22,3	21,3	30,6	35,4	33,0	32,0	40,9	44,9	52,2	46,0	42,0	42,0	42,0	82,4
Chinolin 49,4	92,2	19,9	21,3	21,2	36,9	34,9	36,2	36,0	59,5	56,9	58,2	58,2	40,5	51,0	51,0	82,4

87

Wyniki badań absorpcji wzorcowych substancji organicznych na węgla aktywnym Carbolpol 245

Czas filtracji wody wiłnianej przez węgiel aktywny przed adsorpcją dni		0			5			10			15			średni stopień adsorpcji po 10 dniach	średni stopień adsorpcji po 15 dniach
Badane substancje i strżenia	Szybkość liniowa przepływu roztworów wodnych ml/min	V= 65 ml/min		V= 130 ml/min	V= 65 ml/min		V= 130 ml/min	V= 65 ml/min		V= 130 ml/min	V= 65 ml/min		V= 130 ml/min	V= 65 ml/min	V= 130 ml/min
		V= 65 ml/min	V= 130 ml/min		V= 65 ml/min	V= 130 ml/min		V= 65 ml/min	V= 130 ml/min		V= 65 ml/min	V= 130 ml/min			
fenol	0,5 mg/l	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,6
	5,0 mg/l	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,1
m-krezol	0,5 mg/l	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8
	5,0 mg/l	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,7	99,3
o-chlorofenol	0,5 mg/l	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,7
	5,0 mg/l	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,7	99,2
-naftol	0,5 mg/l	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8
	5,0 mg/l	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	99,4
hydrochinon	0,5 mg/l	99,8	96,3	97,2	94,3	94,3	94,3	92,8	89,8	89,8	86,2	86,2	93,5	94,9	91,6
	5,0 mg/l	99,8	96,5	97,0	94,5	94,5	94,5	91,9	89,7	89,7	86,1	86,1	93,5	94,8	91,5
TBS	0,5 mg/l	99,8	99,3	98,7	95,1	95,1	95,1	94,7	88,3	88,3	78,8	78,8	94,3	93,8	92,9
	5,0 mg/l	99,7	99,1	98,6	94,6	94,6	94,6	94,0	85,1	85,1	77,0	77,0	92,9	93,3	89,0
B-ABS	0,5 mg/l	99,7	99,2	98,7	95,1	95,1	95,1	94,7	88,0	88,0	78,4	78,4	94,2	99,7	92,8
	5,0 mg/l	99,7	99,1	98,5	94,7	94,7	94,7	93,8	81,2	81,2	77,1	77,1	92,8	93,6	88,9
chinolina	0,5 mg/l	99,8	96,4	98,1	97,2	97,2	97,2	96,6	84,6	84,6	88,0	85,3	96,1	96,6	93,4
	5,0 mg/l	93,7	86,8	87,7	84,6	84,6	84,6	86,4	81,8	81,8	78,5	76,4	84,4	87,9	82,4

Wyniki badań desorpcji mieszaniny n-ABS i TDS z węgla aktywnego Carbolpol 245 roztworem: metanol; benzen - NH₄OH 50:50:1

A. Desorpcja w warunkach dynamicznych.

	w pierwszych 500 ml eluatu						w 1000 ml eluatu						w 1500 ml eluatu						w 1500 ml eluatu					
	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.
Stosowane ilości mg	21,4	21,4	21,4	21,4					1,00	1,00	1,00	1,00												
Ilości wyekstrahowanych:																								
TDS i n-ABS mg	18,5	18,0	18,1	18,2	20,3	19,8	19,9	20,0	20,7	20,2	20,3	20,4	0,77	0,77	0,76	0,77	0,93	0,93	0,92	0,93	0,95	0,95	0,94	0,95
Stopień desorpcji %	86,4	84,1	84,5	85,0	94,9	92,4	92,9	93,4	97,0	94,5	95,0	95,5	77,6	77	76	77	93	93	92	93	95	95	94	95

B. Desorpcja w warunkach statycznych.

	po 1 etapie ekstrakcji						po 2 etapie ekstrakcji						po 3 etapie ekstrakcji						po 3 etapie ekstrakcji					
	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.	1	2	3	śr.
Stosowane ilości mg	21,4	21,4	21,4	21,4					1,00	1,00	1,00	1,00												
Ilości wyekstrahowanych																								
TDS i n-ABS mg	18,4	18,2	18,6	18,4	20,9	20,8	21,3	21,0	21,3	21,2	21,7	21,4	0,84	0,84	0,82	0,83	0,96	0,97	0,95	0,96	0,98	0,99	0,97	0,97
Stopień desorpcji %	85,8	84,9	86,7	85,8	97,3	96,9	99,2	97,8	99,1	98,7	101,0	99,6	84	84	82	83	96	97	95	96	98	99	97	98

Tabela 13

Wyniki badań substancji organicznych wyodrębnionych z wody wiflanej /Wodociąg Franki/ metodą chromatografii kolumnowej

Lp.	Rodzaj łania frakcja	Zastoso- wana ilość mg.	Klucza kolumny za pomocą kolejno stosowanych rozpuszczalników										Woda	UWAGI																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
			a/ objętość rozpuszczalnika w ml.		b/ ilość otrzymanej frakcji w mg.		oraz symbol otrzymanej frakcji		Woda		Kolumna																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
			Ester naftowy		Heksan		CCl ₄		Benzol		Benzol + chlo- roform 1+1		Aceton		Ktanol																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
			a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
1.	EWG-O	100,0	100	18,3	-	-	-	-	100	12,8	-	-	100	6,2	100	22,3	100	22,0	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	EWG-OA	

Wyniki rozdzielu wzorcowych, badanych substancji organicznych na frakcje, wg. schematu przedstawionego na rys. 24

91

Badany związek	Stosowana ilość mg	Ilość znajdująca się we frakcji EWC-0 mg	%	Ilość znajdująca się we frakcji EWC-K mg	%	Ilość znajdująca się we frakcji EWC-Z mg	%	Ilość znajdująca się we frakcji EWC-A mg	%
n-Heksadekan	42,2	42,2	100	-	-	-	-	-	-
Naftalen	44,8	44,4	99,2	-	-	-	-	-	-
Fenantren	49,7	49,6	99,8	-	-	-	-	-	-
Chryzen	40,3	40,1	99,8	-	-	-	-	-	-
Piren	45,5	45,6	100,2	-	-	-	-	-	-
Fluoranten	50,2	50,0	99,6	-	-	-	-	-	-
3,4 benzopiren	38,7	38,6	99,7	-	-	-	-	-	-
DOT	44,4	44,3	99,8	-	-	-	-	-	-
ferol	51,4	-	-	51,1	99,4	-	-	-	-
m-krezol	57,2	-	-	57,0	99,6	-	-	-	-
o-krezol	49,9	-	-	49,6	99,4	-	-	-	-
3,5-ksylen-1-ol	52,4	-	-	52,3	99,8	-	-	-	-
p-chlorofenol	49,7	-	-	49,5	99,6	-	-	-	-
o-chlorofenol	56,3	-	-	55,7	99,8	-	-	-	-
2,4 dwuchlorofenol	51,4	-	-	51,4	100	-	-	-	-
4- nafiol	52,3	-	-	52,2	99,8	-	-	-	-
o-nitrofenol	50,5	-	-	50,0	99,0	-	-	-	-
rezorcyna	48,7	-	-	48,1	98,8	-	-	-	-
pirokatechina	47,7	-	-	46,9	98,3	-	-	-	-
hydrochinon	49,4	-	-	49,0	99,2	-	-	-	-
nirogalol	50,9	-	-	50,0	98,2	-	-	-	-
chinolina	56,4	-	-	-	-	-	-	-	-
indol	51,2	23,6	47,1	-	-	56,0	99,9	-	-
						4,7	9,3	-	-

/ s - silna absorpcja, sr - srednia, sl - slaba, b.sl - bardzo slaba, sz - szeroka.

Lp.	Grupa funkcyjna	3200 cm ⁻¹ -OH	2700-1740cm ⁻¹	1650-1740cm ⁻¹	1580-1600cm ⁻¹	1385 cm ⁻¹	1000-1300cm ⁻¹	750-900cm ⁻¹	710-730cm ⁻¹	Inne
		grupy karboksylowe, fenolowe, alkoholowe	wiazane C-H	wiazanie C=O	wiazanie C=C	podstawniki C-H	C-O-C	podstawniki alif.w pier-wiazanie C-H	-70/- m>4	pasma Uwagi
1.	EWC-0	3500 sr.sz.	2950-1930 sr.	1720 sr.	1570-90 sl.sz.	1390 sr.	1280-90 sl.			powyzej 100cm ⁻¹ do 1270 slaba absorpcja bez pikow
2.	EWC-OE		2850 sr.			138 b.sl.	1285 s.	805 s.		705 sl.
3.	EWC-OB	3400 sl.sz.	2920 sr.	1710-1750 sr.	1605 sr.	1465 b.sl.	1095-1100 s.	870 sl.	708 sr.	1542cm ⁻¹ sr.
4.	EWC-OC		2965 sr.			1465 s.	1260-1308 sr.	805 sr.		
5.	EWC-OO	3400 s.sz.	2850-2930 s.sz.		1585 b.sl.	1385 sl.	1080 sl.	750 sr.		
6.	EWC-OAc	3400 s.sz.	3070 b.sl.				1125 sl.	875 sr.		
7.	EWC-OA		2975 sr.	1710-20 s.			1145 sl.	770 b.sl.		
8.	EWC-OW		2975 sr.	1710-20 s.			1185 sl.			
9.	O-II		2855 s., 2905 s.	1712 s.sz.	1658, 1585 sr.	1465 sr.	1020-1050 sr.	890 b.sl.	725 sr.	1542 sr.
10.	O-Cz		2915, 2930 s.	/1600-1780/		1380 sr.	1170 sr.	825 sr.		1540 sr.
11.	O-B1		2965 sr.			1385 sr.	1120 s.sz.	765 sr.		705 sl.
12.	O-B2	3400-3500 sr.	2970 sr.	1705-20 sr.	1590 s.sz.	1465 s.	1265 sr.	805 sr.	725 sr.	
13.	O-B3	3400 sr.sz.	2870 sr.			1385 sr.	1170-1200 sr.	865 sr.		
14.	O-C	3400 s.sz.	2935 i 2965 s.	1710-30 s.sz.		1465 sr.	1100-1120 sr.	735 sr.		
15.	O-H		2935 i 2965 s.			1465 sr.	1050 sr.	805 sr.		
16.	O-Cz		2935 i 2965 s.			1465 sr.	1050 sr.	805 sr.		
17.	O-B		2935 i 2965 s.			1465 sr.	1050 sr.	805 sr.		
18.	O-BC	3400 sl.sz.	2935 i 2965 s.	1710 s.	1605 b.sl.	1465 s.	1265 sr.	805 sr.	705 sl.	
19.	O-C	3400 sr.sz.	2970, 2940 s.	1710	1605 b.sl.	1465 sr.	1265 sr.	805 sr.	705 sl.	
20.	O-Ac	3400 sr.sz.	2970, 2940 s.	1710	1605 b.sl.	1465 sr.	1265 sr.	805 sr.	705 sl.	
21.	EWC-K	3400 s.sz.	2975, 2940 s.	1720 s.sz.	1610-30 s.sz.	1465 sr.	1265 sr.	805 sr.	705 sl.	
22.	EWC-KC	3400 s.sz.	2975, 2940 s.	1720 s.sz.	1610-30 s.sz.	1465 sr.	1265 sr.	805 sr.	705 sl.	
23.	EWC-KE	3400 s.sz.	2975, 2940 s.	1720 s.sz.	1610-30 s.sz.	1465 sr.	1265 sr.	805 sr.	705 sl.	
24.	EWC-KO	3400 s.sz.	2975, 2940 s.	1720 s.sz.	1610-30 s.sz.	1465 sr.	1265 sr.	805 sr.	705 sl.	
25.	EWC-KAc	3400 s.sz.	2975, 2940 s.	1720 s.sz.	1610-30 s.sz.	1465 sr.	1265 sr.	805 sr.	705 sl.	
26.	EWC-KA	3400 s.sz.	2975, 2940 s.	1720 s.sz.	1610-30 s.sz.	1465 sr.	1265 sr.	805 sr.	705 sl.	

Wykaz pesm absorpcji w widmach w podzerwieniu frakcji ekstraktów EWAc i EWA, substancji organicznych z wody wiflanej /Wodociąg Praski/
/s - silna absorpcja, őr - őrednia, sl - słaba, b.sl - bardzo słaba, sz - szeroka/

Lp.	Badana frakcja	3200 cm ⁻¹	2700-3100 cm ⁻¹	1650-1710 cm ⁻¹	1580-1660 cm ⁻¹	1400-1500 cm ⁻¹	1385 cm ⁻¹	1000-1300 cm ⁻¹	730-900 cm ⁻¹	Inne pasma
		OH-grupa karbo- ksylowa, fenol.	wiązanie C-H	wiązanie C=O estry, kwasy, ketony, aldehy- dy	wiązania C=C węglowod. nie- nasyt. i aroma- tyczn.	podstaw. alifat. w pierścieniach aromatycznych	wiązania C-H	estry, etery w pierśc.	podstawniki alifatyczne	Uwagi
1.	EWAc-C	3405 őr.sz.	2935, 2965 s. 2875, 2860 őr.	1708-40 s.sz. 1770 b.sl.	1645 sl. 1600 sl.	1410 sl.	1465 őr.sz. 1385 őr.	1245 őr. 1050 őr. 1160, 1110 sl. 1006 b.sl.	760 sl. 735 sl. 870 b.sl. 855 b.sl.	1540, 1520 s. 1360 b.sl. 1340 b.sl. 945 sl. 705 b.sl. 1560 sl. 1510 b.sl. 765 b.sl. 940 sl.sz. 920 b.sl.
2.	EWAc-E	3400 s.sz.	2930-2990 s.sz. 2875 őr.	1709-40 s.sz. 1770 b.sl.	1640 b.sl. 1600 b.sl.	1455 sl. 1410 sl.	1380 őr. 1470 sl.	1250 őr. 1050 őr. 1170 sl.sz. 1100 sl. 1190 b.sl. 1010 b.sl.	850 sl. 865 b.sl. 765 b.sl. 790 b.sl.	
3.	EWAc-O	3400 s.sz.	2920-40 s. 2980 őr. 2855 őr. 2990, 3005 b.sl.	1710-40 s.sz.		1420 b.sl.	1405 őr. 1385 őr.	1245 őr. 1170-1200 sl.sz.	810, 860 sl. 770 sl. 890, 870 sl. 925, 105 s.	1510 b.sl. 1340 l.sl. 933, 940. 925, 105 s. 1510 b.sl. 990 b.sl.
4.	EWAc-Ac	3400 s.sz.	2925 s. 2965, 2860 őr.	1710-30 s.sz.	1645 b.sl. 1590 b.sl.		1385 s. 1465 őr.	1270 sl. 1100, 1120 sl. 1050 sl. 1005 b.sl.	770 sl. 870, 830 sl. 750 sl.	
5.	EWAc-A	3400 s.sz.	2925 őr. 2970, 2865 sl.	1715, 1732 s.		1410-20 őr.sz.	1460 b.sl. 1385 b.sl.	1050 őr. 1245 sl. 1125 sl. 1095 b.sl. 1190, 1180, 1165 b.sl. 1015 b.sl.	832 sl. 830 sl. b.sl. 700 sl. 1510, 1530 b.sl.	1315 sl. 989, 100 b.sl. 700 sl. 1510, 1530 b.sl.
6.	EWAc-W	3400 s.sz.	2930 őr. 2965, 2860 sl.	1720 s.sz.	1640 b.sl.	1410 sl.sz.	1465 sl. 1385 sl.	1050 sl. 1240 sl. 1125 b.sl. 1095 b.sl. 1020 b.sl.	855 sl. 830 b.sl.	1512 b.sl. 990 b.sl. 933 b.sl. 1520 b.sl.
7.	EWA-C	3400 s.sz.	2930, 2965 s. 2875 őr. 2860 sl.	1710 s.sz.	1640 sl. 1600 sl.	1410 sl.	1465 őr. 1385 őr.	1245 őr. 1050 őr. 1165 sl.sz.	700 sl. 735 b.sl. 870, 855 b. sl.	1510 sl. 1530, 151 b.sl. 942 b.sl. 705 b.sl. 1510 sl. 940, 920 b.sl.
8.	EWA-E	3400 s.sz.	2925, 2965 s. 2875 őr.	1710-40 s.sz. 1770 b.sl.	1635 b.sl. 1600 b.sl.	1410 sl.	1465 őr. 1385 őr.	1250 őr. 1050 őr. 1165 sl.sz. 1100 sl.	850 sl. 805 b.sl. 770 b.sl. 780 b.sl.	
9.	EWA-O	3400 s.sz.	2930 s.sz. 2975 sl. 2860 sl.	1710-40 s.sz.		1410 b.sl.	1465 őr. 1385 őr.	1245 őr. 1190 sl.sz. 1050 b.sl.	860 sl.sz. 770 sl. 880 b.sl.	1540 b.sl. 960, 950. 905 b.sl.
10.	EWA-Ac	3400 s.sz.	2930 s. 2965 őr. 2860 sl.	1710-20 s.sz. 1580 b.sl.	1640 b.sl. 1580 b.sl.	1410 sl.	1465 őr. 1385 sl.	1265 őr. 1100 sl. 1050 b.sl.	765 sl. 870 sl. 750 sl. 880 b.sl.	1510 b.sl. 983 b.sl.
11.	EWA-A	3400 s.sz.	2930 őr. 2970 sl. 2860 sl.	1720 s.sz.		1410 sl.sz.	1465 sl. 1385 b.sl.	1050 sl. 1250 sl. 1100 sl.sz. 1015 b.sl. 1190 b.sl.sz. 1170 b.sl.	860 sl. 830 sl. 760 b.sl.	1320 b.sl. 990, 980 b. sl. 700 b.sl. 1520 b.sl.
12.	EWA-W	3400 s.sz.	2930 őr. 2965 sl. 2865 sl.	1720 s.sz.	1640 b.sl.	1410 b.sl.	1465 b.sl. 1385 b.sl.	1050 sl. 1250 sl. 1100 sl. 1170 b.sl.	870 sl. 760 sl. 830 b.sl.	1320 sl. 990 b.sl. 1510 b.sl. Pasma obsen- cji związane prawdopodob. z obecnością pierścieni aromatycznych

Lp.	Przebieg choroby	3200cm ⁻¹ -NH	2700-3100cm ⁻¹ wiązania C-H	1650-1740cm ⁻¹ wiązania C=O estry, ketony, anidy	1510-1660cm ⁻¹ wiązania C=C pierś. arom. wiązania N-H promiencyj.	1400-1500cm ⁻¹ podst. alif. w pierśc. in. promiencyj.	1385cm ⁻¹ 1465cm ⁻¹ wiązania C-H	1000-1360cm ⁻¹ C-O-C estry, etery C-N anidy, amidy	730-900cm ⁻¹ podst. alif. w pierśc. aromatycz.	710-730cm ⁻¹ -C/ $\bar{N}$	Inne przebiegi
1.	ETC-Z		2960, 2920 s. 2850 sr. 3080 sl.	1650-70 s.sz. 1710 sl.	1565 sl.	1420 sl. 1450 b.sl.	1465 sr. 1385 sr.	1240 sr. 1250 sl. 1030 sl. 1130 sl. 1175 b.sl.	770 sl.		700 cm ⁻¹
2.	ETC-ZC1		2960, 2920 s. 2850 s. 2875 sl. 3060 b.sl.sz.	1730 sr.	1600, 1580 sl.	1420 sl.	1465 sr. 1385 sl.	1268 sr. 1020 sr. 1077, 1125 sr.	800 sr. 732, 745 sz.	710, 722 sl.	970 sl.
3.	ETC-ZC2		2930, 2960 s. 2867, 2870 sr. 3070 b.sl.	1710-25 s.sz.	1605 sl. 1510, 1520, 1540 b.sl.	1455 sl.	1465 sl. 1387 sl.	1280 sl. 1127 sl. 1198 sl. 1025 sl. 1080 b.sl.	765 sr. 882 sl. 830 sl. 805 sl.	715 b.sl.	925 sl.
4.	ETC-ZC3		2932, 2965 s. 2865, 2855 sr.	1710 s. 1665-70 s.	1560 sl.	1450 sl. 1420 sl.	1465 sl. 1387 sl.	1265 sl. 1200 sz. 1090-1120 sl. 1022 sl. 1340 b.sl. 1170 b.sl.	760 sr. 888 sl. 870 sl. 822 sl. 790 b.sl.		960 sl. 885 b.sl. 922 b.sl.
5.	ETC-ZE		2930, 2970 s. 2875, 2860 sr.	1715 s.sz. /1600-1800/	1540 b.sl.	1420 b.sl.	1460 sl. 1385 sl.	1270 sl.sz. 1320 sl. 1185 sl. 1135 sl. 1070-1100 sl. sz.	805 sl. 760 sl. 860, 840 sz. 770 sl. 860 b.sl.		982 sr. 910 sl.
6.	ETC-Zo		2935, 2975 s. 2875, 2860 sl.	1710 s. 1730, 1690, 1660 b.sl.	1540 b.sl.	1420 b.sl.	1460 sl. 1385 sl.	1240-50 sl.sz. 1180 sl. 1322 sl. 1080-1100 sl. sz.	760 sr. 800 sl. 850 sl.		960 sr. 930, 915 b. sl.
7.	ETC-ZAc		2930, 2970 s. 2870 s.	1660, 1715 s. sz.			1460 sr. 1385 sl.	1130 sl. 1050 sl. 1265 b.sl.	765 sl. 885 sl. 830, 845 sz.		920, 050 sl.
8.	ETC-ZA		2935, 2975 sr. 2875 sl.		1600 sr. 1635 sl.	1495 b.sl.	1460 sl. 1387 sl.	1235 sl. 1050 sl. 1270 b.sl.	770 sl. 820 b.sl.		925 b.sl.

pasma absorpcji związków prawdopodobnie z obecnością pierścieni arom

94

Tabela 18

Wykaz najbardziej intensywnych pików w widmach masowych zidentyfikowanych substancji organicznych, wyodrębnionych z wody wiślanej i węgla Carbopol 24S.

Badana frakcja i nr piku	Występujące piki wg. malejącej intensywności	Zidentyfikowany związek
EWC-OE pik nr 3 O-H " O-H "	43,57,71,119,161,189,232 P /232/	1-fenylo-2,4,5 - trójmetyloktan
EWC-ZC1 pik nr 1	143,142,28,115,39,63,51,90,62 P /143/	β -metylochino- lina
O-B' pik nr 2 /woda wiślana z Wodociągu Centralnego/	149,150,223,41,29,205,57,56, 105,76, P /278/	ftalan dwu- butylu
O-C' pik nr 2 /woda wiślana z Wodociągu Centralnego/	149,120,28,43,150,136,119,71, 92,194 P /236/	ftalan meno- pentylu

Tabela 19

Czasy retencji pików badanych substancji wzorcowych, oraz
względne intensywności tych pików /względem wzorca wewnętrznego -
m-krezol dla fenoli oraz dwufenyl dla pozostałych substancji/

Lp.	Badana substancja	Czas retencji sek	$\frac{M}{J} \cdot \frac{m_i}{m_x}$
1.	n-tridekan	78	0,68
2.	n-heksadekan	242	0,32
3.	naftalen	226	0,30
4.	dwufenyl	234	1,00
5.	fluoren	292	1,35
6.	antracen	344	0,73
7.	fenantren	339	0,68
8.	fluoranten	672	1,00
9.	piren	695	0,38
10.	chryzen	1305	0,34
11.	perylen	2410	0,25
12.	3,4-benzopiren	2479	0,27
13.	DDT	306	0,42
14.	lindan	62	0,37
15.	metoksychlor	384	0,25
16.	fenol	124	0,81
17.	o-krezol	132	1,60
18.	m-krezol	174	1,00
19.	3,5-ksylen-1-ol	213	0,52
20.	o-chlorofenol	92	1,66
21.	p-chlorofenol	209	1,80
22.	2,4-dwuchlorofenol	327	1,12
23.	O-nitrofenol	128	2,00
24.	-naftol	639	0,58
25.	rezoreyna		0,47
26.	pirokatechina	314	0,34
27.	hydrochinon	434	0,60
28.	pirogalol	506	0,37
29.	indol	424	0,88
30.	chinolina	92	1,04

Tablica 20

Wykaz pasm w widmach w podczzerwieni ekstraktów chloroformowych z badanych, surowych węgli aktywnych

Lp.	Pasma absorpcji Badany węgiel	3200cm ⁻¹ OH-grupy karboksylowe, fenolowe	2700-3100cm ⁻¹ wiązania C-H	1650-1740cm ⁻¹ wiązania C=O estry, kwasy, aldehydy, ketony	1580-1660cm ⁻¹ wiązania C=C węglowod. nie- nasyco. i arom. aromatycznych	1400-1500cm ⁻¹ podstawn. alifat. w pier. aromatycznych	1385cm ⁻¹ 1465cm ⁻¹ wiązania C-H	1000-1300cm ⁻¹ C-O-C estry, etery	730-900cm ⁻¹ podstawniki alifatyczne w pierśc. aromatycznych	710-730cm ⁻¹ -C/- n 4	Inne pasma
1.	Carbopol 246		2930, 2960 s. 2855, 2865 śr. 3070 sł.	1727 s.	1600 sł. 1580 sł.	1490 b.sł. 1415 b.sł.	1385 śr. 1465 śr.	1270-90 s.s.z. 1125 śr. 1077 śr. 1042 sł.	745 śr. 790 sł. 880, 845 b.sł.	710 sł.	1510, 1525, 1535 b.sł. 965 sł. 950 sł.
2.	Carbopol 236	3400 b. sł.s.z.	2900-2860 s. 2880 śr. 3020 śr. 3065, 3040 sł.	1718 śr. 1740 sł.	1605 śr. 1650 b.sł. 1590 b.sł.	1465 s. 1380 śr.	1465 s. 1380 śr.	1265 sł. 1160-75 sł.s.z. 1100, 1120 sł. 1027 sł. 1210, 1190 b.sł. 1290 b.sł.	755 s. 875 sł. 820, 790 sł.	723 sł.	1515, 1530, 1560 b.sł. 970, 950, 920 sł. 707 sł.
3.	Akwaryt		2925, 2965 s. 2865 śr.	1720 śr.	1600 b.sł.	1465 s. 1385 śr.	1465 s. 1385 śr.	1265 śr. 1125 śr. 1075 sł. 1210 sł.	750 śr. 790 śr. 880 sł.	710 sł.	1510, 1460, b.sł. 965 b.sł.
											Pasma absorp. związane prawidłowoob- nie z obec- nością pier- ściem aro- matycznych

Wyniki badań ekstraktu węglowo-chloroformowego /EWC/ substancji organicznych z wody wiślanej, pobranej na terenie Wodociągu Centralnego.

Ip	Badane substancje	Stężenie w wodzie ug/l
1	Ekstrakt węglowo-chloroformowy -EWC	262
2	"Substancje obojętne" ekstraktu węglowo-chloroformowego EWC-O	121
3	Węglowodory alifatyczne /frakcje O-II/	n.w
4	Związki wielofunkcyjne wysokocząstecz- kowe, zawierające grupy estrowe, ete- rowe i karbonylowe:	
	a/ frakcja O-C2	2,4
	b/ " O3	6,2
5	Związki o charakterze estrów zawierające b.malą ilość grup karbonylowych -frakcja O-BG	5,8
6	Kwasy fulwowe o b.malą zawartości grup karbonylowych O-C III	6,4
7	Kwasy fulwowe-frakcja O-Ac2	6,2
8	Kwasy fulwowe -frakcja EWC-OAc	58,2
9	Kwasy fulwowe -frakcja EWC-OW	28,1
10	3,4-benzopiren	0,02
11	Inne węglowodory aromatyczne wielopierścieniowe	n.w
12	DDT	0,22

cd. Tabl. 21

13	Lind	ślady
14	Metoksychlor	n.w
15	Wzrosty Sulwono - frakcja BWC-K	128
16	Fenol	0,15
17	Inne fenole	n.w
18	Aminy i amidy alifatyczne i inne związki zasadowe o frakcji mieszanej - frakcja BWC-2	7,5
19	Antyoksydacyjne substancje powierzchniowo-czynne ^{xxx}	3,1

x wykryto obecność ftalanu dwubutylu

xx wykryto obecność ftalanu monopentylu

xxx wykryto w ekstrakcie: metanol-benzen III, OH 50:50 = 1



/s - silna absorpcja, śr - średnia, sł - słaba, b.sł - bardzo słaba, sz - szeroka/

Lp.	Pasma absorpcji	3200 cm ⁻¹	2700-3100cm ⁻¹	1650-1740cm ⁻¹	1580-1660cm ⁻¹	1400-1500cm ⁻¹	1385 cm ⁻¹	1000-1300cm ⁻¹	730-900 cm ⁻¹	710-730 cm ⁻¹	Inne pasma
	Radana frakcja	OH-grupy karboksylowe i fenolowe	wiązania C-H	wiązania C=O	wiązania C=C	podstaw. alif. w pierśc. aromatycznych	wiązania C-H	C-O-C estry, etery	podstaw. alifat. w pierścien. aromat.	-/C _H - n > 4	Uwagi
1.	O-H*		2965, 2920 s. 2850 s. 3075 b.sł.	1600 b.sł. 1580 b.sł.			1465 s. 1385 śr.		825 śr. 875 sł. 805 sł. 750 sł.	725 sł.	700 sł. 1510 b.sł.
2.	O-Cz*		2920-30 s.sz. 2955 śr. 2850 śr. 3020 sł. 3070, 3035 b.sł.	1605 sł. 1635, 1665, b.sł. 1585 b.sł.	1480 b.sł.		1460 śr. 1380 sł.	1250-80 s.sł.sz. 1037 sł. 1182 b.sł. 1160, 1100 b.sł. 1080 b.sł. 1205 b.sł.	790 s. 760 s.sz. 880 sł.	720 sł.	1515, 1510 b.sł. 940, 915 b.sł. 705 sł.
3.	O-B*		2920, 2930, 2960 s. 2875, 2860 śr. 3060-70 b.sł. 3020 b.sł.	1585 śr. 1630 b.sł. 1600 b.sł.	1455 b.sł.		1465 s. 1385 śr.	1270-90 s. 1125 śr. 1077 śr. 1040 sł. 1180, 1155 b.sł.	750 sł. 790 sł. 880 b.sł. 820 b.sł.	710 b.sł.	1540 b.sł. 930, 940. 955 b.sł.
4.	O-EC*		2925 s. 2955 śr. 2855 śr. 2872 sł. 3060 sł.	1605 b.sł. 1585 b.sł.	1455 śr.		1465 śr. 1385 śr.	1160 s. 1265 śr. 1295 sł. 1110 sł. 1075 sł. 1025 sł.	735 śr. 765 sł. 880 sł. 805 sł.		1310 śr. 1510, 1520, 1540, 1500b.sł. 1335 sł. 930 b.sł. 703 sł.
5.	O-C*	3400 b.sł.sz.	2960, 2935 s. 2872 śr. 2850 śr. 3060 sł.	1605 b.sł.	1420 b.sł.		1460 śr. 1385 śr.	1265 sł. 1160 b.sł. 1080 b.sł. 1185 b.sł. 1285 b.sł. 1215 b.sł. 1040 b.sł.	760 s. 800 sł. 880 b.sł.		1510, 1520, 1515 b.sł. 1310 b.sł. 935 b.sł. 700 sł.
6.	O-Ac*	3400 śr.sz.	2960, 2940 s. 2880 sł.	1710 s.sz.			1460 śr. 1385 śr.	1265 śr. 1200 sł. 1100 sł. 1025 sł.	805 śr. 870 sł. 765 sł.		1510, 1540 b.sł. 930 b.sł.
7.	EW-C-H	3400 s.sz.									
8.	EW-C-Z *	3400 s.sz.	2960, 2925 s. 2850 śr. 3065 sł.	1650-70 s.sz. 1715 sł.	1420 sł. 1465 b.sł.		1465 śr. 1385 śr.	1280 śr. 1240 śr. 1040 sł. 1170 sł.	765 sł.		Pasma absorpcji związane z obecnością pierścieni aromatycznych

x - pasma absorpcji frakcji EHC-7 zgodne z tabel....



B

14862



400000000113011