

ZIELONA CHEMIA



*Uniwersytet Śląski w Katowicach
Instytut Chemii - Zakład Chemii Analitycznej
ul. Szkolna 9*

Spis treści

Regulamin pracowni laboratoryjnej.....	3
Tematyka ćwiczeń laboratoryjnych.....	4
Literatura.....	5
ĆWICZENIE 1. Zastosowanie ultradźwięków do ekstrakcji sekwencyjnej BCR osadu dennego ..	6
ĆWICZENIE 2. Mineralizacja mikrofalowa próbki roślinnej.....	11
ĆWICZENIE 3. Zastosowanie węgla aktywnego jako „zielonego” sorbentu w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej.....	14
ĆWICZENIE 4. Adsorpcja kationowych kompleksów jonów Cd(II) oraz Cu(II) z udziałem 1,10-fenantroliny na kolumnach wypełnionych krzemionką modyfikowaną grupami cyjanowymi	17
ĆWICZENIE 5. Recykling glinu z odpadów	19
ĆWICZENIE 6. Pochodne kwasu węglowego – otrzymywanie mocznika.....	22
ĆWICZENIE 7. Stałe materiałowe biokomponentów do paliw płynnych. Napięcie powierzchniowe.....	25
ĆWICZENIE 8. Stałe materiałowe biokomponentów do paliw płynnych. Współczynnik ściśliwości adiabatycznej i współczynnik rozszerzalności termicznej.....	27



Regulamin pracowni laboratoryjnej

1. Ćwiczenia rozpoczynają się i kończą zgodnie z ustalonym podziałem godzin.
2. W pracowni mogą przebywać wyłącznie studenci należący do grupy wykonującej ćwiczenia.
3. Obecność w pracowni obowiązuje przez cały czas trwania ćwiczeń. Studentowi wolno opuścić pracownię po uprzednim zgłoszeniu osobie prowadzącej ćwiczenia.
4. Godziny ćwiczeń należy poświęcić intensywnej pracy.
5. Palenie tytoniu, papierosów elektronicznych i spożywanie posiłków na pracowni jest zabronione.
6. Pracować wolno tylko w wyznaczonym miejscu, posługując się chemikaliami i sprzętem przydzielonym do danego stanowiska.
7. Każdy student zobowiązany jest posiadać własny fartuch laboratoryjny, okulary ochronne, ścierki do szkła i stołu, niezmywalny pisak do szkła, mydło, ręcznik oraz środek myjący do szkła.
8. W pracowni należy utrzymywać wzorową czystość i porządek (dotyczy to nie tylko szkła laboratoryjnego, stołów, szafek, ale również półek, zlewu, podłogi, etc.). Wszelkie rzeczy osobiste (np. torby) należy przechowywać w wyznaczonych do tego celu szafkach. Wierzchnie okrycia należy pozostawić w szatni. Przed wyjściem z pracowni należy starannie umyć ręce.
9. Z odczynników należy korzystać zgodnie z zasadami pracy laboratoryjnej.
10. Ciecze żrące (np. resztki stężonych roztworów kwasów i zasad) należy zlewać do wyznaczonych w tym celu pojemników, a inne roztwory do zlewu, spłukując dobrze wodą.
11. Zabrania się wnoszenia jakichkolwiek odczynników z pracowni.
12. Prądu, gazu, wody wodociągowej oraz destylowanej należy używać jak najoszczędniej.
13. Wszystkie prace z substancjami łatwopalnymi, toksycznymi i cuchnącymi należy przeprowadzać pod wyciągiem.
14. Wychodząc z pracowni należy zgasić wszystkie palniki, skontrolować szczelność kurków gazowych oraz zamknąć główne zawory gazu i wody.
15. W przypadku pożaru nie należy wywoływać paniki. W miarę możliwości pożar zlokalizować, usunąć z najbliższego otoczenia materiały łatwopalne i przystąpić do gaszenia, stosując znajdujące się w pracowni środki gaśnicze (gaśnica).
16. O każdym skaleczeniu, oparzeniu i złym samopoczuciu należy niezwłocznie poinformować osobę prowadzącą ćwiczenia.
17. Ważenie na wagach technicznych i analitycznych powinno odbywać się zgodnie z obowiązującymi zasadami. Każde nieprawidłowe działanie wagi oraz jej zanieczyszczenie należy zgłosić osobie prowadzącej ćwiczenia.



Tematyka ćwiczeń laboratoryjnych

- ĆWICZENIE 1. Zastosowanie ultradźwięków do ekstrakcji sekwencyjnej BCR osadu dennego.
dr Marzena Dabioch, pracownia 70, ul. Szkolna 7
- ĆWICZENIE 2. Mineralizacja mikrofalowa próbki roślinnej (ćw. na 2 pracownie).
dr Marzena Dabioch, pracownia 70, ul. Szkolna 7
- ĆWICZENIE 3. Zastosowanie węgla aktywnego jako „zielonego” sorbentu w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej (ćw. na 2 pracownie).
dr Barbara Feist, pracownia 33, ul. Szkolna 7
- ĆWICZENIE 4. Adsorpcja kationowych kompleksów jonów Cd(II) oraz Cu(II) z udziałem 1,10-fenantroliny na kolumnach wypełnionych krzemionką modyfikowaną grupami cyjanowymi.
dr Barbara Feist, pracownia 33, ul. Szkolna 7
- ĆWICZENIE 5. Recykling glinu z odpadów.
dr Violetta Kozik, pracownia 70, ul. Szkolna 7
- ĆWICZENIE 6. Pochodne kwasu węglowego – otrzymywanie mocznika.
dr Violetta Kozik, pracownia 70, ul. Szkolna 7
- ĆWICZENIE 7. Stałe materiałowe biokomponentów do paliw płynnych. Napięcie powierzchniowe.
dr hab. Marzena Dzida, pracownia 124 i 126, ul. Bankowa 14
- ĆWICZENIE 8. Stałe materiałowe biokomponentów do paliw płynnych. Współczynnik ściśliwości adiabatycznej i współczynnik rozszerzalności termicznej.
dr hab. Marzena Dzida, pracownia 124 i 126, ul. Bankowa 14



Literatura

- [1] Anastas P.T., Warner J., „*Green Chemistry. Theory and Practice*”, Oxford Univ. Press, Oxford 1998
- [2] Tundo P., Anastas P., „*Green Chemistry: challenging perspectives*”, Oxford Univ. Press, Oxford 2000
- [3] Clark J.H., Rhodes C.N., „*Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents*”, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000
- [4] Burczyk B., „*Zielona chemia. Zarys*”, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006
- [5] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., „*Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*”, WNT, Warszawa 2000
- [6] Cygański A., „*Chemiczne metody analizy ilościowej*”, WNT, Warszawa 2013
- [7] Dabioch M., „*Emisyjna spektrometria optyczna*” Skrypt dla słuchaczy studiów podyplomowych „Analiza instrumentalna”, UŚ, Katowice 2015
- [8] Feist B., „*Metody instrumentalne w praktyce*” Skrypt dla studentów kierunku Chemia, UŚ, Katowice 2013 (rozdział 1.2 oraz 2.2)
- [9] Śliwiński A., „*Ultradźwięki i ich zastosowanie*”, WNT, Warszawa 1993
- [10] Ernst E. „*Zastosowania spektroskopii ultradźwiękowej w badaniu reakcji chemicznych. Elementy akustyki molekularnej*” Skrypt, UŚ, Katowice 1991

Karty charakterystyk stosowanych substancji są dostępne w pracowniach oraz na stronach internetowych:

<http://www.sigmaaldrich.com/poland.html>

<http://www.poch.com.pl/1/karty-charakterystyk>



ĆWICZENIE 1

Zastosowanie ultradźwięków do ekstrakcji sekwencyjnej BCR osadu dennego

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zastosowanie ultradźwięków do ekstrakcji sekwencyjnej osadu dennego pochodzącego z różnych punktów zlokalizowanych na terenie Zbiornika Goczałkowice.

II. Zasada oznaczania

Jedną z najczęściej stosowanych ekstrakcji sekwencyjnych jest ekstrakcja zaproponowana przez organizację Komisji Europejskiej o nazwie The Community Bureau of Reference (BCR), obecnie zwana organizacją The Standards, Measurement and Testing Programme (SM&T). Opracowała ona prosty, trójstopniowy projekt ekstrakcji sekwencyjnej, służący zidentyfikowaniu różnych frakcji bioprzyswajalnych metali śladowych w próbkach, takich jak osady denne.

W schemacie BCR można wyróżnić następujące frakcje:

1. **frakcja wymienna**, rozpuszczalna w wodzie i kwasach (ekstrahent: CH_3COOH) do zidentyfikowania i oznaczenia zawartości metali przyswajalnych i związanych z węglanami
2. **frakcja podatna na redukcję** (ekstrahent: $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) do zidentyfikowania i oznaczenia zawartości metali wbudowanych w tlenki żelaza i manganu
3. **frakcja podatna na utlenianie** (ekstrahent: H_2O_2 / $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) do zidentyfikowania i oznaczenia zawartości frakcji organicznej i siarczkowej

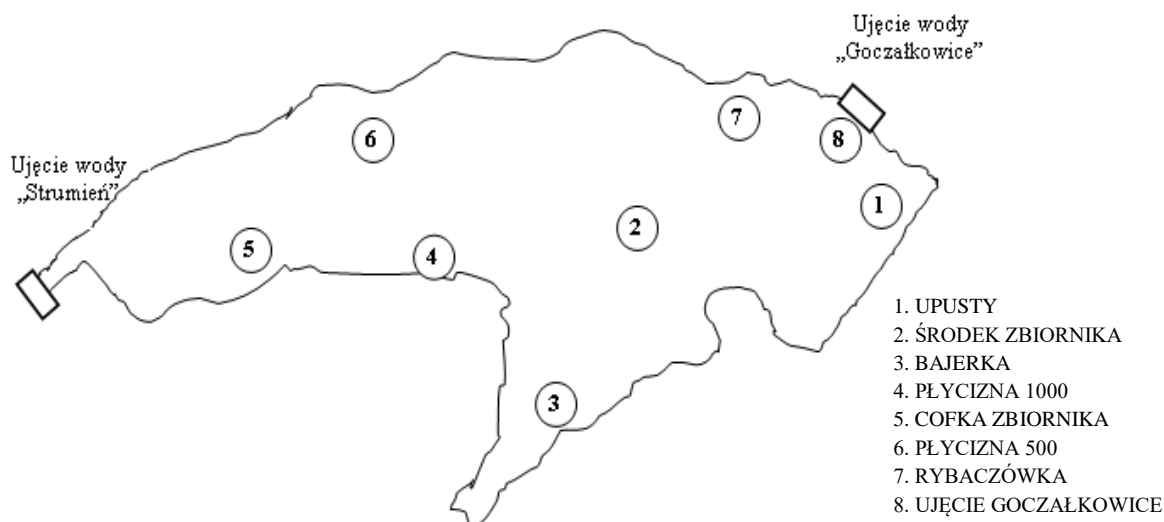
Tab. 1. Ekstrakcja sekwencyjna wg schematu BCR wspomagana ultradźwiękami.

Etap	Ekstrahent	Frakcja	Warunki przebiegu ekstrakcji
1	1 g próbki + 20 mL 0,11 mol/L CH_3COOH	frakcja wymienna	ekstrakcja w łaźni ultradźwiękowej 7 min. (temp. pokojowa), sączenie
2	pozostałość z etapu (1) + 20 mL 0,1 mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (pH 2)	frakcja podatna na redukcję	ekstrakcja w łaźni ultradźwiękowej 7 min. (temp. pokojowa), sączenie
3	pozostałość z etapu (2) + 10 mL 8,8 mol/L H_2O_2 + 25 mL 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (pH 2)	frakcja podatna na utlenianie	ekstrakcja w łaźni ultradźwiękowej 2 min. (temp. pokojowa), 1 h w 85°C (redukcja do kilku mL), ekstrakcja w łaźni ultradźwiękowej 6 min. (temp. pokojowa), sączenie



Pobieranie próbek osadów dennych

Próbki osadów dennych zostały pobrane w ośmiu różnych miejscach na terenie Zbiornika Goczałkowice, zidentyfikowanych za pomocą przyrządu pomiarowego GPS (Rys. 1).



Rys. 1. Miejsca pobierania próbek osadów dennych ze Zbiornika Goczałkowice.

Przygotowanie próbek osadów dennych do analizy

Próbki osadów dennych suszono w temperaturze pokojowej, a następnie rozdrobniono i przesiano przez sito o średnicy oczek do 2 mm. Próbki rozcierano w moździerzu porcelanowym w celu ujednoczenia masy. Przed samą ekstrakcją sekwencyjną próbki osadów dennych suszono na szkiełkach zegarkowych w suszarce w temperaturze 60°C przez 2 h.

III. Aparatura, sprzęt i odczynniki

Aparatura i sprzęt: optyczny spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES), waga techniczna, waga analityczna, pehametr z elektrodą szklaną, łaźnia ultradźwiękowa, łaźnia wodna, płyta grzewcza, sączi bibułowe średnie (389) lub twarde (390), pipety, zlewki, cylinder miarowy, kolbki stożkowe ze szlifem, kolby miarowe, naczynka wagowe, lejki szklane, bagietka szklana, plastikowe pojemniki.

Odczynniki: kwas octowy o stężeniu 99,5%, chlorowodorek hydroksyloaminy, nadtlenuk wodoru o stężeniu 30%, octan amonu, kwas azotowy(V) o stężeniu 65%, roztwory wzorcowe pierwiastków o stężeniu 1000 i 100 µg/mL.



IV. Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie odczynników do ekstrakcji sekwencyjnej

- **kwasy octowy (CH_3COOH) o stężeniu 0,11 mol/L**
pobrać 6,3 mL (*3,15 mL) 99,5% CH_3COOH i przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 mL (*500 mL), którą następnie uzupełnić do kreski wodą redestylowaną.
- **chlorowodorek hydroksyloaminy ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) o stężeniu 0,1 mol/L (pH 2)**
odważyć 6,95 g (*3,475 g) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, przenieść ilościowo do zlewki o pojemności 1000 mL (*600 mL) i rozpuścić w wodzie redestylowanej. Następnie zakwasić 65% HNO_3 do pH 2, przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1000 mL (*500 mL), uzupełnić wodą redestylowaną do kreski i dobrze wymieszać.
- **nadtlenek wodoru (H_2O_2) o stężeniu 8,8 mol/L**
odmierzyć w cylindrze 448,5 mL (*224,25 mL) 30% H_2O_2 i przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 500 mL (*250 mL), którą następnie uzupełnić wodą redestylowaną do kreski i dobrze wymieszać.
- **octan amonu ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) o stężeniu 1 mol/L (pH 2)**
odważyć 77,08 g (*38,54 g) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ i przenieść ilościowo do zlewki o pojemności 1000 mL (*600 mL) i rozpuścić w wodzie redestylowanej. Za pomocą 65% HNO_3 doprowadzić do pH 2, przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 1000 mL (*500 mL), a następnie uzupełnić wodą redestylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

2. Przebieg procedury ekstrakcji sekwencyjnej wspomaganej ultradźwiękami

Etap 1. ekstrakcja frakcji metali przyswajalnych i związanych z węglanami

Na wadze analitycznej odważyć 1 g próbki osadu dennego (w trzech powtórzeniach), przenieść ilościowo do kolbki stożkowej ze szlifem i dodać 20 mL 0,11 mol/L CH_3COOH . Kolbkę zabezpieczyć korkiem lub parafilmem i umieścić w łaźni ultradźwiękowej w temperaturze pokojowej (7 minut), następnie przesączyć roztwór z nad osadu przez sączek twardy do plastikowego pojemnika i pozostawić do analizy w lodówce w temperaturze 4°C.

Etap 2. ekstrakcja metali wbudowanych w tlenki żelaza i manganu

Do osadu z etapu 1. dodać 20 mL 0,1 mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ o pH 2, kolbkę zamknąć i poddać działaniu ultradźwięków w temperaturze pokojowej (7 minut), następnie przesączyć roztwór z nad osadu przez sączek twardy do plastikowego pojemnika i pozostawić do analizy w lodówce w temperaturze 4°C.

Etap 3. ekstrakcja frakcji organicznej i siarczkowej

Do pozostałości z etapu 2. dodać 10 mL 8,8 mol/L H_2O_2 i poddać działaniu ultradźwięków w temperaturze pokojowej (2 minuty), później ogrzewać próbkę w łaźni wodnej ok. 1 h w temperaturze 85°C, po odparowaniu roztworu do objętości kilku mililitrów, dodać 25 mL 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o pH 2 i ługować w łaźni ultradźwiękowej (6 minut), po tym czasie przesączyć roztwór z nad osadu przez sączek twardy do plastikowego pojemnika i pozostawić do analizy w temperaturze 4°C.



3. Przygotowanie krzywej wzorcowej

Przeprowadzić analizę jakościową i ilościową badanych próbek osadów dennych. Następnie na podstawie otrzymanych wyników przygotować krzywą wzorcową do oznaczania wybranych pierwiastków w poszczególnych frakcjach osadów dennych. W tym celu do 5 kolbek miarowych o pojemności 25 mL wprowadzić obliczoną ilość roztworu wzorcowego wybranych pierwiastków oraz 65% kwas azotowy(V), tak aby jego stężenie w końcowej objętości wynosiło 2 mol/L. Kolbki uzupełnić wodą redestylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

4. Pomiar zawartości pierwiastków przy wykorzystaniu techniki optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprężonej indukcyjnie (ICP-OES)

W uzyskanych roztworach z poszczególnych frakcji ekstrakcji sekwencyjnej BCR oznaczyć zawartość wybranych pierwiastków techniką ICP-OES. Równolegle dokonać pomiaru zawartości pierwiastków w ślepych próbach.

V. Opracowanie wyników, sprawozdanie

- Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków przedstawić w tabeli (wg wzoru zamieszczonego w Tab. 2) oraz graficznie na rysunkach jako zawartość pierwiastka ($\mu\text{g/g s.m.}$) lub (mg/kg s.m.) w poszczególnych frakcjach osadu dennego i jako procentowa zawartość pierwiastka w poszczególnych frakcjach osadu dennego.

Tab. 2. Stężenia pierwiastków ($\mu\text{g/g s.m.}$) lub (mg/kg s.m.).

OSAD DENNY nr 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	Pierwiastek
OSAD DENNY nr 1	
Masa próbki A (g)	
Masa próbki B (g)	
Masa próbki C (g)	
$V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (mL)	
$V_{\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}}$ (mL)	
$V_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}$ (mL)	
Ślepa próba CH_3COOH ($\mu\text{g/mL}$)	
Ślepa próba $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ($\mu\text{g/mL}$)	
Ślepa próba $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ($\mu\text{g/mL}$)	
Frakcja 1 A ($\mu\text{g/mL}$)	
Frakcja 1 B ($\mu\text{g/mL}$)	
Frakcja 1 C ($\mu\text{g/mL}$)	
Frakcja 2 A ($\mu\text{g/mL}$)	
Frakcja 2 B ($\mu\text{g/mL}$)	
Frakcja 2 C ($\mu\text{g/mL}$)	
Frakcja 3 A ($\mu\text{g/mL}$)	
Frakcja 3 B ($\mu\text{g/mL}$)	
Frakcja 3 C ($\mu\text{g/mL}$)	
Frakcja 1 ($\mu\text{g/g}$) $[(F1 \mu\text{g/mL} - \text{ślepa próba } \mu\text{g/mL}) \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{ mL} / m_{\text{próbki}} \text{ g}]$	
Frakcja 2 ($\mu\text{g/g}$) $[(F2 \mu\text{g/mL} - \text{ślepa próba } \mu\text{g/mL}) \cdot V_{\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}} \text{ mL} / m_{\text{próbki}} \text{ g}]$	
Frakcja 3 ($\mu\text{g/g}$) $[(F3 \mu\text{g/mL} - \text{ślepa próba } \mu\text{g/mL}) \cdot V_{\text{CH}_3\text{COONH}_4} \text{ mL} / m_{\text{próbki}} \text{ g}]$	

A, B, C – kolejne powtórzenia w obrębie danego osadu dennego



- Na podstawie uzyskanych wyników obliczyć wartość średnią, odchylenie standardowe oraz względne odchylenie standardowe (RSD%) dla powtórzeń w obrębie poszczególnych frakcji osadu dennego.
- Wyznaczyć granice wykrywalności i oznaczalności pierwiastków w roztworze w $\mu\text{g/mL}$ oraz znając objętość i masę badanych próbek osadu dennego w poszczególnych frakcjach przedstawić granice wykrywalności i oznaczalności w $\mu\text{g/g}$ suchej masy.

Tab. 3. Granice wykrywalności pierwiastków w roztworze ($\mu\text{g/mL}$) i w poszczególnych frakcjach osadu dennego ($\mu\text{g/g s.m.}$).

Pierwiastek	w roztworze ($\mu\text{g/mL}$)	Granice wykrywalności w badanych próbkach osadu dennego		
		F1 ($\mu\text{g/g}$) m=1 g V=20 mL	F2 ($\mu\text{g/g}$) m=1 g V=20 mL	F3 ($\mu\text{g/g}$) m=1 g V=25 mL

Tab. 4. Granice oznaczalności pierwiastków w roztworze ($\mu\text{g/mL}$) i w poszczególnych frakcjach osadu dennego ($\mu\text{g/g s.m.}$).

Pierwiastek	w roztworze ($\mu\text{g/mL}$)	Granice oznaczalności w badanych próbkach osadu dennego		
		F1 ($\mu\text{g/g}$) m=1 g V=20 mL	F2 ($\mu\text{g/g}$) m=1 g V=20 mL	F3 ($\mu\text{g/g}$) m=1 g V=25 mL

F1- frakcja wymienna; F2- frakcja podatna na redukcję; F3-frakcja podatna na utlenianie

VI. Efekty kształcenia

- Student potrafi przeprowadzić ekstrakcję sekwencyjną wspomaganą ultradźwiękami.
- Student potrafi przeprowadzić analizę jakościową badanej próbki oraz wskazać najbardziej optymalną linię spektralną analizowanego pierwiastka.
- Student potrafi przeprowadzić analizę półilościową badanej próbki, a następnie znając orientacyjne stężenia pierwiastków w próbce jest w stanie określić stężenia pierwiastków w poszczególnych wzorcach i przygotować roztwory do krzywej kalibracyjnej.
- Student potrafi zbudować program oraz dobrać warunki pomiarowe do optymalnego oznaczania wybranych pierwiastków.
- Student potrafi opracować i zinterpretować wyniki analizy uzyskane techniką ICP-OES oraz dokonać ich statystycznej oceny.



ĆWICZENIE 2

Mineralizacja mikrofalowa próbki roślinnej

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest mineralizacja mikrofalowa w systemie zamkniętym próbki roślinnej i porównanie jej z mineralizacją w systemie otwartym.

II. Zasada oznaczania

Mineralizacja polega na rozkładzie i utlenieniu związków organicznych zawartych w próbce roślinnej za pomocą stężonego kwasu azotowego(V) i przeprowadzeniu powstałych składników nieorganicznych do roztworu.

Mineralizacja mikrofalowa prowadzona jest w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem w układzie zamkniętym (tzw. bomba teflonowa), natomiast mineralizacja w mineralizatorze M-9 prowadzona jest w podwyższonej temperaturze ale bezciśnieniowo w systemie otwartym.

III. Aparatura, sprzęt i odczynniki

Aparatura i sprzęt: optyczny spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES), mineralizator mikrofalowy, mineralizator M-9, waga analityczna, saszki bibułowe średnie (389) lub twarde (390), pipety, kolby miarowe, naczynka wagowe, lejki szklane.

Odczynniki: kwas azotowy(V) o stężeniu 65%, roztwory wzorcowe pierwiastków o stężeniu 1000 i 100 $\mu\text{g/mL}$.

IV. Wykonanie ćwiczenia

1. Mineralizacja w systemie otwartym (mineralizator M-9)

W celu przeprowadzenia mineralizacji w systemie otwartym w naczynku wagowym należy odważyć na wadze analitycznej 0,5 g wysuszonej próbki roślinnej (w siedmiu powtórzeniach) i przenieść ilościowo do szklanych kolb mineralizacyjnych mineralizatora M-9. Następnie do 7 próbek dodać 6 mL 65% HNO_3 , jednocześnie do pozostałych 2 kolb mineralizacyjnych wprowadzić 6 mL 65% HNO_3 jako ślepe próby. Probki ogrzewać w temperaturze 120°C, a po wystudzeniu przenieść ilościowo do kolbek miarowych o pojemności 25 mL, uzupełnić wodą redestylowaną do kreski i dobrze wymieszać. Jeżeli zajdzie potrzeba to próbki przesączyć na sączku średnim (389) lub twardym (390).

2. Mineralizacja w systemie zamkniętym (mineralizator mikrofalowy)

W celu przeprowadzenia mineralizacji mikrofalowej w systemie zamkniętym w naczynku wagowym należy odważyć na wadze analitycznej 0,5 g wysuszonej próbki roślinnej (w trzech powtórzeniach), przenieść ilościowo do naczynka teflonowego i dodać 6 mL 65% HNO_3 .



Po umieszczeniu w mineralizatorze mikrofalowym prowadzić mineralizację wg zapisanego programu. Po zakończeniu mineralizacji zimny roztwór przenieść ilościowo do kolbki miarowej o pojemności 25 mL, uzupełnić wodą redestylowaną do kreski i dobrze wymieszać. Równolegle przeprowadzić mineralizację ślepej próby z użyciem 6 mL 65% HNO₃.

3. Pomiar zawartości pierwiastków przy wykorzystaniu techniki optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES)

W uzyskanych roztworach oznaczyć zawartość wybranych pierwiastków techniką ICP-OES. Równolegle dokonać pomiaru zawartości pierwiastków w ślepych próbach.

V. Opracowanie wyników, sprawozdanie

- Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków w obu rodzajach mineralizacji przedstawić w tabeli (wg wzoru zamieszczonego w Tab. 1) oraz graficznie na rysunkach.
- Na podstawie uzyskanych wyników obliczyć wartość średnią, odchylenie standardowe oraz względne odchylenie standardowe (RSD%).

Tab. 1. Stężenia pierwiastków ($\mu\text{g/g s. m.}$).

Próbka roślinna	Pierwiastek
Masa próbki A (g)	
Masa próbki B (g)	
Masa próbki C (g)	
V_{kolby} (mL)	
Ślepa próba ($\mu\text{g/mL}$)	
Próbka A ($\mu\text{g/mL}$)	
Próbka B ($\mu\text{g/mL}$)	
Próbka C ($\mu\text{g/mL}$)	
Próbka A ($\mu\text{g/g}$) $[(\text{Próbka A } \mu\text{g/mL} - \text{ślepa próba } \mu\text{g/mL}) * V_{\text{kolby}} \text{ mL} / m_{\text{próbki}} \text{ g}]$	
Próbka B ($\mu\text{g/g}$) $[(\text{Próbka B } \mu\text{g/mL} - \text{ślepa próba } \mu\text{g/mL}) * V_{\text{kolby}} \text{ mL} / m_{\text{próbki}} \text{ g}]$	
Próbka C ($\mu\text{g/g}$) $[(\text{Próbka C } \mu\text{g/mL} - \text{ślepa próba } \mu\text{g/mL}) * V_{\text{kolby}} \text{ mL} / m_{\text{próbki}} \text{ g}]$	
Średnia ($\mu\text{g/g}$)	
Odchylenie standardowe	
RSD (%)	

A, B, C – kolejne powtórzenia próbki roślinnej



VI. Efekty kształcenia

- Student potrafi przeprowadzić mineralizację mikrofalową oraz mineralizację w systemie otwartym z zachowaniem zasad bezpieczeństwa.
- Student potrafi przeprowadzić analizę jakościową analizowanej próbki oraz wskazać najlepszą linię spektralną badanego pierwiastka.
- Student potrafi przeprowadzić analizę ilościową badanej próbki, a następnie określić stężenia pierwiastków w poszczególnych wzorcach i przygotować roztwory do krzywej kalibracyjnej.
- Student potrafi zbudować program oraz dobrać warunki pomiarowe do optymalnego oznaczania wybranych pierwiastków.
- Student potrafi opracować i zinterpretować wyniki analizy uzyskane techniką ICP-OES oraz dokonać ich statystycznej oceny.



ĆWICZENIE 3

Zastosowanie węgla aktywnego jako „zielonego” sorbentu w dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z właściwościami sorpcyjnymi węgla aktywnego wykorzystywanego jako „zielony” sorbent w analizie śladowej jonów metali oraz zapoznanie się z techniką dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej.

II. Zasada oznaczania

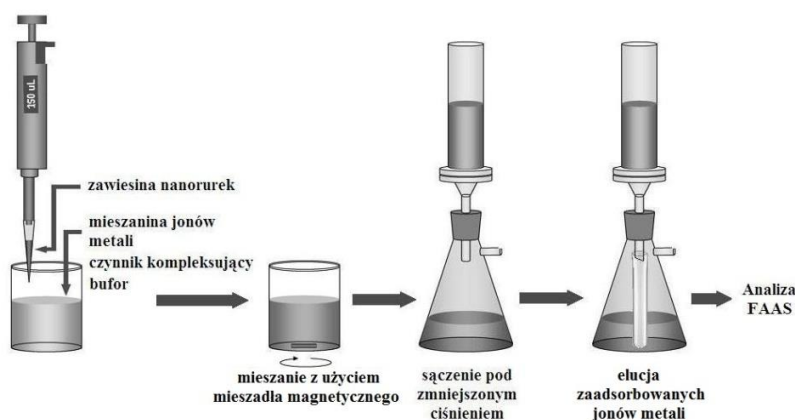
Zasada oznaczania jonów metali (Pb, Cd, Zn) polega na sorpcji kationowych kompleksów jonów metali z 1,10-fenantroliną w środowisku kwasowym o pH 5 na utlenionym węglu aktywnym, następnie wyeluowaniu zaadsorbowanych jonów roztworem kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,5 mol/L i oznaczeniu jonów metali techniką FAAS lub ICP-OES.

III. Aparatura, sprzęt i odczynniki

Aparatura i sprzęt: spektrometr absorpcji atomowej AAS – SOLAAR M6 z palnikiem powietrze-acetylen lub optyczny spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES), zestaw do ekstrakcji do fazy stałej metodą statyczną, mieszadło magnetyczne, pehametr z elektrodą szklaną, waga analityczna, saszki bibułowe średnie (389), pipety, zlewki, kolby miarowe, naczynka wagowe.

Odczynniki: roztwór wzorcowy podstawowy jonów metali o stężeniu 1000 mg/L, roztwór roboczy jonów metali o stężeniu 20 mg/L, roztwór 1,10-fenantroliny o stężeniu 0,01 mol/L, bufor o pH 2, 5 oraz 8, roztwór kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,5 mol/L, węgiel aktywny – utleniony.

IV. Wykonanie ćwiczenia



Rys. 1. Schemat procedury dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej.



1. Badanie wpływu pH na sorpcję jonów metali

- Do 9 zlewek o pojemności 200 mL wprowadzić po 20 μg jonów wybranych metali, 5 mL roztworu 1,10-fenantroliny, 25 mg AC oraz ustalić za pomocą odpowiednich buforów następujące wartości pH roztworów: 2; 5; 8 (po 3 próbki na każdą wartość pH).
- Próbki mieszać przez 15 minut na mieszadle magnetycznym, po czym odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem na sączku bibułowym w zestawie do ekstrakcji do fazy stałej metodą statyczną.
- Zaadsorbowane jony metali eluować 10 mL roztworu kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,5 mol/L.

2. Przygotowanie krzywej wzorcowej

- Do 5 kolb miarowych o pojemności 25 mL wprowadzić obliczoną ilość roztworu wzorcowego o stężeniu 20 mg/L, tak by stężenia w poszczególnych wzorcach wynosiły odpowiednio: 0,4; 0,8; 1,2; 2,0 oraz 3,0 mg/L oraz kwasu azotowego(V), tak aby jego stężenie w końcowej objętości wynosiło 0,5 mol/L. Kolbki uzupełnić wodą redestylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

3. Przygotowanie próbki rzeczywistej

- Odważyć na wadze analitycznej 0,5 g (dokładność do 1 mg) próbki. Próbkę przenieść do naczynia teflonowego mineralizatora mikrofalowego, dodać 5 mL kwasu azotowego(V) o stężeniu 65% i wstawić do rotora mineralizatora. Ustawić program mineralizacji i rozpocząć proces.
- Po zakończonej mineralizacji wyciągnąć naczynie i mineralizat przenieść ilościowo do zlewki i przeprowadzić proces zateżania analogicznie jak opisano w punkcie 1, ustalając wartość pH 5.
- Przeprowadzić proces zateżania próbki z dodatkiem wzorca.

4. Wyznaczenie precyzji oraz granic wykrywalności i oznaczalności

- Przygotować 3 serie roztworów zawierających po 8 próbek każda o różnych zawartościach wybranych jonów metali, tj. pierwsza seria – 0 μg jonów, druga seria – 5 μg jonów, 3 seria – 10 μg jonów.
W tym celu do zlewek o pojemności 200 mL wprowadzić odpowiednią ilość μg jonów wybranych metali, 5 mL roztworu 1,10-fenantroliny, 25 mg AC oraz ustalić za pomocą buforu wartość pH 5. Dalej postępować jak w punkcie 1.



V. Opracowanie wyników, sprawozdanie

- Wykreślić krzywą kalibracyjną.
- Na podstawie uzyskanych wyników obliczyć wartość średnią, odchylenie standardowe oraz względne odchylenie standardowe wyrażone w %.
- Obliczyć procent odzysku Pb, Cd i Zn dla każdej wartości pH. Na tej podstawie dokonać wyboru optymalnej wartości pH sorpcji dla badanego układu.
- Dla próbek rzeczywistych obliczyć odzysk wzorca.
- Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczyć granice wykrywalności i oznaczalności oraz obliczyć precyzję metody.

VI. Efekty kształcenia

- Student potrafi wymienić własności węgla aktywnego dzięki którym można go zaliczyć do „zielonych sorbentów”.
- Student potrafi przygotować próbki do analizy stosując metodę wydzielenia analitu stosując dyspersyjną ekstrakcję typu ciecz – ciało stałe (DSPE).
- Student potrafi dobrać technikę w zależności od rodzaju próbki, analitów i ich zawartości.
- Student w sposób krytyczny ocenia wyniki badań oraz dyskutuje błędy pomiarowe.
- Student jest odpowiedzialny za powierzony zakres prac badawczych oraz za bezpieczeństwo pracy własnej i innych.



ĆWICZENIE 4

Adsorpcja kationowych kompleksów jonów Cd(II) oraz Cu(II) z udziałem 1,10-fenantroliny na kolumnach wypełnionych krzemionką modyfikowaną grupami cyjanowymi

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z techniką ekstrakcji do fazy stałej z wykorzystaniem kolumn wypełnionych sorbentem do sorpcji jonów metali ciężkich.

II. Zasada oznaczania

Zasada oznaczania jonów kadmu(II) oraz miedzi(II) polega na sorpcji kationowych kompleksów tych jonów metali z 1,10-fenantroliną w środowisku kwasowym o pH 4,5 na kolumnach wypełnionych modyfikowaną krzemionką, następnie eluowaniu zaadsorbowanych jonów roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/L i oznaczeniu analitów techniką FAAS lub ICP-OES.

III. Aparatura, sprzęt i odczynniki

Aparatura i sprzęt: spektrometr absorpcji atomowej AAS – SOLAAR M6 z palnikiem powietrze-acetylen lub optyczny spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES), zestaw do ekstrakcji do fazy stałej z kolumnami wypełnionymi krzemionką modyfikowaną grupami cyjanowymi, pipety, zlewki, kolby miarowe.

Odczynniki: roztwór wzorcowy podstawowy Cd i Cu o stężeniu 1000 mg/L, roztwór roboczy Cd i Cu o stężeniu 20 mg/L, roztwór 1,10-fenantroliny o stężeniu 0,01 mol/L, bufor octanowy o pH 4,5, roztwór kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 oraz 4 mol/L.



IV. Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie kolumn

- Kolumny wypełnione krzemionką modyfikowaną grupami cyjanowymi przemyć 10 mL roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 4 mol/L. Należy uważać, aby poziom cieczy nie spadł poniżej warstwy złoża, gdyż może to doprowadzić do zapowietrzenia kolumnienek.
- Następnie kolumny przemyć kilkoma porcjami wody redestylowanej po 10 mL każda (do momentu wymycia kwasu z kolumn). Każdą następną porcję wody należy dodać dopiero po spłynięciu poprzedniej. W końcowym etapie przepuszcza się przez kolumny 10 mL roztworu buforu o pH 4,5.



2. Przygotowanie próbek modelowych

- Do zlewki o pojemności 100 mL wprowadzić 1 mL roztworu wzorcowego zawierającego Cd i Cu o stężeniu 20 mg/L, 2 mL roztworu 1,10-fenantroliny o stężeniu 0,01 mol/L oraz 10 mL buforu o pH 4,5. Końcowa objętość próbki powinna wynosić ok. 50 mL. Tak przygotowaną próbkę przepuścić przez kolumnę z prędkością 1-2 mL/min.
- Zaadsorbowane jony metali eluować 10 mL roztworu HCl o stężeniu 2 mol/L, zbierając przesącz do kolbek miarowych o pojemności 10 mL. Zawartość metali w przesączu oznaczyć techniką spektrometryczną.

3. Przygotowanie próbki rzeczywistej

- Odważyć na wadze analitycznej 0,5 g (dokładność do 1 mg) próbki. Próbkę przenieść do naczynia teflonowego mineralizatora mikrofalowego, dodać 5 mL kwasu azotowego (65%) i wstawić do rotora mineralizatora. Ustawić program mineralizacji i rozpocząć proces.
- Po zakończonej mineralizacji wyciągnąć naczynie i mineralizat przenieść ilościowo do zlewki i przeprowadzić proces zateżnienia analogicznie jak opisano w punkcie 2.

4. Przygotowanie krzywej wzorcowej

- Do 5 kolb miarowych o pojemności 25 mL wprowadzić obliczoną ilość roztworu wzorcowego o stężeniu 20 mg/L, tak by stężenia w poszczególnych wzorcach wynosiły odpowiednio: 0,4; 0,8; 1,2; 2,0 oraz 3,0 mg/L oraz kwasu chlorowodorowego, tak aby jego stężenie w końcowej objętości wynosiło 2 mol/L. Kolbki uzupełnić wodą redestylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

V. Opracowanie wyników, sprawozdanie

- Wykreślić krzywą kalibracyjną w układzie $A = f(c)$, gdzie A – średnie wartości absorbancji dla roztworów wzorcowych obliczone z 3 równoległych serii pomiarowych.
- Na podstawie wyników wszystkich wzorców obliczyć parametry równań prostych i ich błędy.
- Na podstawie uzyskanych wyników obliczyć wartość średnią, odchylenie standardowe oraz względne odchylenie standardowe wyrażone w %. Sprawdzić np. testem Dixona, czy któryś z wyników jest obarczony błędem grubym.
- Obliczyć procent odzysku jonów Cd i Cu.

VI. Efekty kształcenia

- Student zna podstawy ekstrakcji do fazy stałej w wersji dynamicznej.
- Student potrafi przygotować próbki do analizy stosując metodę wydzielenia analitu poprzez ekstrakcję typu ciecz – ciało stałe (SPE).
- Student potrafi dobrać technikę w zależności od rodzaju próbki, analitów i ich zawartości.
- Student wykazuje gotowość pracy w zespole.



ĆWICZENIE 5

Recykling glinu z odpadów

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z możliwościami recyklingu odpadów i metodami „zielonego” otrzymywania nowych produktów z odpadów.

II. Zasada oznaczania

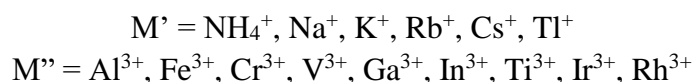
Glin jest drugim po żelazie metalem znajdującym praktyczne zastosowanie, co obrazuje zużycie $18 \cdot 10^6$ ton w 1989 roku. Jest stosowany jako materiał konstrukcyjny w przemyśle i transporcie, ponieważ jest lekki i odporny na korozję. Dobre przewodnictwo elektryczne uzasadnia zastosowanie glinu w przemyśle elektrycznym. W ostatnim czasie rośnie wykorzystanie glinu do wyrobu opakowań, szczególnie folii oraz puszek do napojów. Glin jest otrzymywany głównie z rud, w których występuje jako Al^{3+} . Redukcja Al^{3+} do Al^0 wymaga dużego nakładu energii ok. 260 GJ/t, przy czym wykorzystywana jest przede wszystkim energia elektryczna, ponieważ ani węgiel, ani tlenek węgla(II) nie redukują glinu w zakresie temperatur do 2000°C, co wyklucza ich praktyczne zastosowanie.

Odzyskiwanie glinu z odpadów (recykling) jest uzasadnione znaczną oszczędnością energii, ponieważ odzyskanie 1 tony glinu z odpadów wymaga tylko 10 GJ energii, czyli 26 razy mniej niż wytworzenie glinu z rudy. Na wysypiskach śmieci spotyka się coraz większe ilości puszek aluminiowych po napojach, oznaczonych symbolami 41 ALU lub ALU, co ułatwia identyfikację materiału, z którego zostały wykonane.

W 1996 roku dzięki recyklingowi puszek aluminiowych odzyskano w Polsce 400 ton aluminium, czyli ok. 7% masy puszek wprowadzonych do obiegu. Dla porównania w świecie odzyskuje się ok. 55%, w Europie 37%, natomiast w Szwecji aż 91%. Puszki zawierają zwykle 98-99% glinu i mogą być po przetopieniu zwracane do ponownego obiegu.

Ćwiczenie pozwala poznać przykłady metod chemicznej utylizacji odpadów glinowych. Ich przeróbka chemiczna prowadzi do otrzymania czystych związków glinu jak np. 12 wodny siarczan(VI) glinu i potasu – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (tzw. ałun glinowo-potasowy) otrzymywany w ćwiczeniu.

Ałuny to sole podwójne siarczanów metali trój- i jednowartościowych o ogólnym wzorze $M^iM^j(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, w których rolę metalu jedno- i trójwartościowego mogą spełniać następujące jony:



Dla glinu (promień jonu $Al^{3+} = 57$ pm) są znane ałuny ze wszystkimi metalami M^i . Wielkość promieni jonowych decyduje także o rozpuszczalności tych związków w wodzie. I tak rozpuszczalność ałunów dla określonego trójwartościowego jonu metalu (M^j) maleje w szeregu: $Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+$ (natomiast temp. topnienia i ich trwałość wzrasta).



Kationy dwudodatnie tworzą tzw. pseudoałuny, np. $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, które jednak mają odmienną strukturę. Wszystkie ałuny są *izomorficzne* i krystalizują w układzie regularnym o typie sieci NaCl. Cząsteczki wody krystalizacyjnej są rozmieszczone w sieci przestrzennej po sześć wokół każdego z kationów (oktaedryczne akwa jony $[\text{M}^1(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ i $[\text{M}^2(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), a dodatkowo poprzez wiązania wodorowe spinają tetraedryczne jony siarczanowe(VI).

Ałuny odznaczają się łatwą zdolnością do krystalizacji z roztworów wodnych. Po ogrzaniu ałuny tracą wodę krystalizacyjną częściowo lub całkowicie. Najbardziej znany jest ałun glinowo-potasowy, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, znany w czasach starożytnych pod nazwą alumen (ang. alum, stąd wywodzi się nazwa metalu aluminium).

III. Aparatura, sprzęt i odczynniki

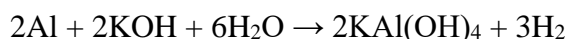
Aparatura i sprzęt: zestaw do sączenia, mieszadło magnetyczne, waga analityczna, lejek Büchnera, pipety, zlewki, kolby miarowe, naczynka wagowe, sączi bibułowe średnie.

Odczynniki: złom aluminiowy (puszka), wodorotlenek potasu o stężeniu 2 mol/L, kwas siarkowy(VI) o stężeniu 6 mol/L, wodne szkło sodowe, etanol, roztwór aluminonu o stężeniu 0,1%.

IV. Wykonanie ćwiczenia

1. Otrzymywanie tetrahydroksoglinianu potasu $\text{KAl}(\text{OH})_4$

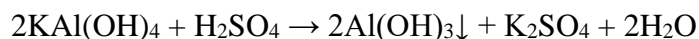
0,27 g złomu aluminiowego, pochodzącego z puszki po Coca Coli oznaczonej symbolem ALU (lub 41 ALU), wprowadzić do kolby stożkowej, następnie dodać 10 mL wodnego roztworu KOH o stężeniu 2 mol/L. Kolbę postawić na łaźni wodnej i ogrzewać (95°C) do momentu całkowitego rozpuszczenia złomu i zaprzestania wydzielania się pęcherzyków wodoru (ok. 10 minut).



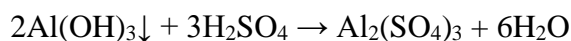
Powstały roztwór tetrahydroksoglinianu potasu przesączyć dwukrotnie przez gęsty sączelek na lejku Büchnera aby oddzielić zanieczyszczenia. Klarowny, bezbarwny roztwór podzielić na dwie równe części, z których należy otrzymać odpowiednio: ałun glinowo-potasowy i krzemian glinu.

2. Otrzymywanie ałunu glinowo-potasowego $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

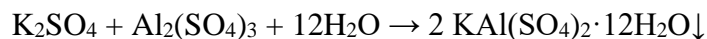
Roztwór tetrahydroksoglinianu potasu $\text{KAl}(\text{OH})_4$ (połowa roztworu otrzymanego w części 1) zagęścić na łaźni wodnej do połowy objętości. Roztwór ochłodzić do temperatury pokojowej, a następnie kroplami dodać wodny roztwór H_2SO_4 o stężeniu 6 mol/L, aż do uzyskania białego osadu $\text{Al}(\text{OH})_3$ zgodnie z reakcją:



Następnie naczynie z wytrąconym $\text{Al}(\text{OH})_3$ przenieść na łaźnię wodną (95°C) i ogrzewając kontynuować wkraplanie kwasu siarkowego, aż do całkowitego rozpuszczenia wodorotlenku glinu wg reakcji:

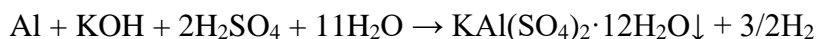


Otrzymany roztwór zawierający dwie sole: K_2SO_4 i $Al_2(SO_4)_3$ schłodzić na łaźni lodowej. W trakcie chłodzenia tworzy się biały, krystaliczny osad $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ zgodnie z reakcją:



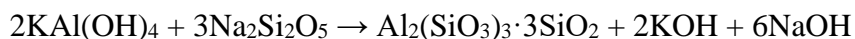
Kryształy należy przenieść na gęsty sączek i czterokrotnie przemyć 60% roztworem etanolu na lejku Büchnera i wysuszyć na sączku (wykorzystując pompkę wodną).

Obliczyć wydajność reakcji względem użytego glinu korzystając z sumarycznego równania reakcji:



3. Otrzymywanie krzemianu glinu $Al_2(SiO_3)_3 \cdot 3SiO_2$

Do drugiej połowy roztworu tetrahydroksoglinianu potasu $KAl(OH)_4$ otrzymanego w części 1 ćwiczenia wprowadzić 3 g roztworu wodnego szkła sodowego rozpuszczonego w 11 mL wody. Roztwór mieszać energicznie przy pomocy mieszadła magnetycznego. Już po chwili tworzy się biały, galaretowaty osad krzemianu glinu wg reakcji:



Przesącz z nad osadu zadać jeszcze roztworem szkła wodnego dla sprawdzenia czy cały glinian przereagował. Uzyskany krzemian $Al_2(SiO_3)_3 \cdot 3SiO_2$ dwukrotnie przemyć wodą przez dekantację, a następnie przesączyć i wstępnie i wysuszyć na lejku Büchnera. Wilgotny osad, nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, pozostawić do wysuszenia do następnego dnia.

Obliczyć wydajność reakcji korzystając z powyższego równania. Sprawdzić rozpuszczalność wszystkich otrzymanych związków w: 1 mol/L HCl oraz 10^{-4} mol/L H_2SO_4 , a następnie sprawdzić obecność jonów Al^{3+} w roztworze. Do 1 mL obojętnego roztworu badanego dodać kilka kropel 0,1% roztworu aluminonu i wstawić próbkę do wrzącej łaźni wodnej na kilka minut. Czerwony lub różowy, galaretowaty osad świadczy o obecności jonów Al^{3+} .

V. Opracowanie wyników, sprawozdanie

- Zapisać równanie reakcji.
- Obliczyć wydajność poszczególnych procesów.
- Preparat wraz z opracowanym sprawozdaniem oddać osobie prowadzącej zajęcia.

VI. Efekty kształcenia

- Student rozumie materiał teoretyczny przygotowany do tematyki ćwiczenia.
- Student potrafi przeprowadzić eksperyment i opisać wnioski z niego wynikające.
- Student w sposób krytyczny ocenia wyniki badań oraz dyskutuje błędy.
- Student potrafi pracować zgodnie z zasadami zielonej chemii.
- Student jest odpowiedzialny za powierzony zakres prac badawczych oraz za bezpieczeństwo pracy własnej i innych.



ĆWICZENIE 6

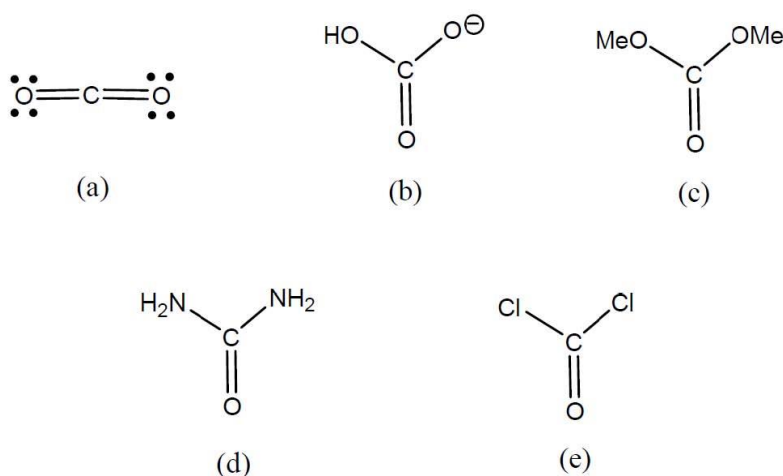
Pochodne kwasu węglowego – otrzymywanie mocznika

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z możliwościami otrzymywania pochodnych kwasu węglowego zgodnie z zasadami zielonej chemii.

II. Zasada oznaczania

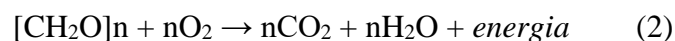
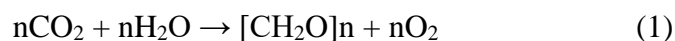
Tlenek węgla(IV) CO_2 jest bezwodnikiem kwasu węglowego H_2CO_3 . W roztworach wodnych wykazuje właściwości kwasowe, ale stężenie jonów wodorowęglanowych HCO_3^- i węglanowych CO_3^{2-} jest bardzo małe. Kwas węglowy jest nietrwały i głównie występuje w postaci hydratowanych cząsteczek CO_2 . W reakcji z zasadami, CO_2 reaguje jak dwuprotonowy kwas nieorganiczny i daje dwa szeregi soli: wodorowęglany i węglany (np.: NaHCO_3 , Na_2CO_3). Kwas węglowy przypomina również swymi właściwościami kwasy organiczne, bo podobnie jak one tworzy estry, amidy (otrzymywane z soli amonowych kwasów) i pochodne halogenkowe, np. węglan dimetylu (dimetoksykarbonyl), mocznik (karbamid, diamidokarbonyl) lub fosgen (dichlorokarbonyl).



Rys. 1. Tlenek węgla(IV) (a) i pochodne kwasu węglowego: (b) jon wodorowęglanowy($1-$), (c) węglan dimetylu, (d) mocznik, (e) fosgen.

Cząsteczka tlenu węgla(IV) ma budowę liniową, z atomem węgla zajmującym pozycję centralną podczas, gdy pochodne kwasu węglowego mają budowę płaską z atomem węgla w trójkątnym otoczeniu innych atomów. Tlenek węgla(IV) odgrywa również kluczową rolę w procesach przebiegających w przyrodzie tworząc cykl zamknięty obiegu CO_2 . W procesach fotosyntezy (1) następuje wytwarzanie przez rośliny tlenu i węglowodanów $[\text{CH}_2\text{O}]_n$ (cukrów, celulozy). Węglowodany i tlen z kolei są zużywane w procesach oddychania (2) przez organizmy żywe. Ponadto tlenek węgla(IV) jest również wytwarzany w procesach fermentacji (3):





Tlenek węgla(IV) powstaje również w procesach spalania paliw (węgla, drewna, itp.) oraz rozkładu węglanów pochodzenia mineralnego. Jego stała zawartość w powietrzu (0,03% obj.) jest niepokojąca, z powodu istnienia zjawiska efektu cieplarnianego.

Związek o nazwie zwyczajowej fosgen (dichlorokarbonyl), formalnie także pochodna kwasu węglowego, jest gazem silnie trującym, wytwarzanym w reakcji tlenku węgla(IV) z chlorem, który z kolei może reagować z amoniakiem dając mocznik. W reakcji z wodą ulega hydrolizie i daje kwas węglowy oraz chlorowodór. Związek ten był używany jako gaz bojowy w okresie I Wojny Światowej. Fosgen znajduje wciąż spore zastosowanie w przemyśle jako substrat do wytwarzania tworzyw poliwęglanowych oraz poliuretanowych.

Mocznik jest wydalany z organizmów żywych jako końcowy produkt metabolizmu białek. Mocznik jest produkowany przemysłowo na dużą skalę jako cenny nawóz sztuczny w rolnictwie, ale także jako surowiec do wytwarzania żywic mocznikowo-formaldehadowych. Związek ten jest wytwarzany w reakcji amoniaku i tlenku węgla(IV) prowadzonej przy wysokim ciśnieniu (10 – 20 MPa) i podwyższonej temperaturze (160 – 200°C). Mocznik ma właściwości słabo zasadowe i tworzy sole z kwasami. W obecności kwasów i zasad ulega hydrolizie dając amoniak oraz odpowiednio tlenek węgla(IV) bądź węglan. Z kwasem azotowym(III) rozpada się na tlenek węgla(IV) i diazot. Z mocznikiem związany jest pewien rozdział historii rozwoju chemii, a mianowicie był to pierwszy związek pochodzenia organicznego otrzymany na drodze syntezy chemicznej. W początkach XIX w. przed odkryciem Wöhlera (1828 r.) uważano, że substancje pochodzenia zwierzęcego i roślinnego (m.in. mocznik) zwane organicznymi nie mogą być otrzymane w laboratorium. Wöhler badając właściwości cyjanianów i piorunianów stwierdził, że podczas ogrzewania cyjanianu amonu otrzymał mocznik, który jest izomerem strukturalnym (konstytucyjnym) nieorganicznego związku wyjściowego (4).



III. Aparatura, sprzęt i odczynniki

Aparatura i sprzęt: zestaw do sączenia, mieszadło magnetyczne, waga analityczna, lejek Büchnera, parownice, pipety, zlewki, kolby miarowe, naczynka wagowe, sączki bibułowe średnie.

Odczynniki: cyjanian sodu, siarczan(VI) amonu, etanol, woda.

IV. Wykonanie ćwiczenia

W parownicy zmieszać roztwory 5 g (0,077 mola) cyjanianu sodu NaNCO w 20 mL wody i 6,3 g siarczanu(VI) amonu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w 35 mL wody. Całość umieścić na gorącej łaźni wodnej (95 – 98°C), w strumieniu powietrza lub gazu obojętnego mieszaninę powoli odparować do sucha, twardniejącą powierzchnię kruszyć mieszając bagietką. Suchą pozostałość przenieść do kolby o pojemności 100 mL zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną.



Do pozostałości dodać niewielką ilość absolutnego alkoholu etylowego lub metylowego (ok. 15 mL) i ogrzewać łagodnie do wrzenia przez ok. 10 minut celem ekstrakcji mocznika. Gorącą mieszaninę przesączyć na sączku bibułowym (na lejku Büchnera). Pozostałość z sączka poddać ponownej ekstrakcji alkoholem na gorąco w sposób analogiczny. Pozostały osad na koniec przemyć gorącym alkoholem. Połączone przesącze ochłodzić w mieszaninie lodu i soli, powodując krystalizację surowego mocznika. Kryształy odsączyć, wysuszyć na powietrzu i zważyć.

V. Opracowanie wyników, sprawozdanie

- Zapisać równanie reakcji.
- Obliczyć wydajność w przeliczeniu na ilość użytego cyjanianu sodu.
- Preparat wraz z opracowanym sprawozdaniem oddać osobie prowadzącej zajęcia.

VI. Efekty kształcenia

- Student potrafi świadomie przeprowadzić eksperyment.
- Student potrafi pracować w grupie i podjąć dyskusję naukową w grupie na temat prowadzonego eksperymentu.
- Student w sposób krytyczny ocenia wyniki badań oraz dyskutuje błędy.
- Student potrafi pracować zgodnie z zasadami zielonej chemii.
- Student jest odpowiedzialny za powierzony zakres prac badawczych oraz za bezpieczeństwo pracy własnej i innych.



ĆWICZENIE 7

Stałe materiałowe biokomponentów do paliw płynnych. Napięcie powierzchniowe

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie temperaturowej zależności napięcia powierzchniowego biokomponentów do paliw płynnych.

II. Zasada oznaczania

Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej (2003/30/EC z 8 maja 2003 roku), kraje Unii Europejskiej zobowiązane są do stosowania biokomponentów do paliw płynnych w celu zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. W Polsce, podobnie jak na całym świecie, najczęściej stosowanym biokomponentem benzyny jest etanol, natomiast jako biokomponent oleju napędowego stosowane są metylowe estry kwasów tłuszczowych. Spośród stałych materiałowych charakteryzujących paliwa płynne, jak również ich biododatki, na uwagę zasługuje napięcie powierzchniowe, które warunkuje proces atomizacji, czyli rozpylenia paliwa w komorze spalań silnika spalinowego. Pomiaru napięcia powierzchniowego w określonej temperaturze dokonuje się przez dopasowanie kształtu wiszącej kropli funkcją Laplace –Younga z wykorzystaniem aparatu do pomiaru napięcia powierzchniowego metodą wiszącej kropli (Kruss DSA100).

III. Aparatura, sprzęt i odczynniki

Aparatura i sprzęt: analizator kształtu kropli Kruss DSA100, termostat, densytmeter Anton Paar DMA5000, łaźnia ultradźwiękowa, strzykawka 1 i 2 mL, igła, kolba stożkowa ze szlifem o pojemności 25 mL.

Odczynniki: oleinian metylu, mieszanina oleju napędowego z biokomponentami, aceton, etanol.

IV. Wykonanie ćwiczenia

1. 10 mL cieczy wskazanej przez prowadzącego odgazować w łaźni ultradźwiękowej.
2. Pobrać 2 mL cieczy do strzykawki i wykonać pomiar gęstości cieczy za pomocą densytometru oscylacyjnego w zakresie temperatur wskazanych przez prowadzącego.
3. Za pomocą termostatu ustalić temperaturę układu do pomiaru napięcia powierzchniowego uzgodnioną z prowadzącym.
4. Włączyć analizator kształtu kropli Kruss DSA100.
5. Umieścić szkiełko zegarkowe w komorze pomiarowej.
6. Zmierzyć średnicę igły suwmiarką, a następnie strzykawkę z igłą umieścić w uchwycie aparatu.
7. Uruchomić program DSA w komputerze i wprowadzić dane: średnicę igły, nazwę badanej cieczy i gęstość w zadanej temperaturze.



8. Napełnić strzykawkę i igłę badaną cieczą, a następnie oczyścić końcówkę igły bibułą.
9. Wprowadzić igłę do komory pomiarowej i wypuścić 2-3 krople cieczy.
10. Ustawić zbliżenie i ostrość obrazu oraz umieścić znaczniki na igle i kropki.
11. Po ustabilizowaniu temperatury wypuścić nową kroplę i wykonać serię pomiarów. Czynność powtórzyć 3 razy.
12. W taki sam sposób przeprowadzić pomiar dla kolejnych temperatur, ustalonych z prowadzącym.
13. Po zakończeniu pomiarów skopiować wyniki i wyłączyć aparaturę. Igłę umyć acetonem i wysuszyć.

V. Opracowanie wyników, sprawozdanie

- Wyznaczyć zależność temperaturową napięcia powierzchniowego badanej cieczy.
- Przeprowadzić dyskusję błędów uzyskanych wyników i porównać z wartościami literaturowymi.

VI. Efekty kształcenia

- Student zna podstawowe stałe materiałowe charakteryzujące biokomponenty do paliw płynnych, a także techniki ich wyznaczenia.
- Student potrafi przygotować próbkę do badań fizykochemicznych.
- Student wykorzystuje umiejętność obsługi nowoczesnej aparatury do wyznaczenia stałych materiałowych.
- Student w sposób krytyczny ocenia wyniki badań oraz dyskutuje błędy pomiarowe.
- Student jest odpowiedzialny za powierzony zakres prac badawczych oraz za bezpieczeństwo pracy własnej i innych.



ĆWICZENIE 8

Stale materiałowe biokomponentów do paliw płynnych. Współczynnik ściśliwości adiabatycznej i współczynnik rozszerzalności termicznej

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie współczynnika ściśliwości adiabatycznej i współczynnika rozszerzalności termicznej biokomponentów do paliw płynnych.

II. Zasada oznaczania

Zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej (2003/30/EC z 8 maja 2003 roku), kraje Unii Europejskiej zobowiązane są do stosowania biokomponentów do paliw płynnych w celu zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych. W Polsce, podobnie jak na całym świecie, najczęściej stosowanym biokomponentem benzyny jest etanol, natomiast jako biokomponent oleju napędowego stosowane są metylowe estry kwasów tłuszczowych. Ze względu na zbliżone właściwości fizykochemiczne estrów kwasów tłuszczowych i oleju napędowego, a także zmniejszoną emisję gazów cieplarnianych w procesie spalania estrów, istnieje uzasadniona potrzeba zastosowania ich jako biododatków do oleju napędowego. Spośród stałych materiałowych charakteryzujących paliwa płynne, jak również ich biododatki, wymienić należy współczynnik ściśliwości adiabatycznej, istotny w procesie wtrysku paliwa do komory spalań w silniku spalinowym, a także współczynnik rozszerzalności termicznej, charakteryzujący wpływ temperatury na gęstość paliwa. Współczynnik rozszerzalności termicznej wyznaczany jest z pomiaru gęstości cieczy w różnych temperaturach za pomocą densytometru oscylacyjnego (Anton Paar DMA5000M). Procedura polega na pomiarze częstotliwości rezonansowej U-rurki wypełnionej kolejno powietrzem i cieczą badaną, jako ciecz odniesienia stosowana jest woda redestylowana. Natomiast współczynnik ściśliwości adiabatycznej wyznaczany jest metodą akustyczną, przez pomiar prędkości propagacji fali ultradźwiękowej w badanej cieczy w różnych temperaturach. Pomiar polega na nałożeniu na siebie dwóch impulsów na ekranie oscyloskopu i odczytaniu odwrotności czasu przejścia impulsu przez badaną próbkę (f) z częstotliciomierza. Znając długość drogi akustycznej (l), wyznaczoną z kalibracji przy wykorzystaniu wody redestylowanej, wyznaczana się prędkość ultradźwięków (u) z zależności $u = 2lf$, a znając gęstość (ρ), wyznacza się współczynnik ściśliwości adiabatycznej (κ_s) z zależności $\kappa_s = (\rho u^2)^{-1}$.

III. Aparatura, sprzęt i odczynniki

Aparatura i sprzęt: naczynko ultradźwiękowe, otwarta pętla elektroakustyczna, densytmeter, oscyloskop, częstotliciomierz, generator, termometr, termostat, łożnia ultradźwiękowa, strzykawka 2 mL, kolba stożkowa ze szlifem o pojemności 50 mL.

Odczynniki: oleinian metylu, mieszanina oleju napędowego z biokomponentami, aceton, etanol.



IV. Wykonanie ćwiczenia

1. 15 mL cieczy wskazanej przez prowadzącego odgazować w łaźni ultradźwiękowej.
2. Pobrać 2 mL cieczy do strzykawki i wykonać pomiar gęstości cieczy za pomocą densytometru oscylacyjnego w zakresie temperatur wskazanych przez prowadzącego.
3. Do naczynka ultradźwiękowego wlać ok. 9 mL badanej cieczy.
4. Naczynko ultradźwiękowe połączyć z otwartą pętlą elektroakustyczną.
5. Za pomocą termostatu ustawić temperaturę na 20°C.
6. Po uzyskaniu zadanej temperatury czekać na jej ustabilizowanie notując 5 – 9 częstotliwości co 10 minut. Pomiar zakończyć, gdy po kolejnych 10 minutach wartości częstotliwości nie uległy zmianie.
7. W taki sam sposób przeprowadzić pomiar dla pozostałych temperatur z zakresu od 25 do 40°C.
8. Po zakończeniu pomiarów ochłodzić układ, wylać z naczynka badaną ciecz i przepłukać naczynko acetonem.

V. Opracowanie wyników, sprawozdanie

- Obliczyć prędkość propagacji fali ultradźwiękowej korzystając ze wzoru:

$$u = 2lf$$

gdzie:

l – długość drogi akustycznej

f – częstotliwość.

- Wyznaczyć zależność temperaturową prędkości ultradźwięków i gęstości badanej cieczy.
- Obliczyć współczynnik ściśliwości adiabatycznej korzystając ze wzoru Laplace'a:

$$\kappa_s = (\rho u^2)^{-1}$$

- Obliczyć współczynnik rozszerzalności termicznej ze wzoru: $\alpha_p = -\rho^{-1} (\partial\rho / \partial T)_p$
- Przeprowadzić dyskusję błędów uzyskanych wyników i porównać z wartościami literaturowymi.

Zależność drogi akustycznej od temperatury:

$$l = 32,04821 + 0,55501 \cdot 10^{-3} T$$

gdzie:

l – odległość pomiędzy przetwornikiem a zwierciadłem (mm)

T – temperatura (K)

VI. Efekty kształcenia

- Student zna podstawowe stałe materiałowe charakteryzujące biokomponenty do paliw płynnych, a także techniki ich wyznaczenia.
- Student potrafi przygotować próbkę do badań fizykochemicznych.
- Student wykorzystuje umiejętność obsługi nowoczesnej aparatury do wyznaczenia stałych materiałowych.
- Student potrafi obliczyć współczynnik ściśliwości adiabatycznej i współczynnik rozszerzalności termicznej badanej cieczy.
- Student w sposób krytyczny ocenia wyniki badań oraz dyskutuje błędy pomiarowe.
- Student jest odpowiedzialny za powierzony zakres prac badawczych oraz za bezpieczeństwo pracy własnej i innych.

