アンモニア処理活性炭による銅 (II) イオンの吸着

岡山 玲子¹⁾, Muhammad Abbas AHMAD ZAINI¹⁾, 相川 正美²⁾,
町田 基^{1,3)}, 立本 英機^{1,3)}

¹⁾千葉大学大学院工学研究科 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33)

²⁾木更津工業高等専門学校 (〒290-0041 千葉県木更津市清見台東2-11-1)

³⁾千葉大学総合安全衛生管理機構 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33)

[平成20年 6 月24日受付, 平成20年10月29日受理]

Adsorption of copper(II) ions onto activated carbons treated by ammonia gas

Reiko OKAYAMA¹⁾, Muhammad Abbas AHMAD ZAINI¹⁾, Masami AIKAWA²⁾,
Motoi MACHIDA^{1,3)} and Hideki TATSUMOTO^{1,3)}

¹⁾Graduate School of Engineering, Chiba University
(1-33 Yayoi, Inage, Chiba, Chiba 263-8522)

²⁾Faculty of Science, Kisarazu College of Technology
(2-11-1 Kiyomidai-higashi, Kisarazu, Chiba 292-0041)

³⁾Safety and Health Organization, Chiba University
(1-33 Yayoi, Inage, Chiba, Chiba 263-8522)

[Received June 24, 2008; Accepted October 29, 2008]

Summary

Activated carbon (AC) was treated by ammonia gas to introduce nitrogen element on the graphite sheets for enhancing adsorption amount of copper(II) ions in aqueous solution. The nitrogen content was increased with the rise in NH₃ treatment temperature. Though any significant textural properties was not observed in the NH₃ treatment up to 700 °C, BET and meso-pore specific surface areas were increased above 800 °C indicating that the NH₃ etched and gasified carbons to produce CH₄. AC was also out-gassed in He flow at 1000 °C to remove surface acidic oxygen for the comparison with the NH₃ treatment. Successfully applying the Langmuir adsorption isotherms to the experimental results, the adsorption capacity of copper(II) ions onto the NH₃ treated AC at 700 °C (7AG) was greater than the out-gassed carbon (OG). The amount of copper(II) ions desorption from 7AG was smaller than that from OG. In contrast, adsorption amount of proton on 7AG was smaller than that of OG from the pH alternation, suggesting that π -electrons on the graphene layers might be withdrawn by nitrogen introduced, then π -electrons density would be decreased. Some amount of copper(II) ions adsorption onto 7AG could be observed even if the pH was less than 3, whereas it was hardly taken place for OG. Based on the experimental results, the introduced nitrogen atoms are estimated to become new strong adsorption sites for the copper(II) ions adsorption, probably transferring lone pair electrons of nitrogen on the graphite sheets to the copper(II) ions.

Key words: activated carbons, ammonia treatments, copper ions, surface nitrogen, adsorption capacity

1. はじめに

工業、産業の発展と共に様々な環境問題への関心が高まっている。中でも工業排水、生活排水等による湖沼や河川の汚染は我々に身近な環境問題として重要な問題のひとつである。工場以外に鉱山や産業廃棄物からの流出も起こりうる重金属イオンは、生分解性がないため有毒性が持続し、土壌汚染や食物汚染などをもたらす¹⁾。銅イオンは生物にとって必須元素のひとつであるが、足尾銅山鉱毒事件で知られるように、魚類や穀物に悪影響を及ぼし、さらには過剰に摂取すると人体に肝障害を及ぼしうる。有害物質に対しては排水基準および水道水基準が定められており、銅イオンはそれぞれ $3\text{ mg}/\ell^{2)}$ 、 $1.0\text{ mg}/\ell^{3)}$ である。

工業廃水の処理方法として、沈殿法、イオン交換法、吸着法などがあるが、中でも活性炭による吸着方法はスラッジの発生がなく、吸着後に脱離させることで活性炭の再利用が可能であるため、広く利用されている⁴⁾。活性炭による吸着は有機物に対して特に有効であるが、重金属イオンの吸着に関する研究もなされている^{5,6)}。

既往の研究により、酸性官能基を含まない活性炭（脱気活性炭）は有機物の吸着に有効であり、酸性官能基を豊富に含む活性炭（酸化活性炭）は重金属イオンの吸着に有効であることが分かっている⁹⁾。重金属イオンは脱気活性炭へ π -カチオン相互作用により吸着、さらに酸化活性炭へはイオン交換により吸着することがわかっている^{5,7)}。

また、窒素含有塩基性官能基の影響に関する研究も多く行われている。例えば、Koh ら⁸⁾は、窒素が活性炭表面に導入されることによって π 電子密度が低下し、有機物との π - π 相互作用が弱まって有機物吸着に不利になると報告している。一方 Przepiorski⁹⁾は窒素官能基により活性炭が塩基性になり、弱酸性であるフェノールの吸着量が増大したと報告している。Dastgheib ら¹⁰⁾は NH_3 処理により活性炭表面がエッチングされ高表面積になるので、窒素含有量にかかわらず接触表面積の高いことが理由で DOM 吸着量が増加したと報告している。Mangun ら¹¹⁾は、 HCl ガス吸着量は窒素の化学状態に関係なく窒素含有量に比例すると報告している。

このように窒素含有活性炭による吸着実験は多数行われているが、吸着機構に関して解釈の異なる報告が多く、また、脱気活性炭や酸化活性炭との比較や重金属イオン吸着に対する影響についての研究は少ない。そこで、本研究では活性炭を NH_3 ガスで処理することにより塩基性窒素を導入し、重金属イオンである $\text{Cu}(\text{II})$ イオンを吸着質として用い、脱気活性炭と比較して窒素含有塩基性官能基が吸着性能に及ぼす影響とその吸着メカニズムについて検討した。

2. 実験方法

2. 1 活性炭の調整

2. 1. 1 脱灰処理

石炭系粒状活性炭 Filtrasorb400（三菱化学カルゴン製、F400）を $0.5\sim 2\text{ mm}$ にそろえた後、 pH が安定するまで蒸留水で煮沸洗浄した。その後 2 M の HCl を 300 mL に加え 6 h 静置し、 HCl を替えて再び 6 h 静置した。続いて 46% H_2F_2 中で一晩置いた後 H_2F_2 を替えて 3 h 静置した。 pH が一定になるまで蒸留水で煮沸洗浄した。これを 110°C で乾燥させたものを DA（De-Ashed-F400）とした。

2. 1. 2 脱気処理

110°C で 1 h 乾燥させた DA 6 g を石英管（直径 22 mm 、長さ 600 mm ）に入れ、 $150\text{ mL}/\text{min}$ の He 気流中で $1,000^\circ\text{C}$ まで昇温させ、 $1,000^\circ\text{C}$ で 1 h 保持した。その後 He 気流中で室温まで放冷した。これを OG（Out-Gassed-DA）とした。

2. 1. 3 酸化処理

DA 30 g を、 8 M の HNO_3 750 mL に添加し 90°C で 6 h 加熱した。その後 pH が一定となるまで蒸留水で煮沸洗浄し、 110°C のオーブンで乾燥させた。続いて残留する NO_3^- を除去するため 350°C のマッフル炉で 4 h 焼成した。これを Ox（Oxidized-DA）とした。

2. 1. 4 NH_3 処理

110°C で 1 h 乾燥させた DA 6 g を脱気処理と同様の石英管に入れ、所定の温度（ 500 、 700 、 800 、 900°C ）まで $150\text{ mL}/\text{min}$ の He 気流中で昇温した。所定温度に達した後 NH_3 に切り替え、 $250\text{ mL}/\text{min}$ の NH_3 気流中で 1 h 処理した。 NH_3 気流中で 500°C まで降温させ、ガスを He に切り替えて 500°C で 0.5 h NH_3 脱離した後、 He 気流中で室温まで放冷した。これを xAG（ $x00^\circ\text{C}$ Ammonia Gas Treated-DA）とした。

Xia ら¹²⁾により、カーボンナノチューブに吸着した NH_3 は昇温脱離において $120\sim 500^\circ\text{C}$ で完全に脱離すると報告されている。この報告に従い、 NH_3 処理後に 500°C での脱気を行った。

2. 2 吸着剤物性の測定

2. 2. 1 BET 比表面積・細孔分布測定

吸着剤 0.07 g を 110°C のオーブンで 1 h 乾燥させた後、測定用チューブに入れ、 300°C で 2 h 脱気を行った。その後液体窒素温度（ -196°C ）における N_2 吸脱着測定から BET 比表面積を得た。また、 t -プロット法によりマイクロ孔（ $< 2\text{ nm}$ ）表面積を得た¹³⁾。

2. 2. 2 元素分析

吸着剤を粉碎、乾燥（DA および Ox は空気中 110°C で 1 h 、OG および xAG は He 気流中 200°C で 1 h ）し、 1 mg をスズ箔に包み 980°C で完全燃焼した。燃焼によって生

じた CO_2 , H_2O , および NO_x を還元して得られる N_2 を定量することにより, C, H, N の含有率を求めた。また, 吸着剤の組成を C, H, N, O のみと仮定し, 100% から C, H, N 含有率を差し引くことにより O 含有率を算出した。

2. 3 Cu (II) イオンの吸着実験

2. 3. 1 吸着

初濃度を調整した CuCl_2 水溶液 25mℓ に 2 種の活性炭 (OG, 7AG) 50mg をそれぞれ添加し 25℃, 100rpm で吸着平衡に達するまで 2 日間振とうさせた。原子吸光光度計 (アナリティクイエナ, novAA300) を用いて濃度を測定し, 平衡吸着量を算出した。また吸着前後の pH (初期 pH 及び平衡 pH) を pH メーター (堀場製作所, D-21) で測定した。

さらに, 平衡濃度 C_e [mmol/ℓ] および平衡吸着量 Q_e [mmol/g] を以下のラングミュア式に当てはめ, 最大吸着容量 X_m [mmol/g] および吸着親和力 K_e [ℓ/mmol] を算出した。

ラングミュア式

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{X_m} C_e + \frac{1}{X_m K_e} \quad (1)$$

2. 3. 2 脱着

2. 3. 1 で吸着平衡に達した後, 溶液をデカンテーションにより除去し, 蒸留水 25mℓ を加えて 100rpm で 2 日間振とうさせ, 平衡濃度を測定し, 脱着量を算出した。

2. 3. 3 吸着の pH 依存性

0.1 または 1 M の HCl を用いて初期 pH を 2 ~ 6 に調整した初濃度 0.8 mmol/ℓ の CuCl_2 水溶液について 2. 3. 1 吸着と同様の方法で吸着剤 OG および 7AG について吸着実験を行った。なお, pH 6.3 以上では $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じてしまうため, pH はそれ以下に調整した。

3. 結果および考察

3. 1 吸着剤の物性

3. 1. 1 BET 比表面積および細孔構造

DA, OG, Ox, 5-9AGs の重量減少, BET 比表面積および細孔分布を Table 1 に示す。

700℃ 以下において NH_3 処理をしても, 重量減少および表面構造の変化はほとんどなかった。一方, 800℃ 以上での NH_3 処理により, 重量は 20% 近く減少し, メソ・マクロ孔比表面積は 2 倍以上に, 総比表面積は約 1.3 倍に増加した。 NH_3 のエッチング作用により炭素がガス化しメソ・マクロ孔が生成し, 総表面積が増加したのだと考えられる。Katsura ら¹⁴⁾ により, 高温 NH_3 処理により CH_4 が生成するという報告がなされている。

また, 活性炭表面上の酸性官能基と NH_3 の反応で生じた水によっても炭素がガス化したと考えられる。安部ら¹⁵⁾ によると水蒸気による C のガス化は 750℃ 以上で起こるとされている。

3. 1. 2 元素組成

元素分析によって得られた C, H, N, および O の組成含有率を Table 2 に示す。

5-9AGs すべてにおいて O 含有率は減少し, N 含有率は増加している。これは活性炭表面に存在する酸性官能基が NH_3 によって還元されて活性炭表面上にシアノ基等が生成したためと考えられる。シアノ基の生成は Chen W. ら¹⁶⁾ にも報告されている。

また, 800℃ 以上の NH_3 処理活性炭では O 含有率と共に C 含有率も減少している。 NH_3 の窒素原子が活性炭の炭素骨格に導入し, ピリジン類が生成したためと考えられる。これは Mangun ら¹⁷⁾ の報告と一致している。

表面積, 細孔分布といった構造および元素組成の測定結果より, 含有窒素のみによる影響を検討するため, OG および OG と構造が同様に窒素含有率が約 7.1 倍である 7AG の 2 種の活性炭を用いて Cu (II) イオン吸着実験を行った。なお, 8AG および 9AG は高い窒素含有率であったが構造が対照吸着剤である OG とは異なったため, 吸着実験には用いなかった。

3. 2 Cu (II) イオンの吸脱着

3. 2. 1 吸着

Cu (II) イオン吸着等温線を Fig. 1 に示す。また, ラングミュア等温式に当てはめ描いたラングミュア等温線を Fig. 2 に, それより算出した最大吸着容量および吸着親和力を Table 3 に示す。最大吸着容量は 7AG が OG の約 1.5 倍高く, 吸着親和力は OG のほうが若干高い値であった。

Cu (II) イオン平衡濃度と平衡 pH の関係を Fig. 3 に示す。OG より 7AG の平衡 pH は低い。OG のほうが H^+ を吸着しやすいということである。 NH_3 処理で窒素が活性炭に導入されたことにより表面の窒素周囲の π 電子雲密度が低下し, そのため π 電子雲への H^+ 及び Cu (II) イオン吸着量は減少したと考える。7AG において π 電子密度が低下したにもかかわらず Cu (II) イオン吸着量が増加したのは, π 電子雲とは異なる新たな吸着点と

Table 1 Properties of the carbon adsorbents

	Weight	BET surface	Micropore	Meso pore	Micropore
	loss [%]	area [m ² /g]	surface	surface area	surface
			area [m ² /g]	[m ² /g]	area ratio*
					[%]
DA	-	1074	899	175	83.7
OG	2.5	1013	859	155	84.7
Ox	-	815	408	406	50.1
5AG	2.4	1055	886	170	83.9
7AG	1.7	1029	878	151	85.3
8AG	22.9	1474	1029	445	69.8
9AG	19.1	1417	1043	374	73.6

* micropore surface area ratio = micropore surface area / BET surface area × 100

DA : De-Ashed activated carbon, OG: Out-Gassed DA, Ox: Oxidized DA,
5-9AG: Ammonia Gas treated DA at 500-900°C

Table 2 Elemental compositions of the carbon adsorbents

	C [w%]	H [w%]	N [w%]	O *[w%]
DA	93.4	0.03	0.37	6.21
OG	96.0	0.00	0.39	3.59
Ox	82.6	0.07	1.05	16.3
5AG	94.7	0.06	0.86	4.37
7AG	93.1	0.01	2.76	4.16
8AG	91.7	0.01	3.60	4.69
9AG	92.4	0.00	3.38	4.26

* balance

Fig. 1 Adsorption isotherms of Cu(II) ions onto out-gassed (OG) and 700 °C ammonia gas treated (7AG) activated carbon

●; OG, ▲; 7AG

Fig. 2 Langmuir plots of adsorption isotherms for Cu(II) ions adsorption onto out-gassed (OG) and 700 °C ammonia gas treated (7AG) activated carbons

●; OG, ▲; 7AG

Table 3 Langmuir parameters of Cu(II) ions adsorption

	X_m [mmol/g]	K_e [l/mmol]	R^2
OG	0.0958	18.6	0.9951
7AG	0.143	14.0	0.9977

X_m : maximum adsorption capacity, K_e : adsorption affinity

なった窒素原子へCu(II)イオンが選択的に吸着したためと考えられる。

3. 2. 2 脱着

Cu(II)イオンの初濃度と吸脱着量の関係をFig. 4に示す。7AGの吸着量はOGより高いにもかかわらず脱着量は低い。7AGの吸着点として考えられるのは π 電子雲と窒素であるが、OGの脱着結果から、 π 電子雲に吸着したCu(II)イオンは脱着すると分かっているため、7AGにおいて脱着したCu(II)イオンをすべて π 電子雲へ吸着したものと仮定する。脱着量がOGよりも低下している原因として、3. 2. 1で述べたように活性炭表面の π 電子密度が低下し、 π 電子雲へのCu(II)イオン吸着量が減少したためと考えられる。7AGから脱着したCu(II)イオンはすべて π 電子雲に吸着したものと仮定したが、これはつまり窒素に吸着したCu(II)イオンは脱着が困難であるということである。これはCu(II)イオンの π 電子雲との相互作用よりも窒素との相互作用のほうが強いためと考えられる。窒素原子の持つ非共有電子対にCu(II)イオンが電荷移動錯体をつくり吸着したと考えられる。これは π 電子雲との相互作

用より強いいため、脱着しにくく、さらに吸着親和力は高くなると推測できる。しかしTable 3より、OGの吸着親和力のほうが高かった。Cu(II)イオンは水溶液中で式(6)の平衡状態で存在し、pHを上昇させるとpH6.3付近でCu(OH)₂が生じ始めるため、pH6付近ではCu(OH)⁺が多く存在していると考えられる。

Cu²⁺の水和水に比べCu(OH)⁺のそれは分解されやすくCu(OH)⁺のほうが吸着しやすいと考え、平衡pHが高くCu(OH)⁺の存在率の高いOGのほうがCu(II)イオン吸着に有利である。そのためOGによる吸着が有利となり吸着親和力に差が出たと推測できる。

3. 2. 3 吸着のpH依存性

初濃度を0.8mmol/Lと一定とし初期pHを2-6に調整したときの吸着実験における平衡pHと平衡吸着量の関係をFig. 5に示す。OGではpH5.5以下ではほとんど吸着しない。これは、低pHではH⁺濃度が高いためCu²⁺とH⁺との競争吸着により、表面被覆率においてH⁺吸着が

Fig. 3 Relationship between equilibrium Cu(II) ions concentration and equilibrium pH when Cu(II) ions were adsorbed onto out-gassed (OG) and 700 °C ammonia gas treated (7AG) activated carbons
●; OG, ▲; 7AG

Fig. 5 Changes in adsorption amounts of Cu(II) ions onto out-gassed (OG) and 700 °C ammonia gas treated (7AG) activated carbons as a function of equilibrium solution pH (pH_e)
●; OG, ▲; 7AG

Fig. 4 Adsorption and desorption amounts of Cu(II) ions onto out-gassed (OG) and 700 °C ammonia gas treated (7AG) activated carbons against initial Cu(II) ions concentration
●; adsorption to OG, ▲; adsorption to 7AG, ○; desorption from OG, △; desorption from 7AG after adsorption equilibrium is attained with the corresponding initial concentration for the adsorption

勝るため、さらに、3. 2. 2で述べたように低 pH における Cu (II) イオンの化学種が Cu^{2+} でありこれは高 pH において存在する化学種 $Cu(OH)^+$ よりも吸着しにくいと考える。しかし 7AG では低 pH からの吸着が可能であった。3. 2. 1に述べたように表面に導入された窒素は H^+ よりも Cu (II) イオンを選択的に吸着するためと考えられる。また、7AG では $Cu(OH)^+$ の存在しない pH5. 5 以下においても吸着が観測されたことから、 $Cu(OH)^+$ 以外に Cu^{2+} の吸着も可能になったと推測できる。

4. 結論

NH_3 で処理することにより窒素原子を導入させた活性炭を作成した結果、以下のことが明らかになった。

1. NH_3 処理により窒素含有率が増加し、800 °C 以上の NH_3 処理ではエッチング作用によって BET 比表面積、メソ・マクロ孔表面積も増加した。
2. 窒素の導入により活性炭表面上の π 電子密度が低下し、 H^+ 吸着量が減少した。
3. H^+ は π 電子雲への吸着選択性は高いが窒素には吸着しにくい。
4. 活性炭表面上の窒素は Cu (II) イオンを選択的に吸着し H^+ の影響を受けにくいとため NH_3 処理活性炭による Cu (II) イオン吸着量は増加した。
5. 窒素と Cu (II) イオンの吸着は電荷移動相互作用による吸着であると考えられ、強い相互作用であるため π 電子雲との相互作用に比べて脱着が困難である。
6. 窒素原子の導入により低 pH の水溶液からの Cu

(II)イオン吸着が可能となった。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は、日本学術振興会・科学技術研究費補助金・基盤研究C「炭素の表面科学と水質汚染物質の吸着・分解メカニズムの解明(No.20510072)」の助成を受けたものである。また、本研究を進めるにあたり、多岐にわたるご援助をいただきました千葉大学総合衛生管理機構の長尾啓一機構長(教授、医学博士)に厚く御礼申し上げます。

要 約

石炭系活性炭を1,000℃でHe処理(OG)または500～900℃でNH₃処理(5-9AG)した。AGsにおいて、処理温度の上昇に伴い窒素含有率は増加し、800℃以上では表面積も増加した。OGおよび7AGを用いた水溶液中のCu(II)イオンの吸着実験の結果、7AGのほうがCu(II)イオン吸着量が大きく、H⁺吸着量が小さかった。また、7AGでは低pHでのCu(II)イオン吸着が可能であった。窒素の導入によりπ電子密度が低下し、さらにCu(II)イオンの吸着選択性が発生したと考えられる。また、7AGのCu(II)イオン脱着量が低いことから、窒素へのCu(II)イオン吸着親和性は大きいと推測できる。

文 献

- 浅見輝男, 本間 慎, 田辺晃生, 畑 明郎: 生野鉾山などから排出されたカドミウム, 亜鉛, 鉛, 銅による市川・円山川底質の汚染, 日本土壌肥科学雑誌, **52-5**, 433-438 (1981)
- 環境省: 水質汚濁防止法排水基準を定める省令 (2006)
- 厚生労働省: 水道法水質基準に関する省令 (2001)
- 石原 篤: 活性炭吸着, pp30-31, 「絵とき下水・汚泥処理の基礎」, タクマ環境技術研究会編集, 株式会社オーム社, 東京 (2005)
- Sato, S., Yoshihara, K., Moriyama, K., Machida, M. and Tatsumoto, H.: Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution. *Applied Surface Science*, **253**, 8554-8559 (2007)
- Amuda, O.S., Giwa, A.A. and Bello, I.A.: Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, **36**, 174-181 (2007)
- 吉原和矢, 町田 基, 相川正美, 藤村葉子, 立本英機: 活性炭の酸性官能基の有無がカドミウムイオンの吸着・脱着挙動に及ぼす影響, 環境化学, **17-4**, 635-641 (2007)
- Koh, M. and Nakajima, T.: Adsorption of aromatic compounds on CxN-coated activated carbon. *Carbon*, **38**, 1947-1954 (2000)
- Przepiorski, J.: Enhanced adsorption of phenol from water by ammonia-treated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **B135**, 453-456 (2006)
- Dastgheib, S.A., Karanfil, T. and Cheng, W.: Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters. *Carbon*, **42**, 547-557 (2004)
- Mangun, C.L., Benak, K.R., Economy, J. and Foster, K.L.: Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon*, **39**, 1809-1820 (2001)
- Xia, W., Wang, Y., Bergsträßer, R., Kundu, S. and Muhler, M.: Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. *Applied Surface Science*, **254**, 247-250 (2007)
- 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫: BET理論による比表面積の測定, pp38-42, 「吸着の科学第2版」, 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 丸善株式会社, 東京 (2001)
- Katsura, M., Nishimaki, K., Nakagawa, T., Yamamoto, T.A., Hirota, M. and Miyake, M.: Thermodynamics of the formation of CH₄ by the reaction of carbon materials by a stream of NH₃. *Journal of Nuclear Materials*, **258-263**, 839-842 (1998)
- 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫: 活性炭の製造法, pp184-186, 「吸着の科学第2版」, 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 丸善株式会社, 東京 (2001)
- Chen, W., Cannon, F.S. and Rangel-Mendez, J.R.: Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. I: Characterization of NH₃ thermally tailored GACs. *Carbon*, **43**, 573-580 (2005)