

# Chemia w laboratorium budownictwa

# Podręczniki – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska  
Wydział Budownictwa i Architektury  
ul. Nadbystrzycka 40  
20-618 Lublin

Justyna Jaroszyńska-Wolińska

# Chemia w laboratorium budownictwa



Politechnika Lubelska  
Lublin 2011

Recenzent:

dr hab. inż. Janusz Ozonek, prof. PL

Na okładce wykorzystano wizualizację nowego budynku dla kształcenia na kierunku Architektura i Urbanistyka – autor: dr inż. arch. Jan Wrana

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2011

ISBN: 978-83-62596-39-3

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

[www.biblioteka.pollub.pl](http://www.biblioteka.pollub.pl)

Druk: ESUS Agencja Reklamowo-Wydawnicza Tomasz Przybylak

[www.esus.pl](http://www.esus.pl)

---

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL [www.bc.pollub.pl](http://www.bc.pollub.pl)

Nakład: 100 egz.

## Spis treści

PRZEDMOWA.....	9
I ZASADY PRACY W LABORATORIUM CHEMICZNYM.....	11
1. Bezpieczeństwo i higiena pracy w laboratorium chemicznym.....	11
1.1. Gazy i pary .....	11
1.2. Substancje żrące .....	12
1.3. Ogrzewanie i odparowywanie roztworów .....	13
1.4. Substancje łatwopalne .....	13
1.5. Gaz skroplony z butli (propan-butan).....	13
1.6. Prąd elektryczny .....	14
2. Pierwsza pomoc .....	15
2.1. Urazy oczu .....	15
2.2. Oparzenia chemiczne.....	15
2.3. Oparzenia termiczne .....	15
2.3. Zatrucia .....	16
2.4. Ciało obce .....	16
3. Sprzęt i podstawowe operacje wykonywane w laboratorium.....	17
3.1. Wagi laboratoryjne .....	17
3.2. Szkło laboratoryjne.....	18
3.3. Sprzęt pomocniczy.....	20
4. Podstawy analizy chemicznej w budownictwie.....	22
4.1. Analiza chemiczna .....	22
4.2. Pobieranie i przygotowanie próbki do badań.....	24
4.3. Analiza miareczkowa – objętościowa .....	26
4.4. Instrumentalne metody analizy chemicznej .....	27
5. Elementy analizy chemicznej jakościowej w budownictwie.....	29
5.1. Metody chemiczne analizy jakościowej .....	29
II ĆWICZENIA LABORATORYJNE .....	33
1. Zastosowanie analizy chemicznej jakościowej w budownictwie .....	33
Ćwiczenie 1.1. Analiza jakościowa wybranych kationów.....	41
Ćwiczenie 1.2. Analiza jakościowa wybranych anionów.....	49
Ćwiczenie 1.3. Analiza jakościowa soli .....	54
Ćwiczenie 1.4. Analiza jakościowa stopu metali .....	57
2. Woda w budownictwie .....	60
Ćwiczenie 2.1. Ocena przydatności wody do betonów i zapraw .....	70
Ćwiczenie 2.2. Elektrolity – pomiar pH i wyznaczanie stałej dysocjacji.....	78
3. Woda – odsalanie.....	81
Ćwiczenie 3.1. Oznaczanie twardości wody oraz jej demineralizacja metodą wymiany jonowej.....	85
4. Spoiwa cementowe .....	89

<i>Ćwiczenie 4.1. Oznaczenie zawartości procentowej tlenku wapnia w cemencie portlandzkim</i> .....	99
<i>Ćwiczenie 4.2. Oznaczenie rozpuszczalnych wodorotlenków w zaczynie cementowym</i> .....	102
<i>Ćwiczenie 4.3. Analiza chemiczna rozpuszczalnych wodorotlenków w spoiwie wapiennym</i> .....	104
5. Analiza Instrumentalna .....	106
<i>Ćwiczenie 5.1. Fotokolorymetryczne oznaczanie tlenku żelazowego w cemencie- metodą spektroskopową</i> .....	112
<i>Ćwiczenie 5.2. Fotokolorymetryczne oznaczanie niklu (II) przy pomocy dimetyloglioksydu</i> .....	115
<i>Ćwiczenie 5.3. Oznaczenie ilościowe miedzi w stopie</i> .....	117
6. Spoiwa gipsowe w budownictwie.....	119
<i>Ćwiczenie 6.1. Badanie wpływu warunków prażenia gipsu na jego strukturę</i> .....	126
<i>Ćwiczenie 6.2. Oznaczenie procentowej zawartości wody w gipsie budowlanym</i> .....	128
7. Tworzywa polimerowe w budownictwie .....	129
<i>Ćwiczenie 7.1. Analiza płomieniowa wybranych tworzyw polimerowych</i> ..	143
<i>Ćwiczenie 7.2. Analiza tworzyw zmodyfikowaną metodą Liebermanna-Storcha-Morawskiego</i> .....	146
8. Spoiwa żywiczne w budownictwie .....	147
<i>Ćwiczenie 8.1. Badanie szybkości utwardzania (żelowanie) tworzyw polimerowych</i> .....	152
<i>Ćwiczenie 8.2. Badanie twardości polimerów</i> .....	155
<i>Ćwiczenia 8.3. Badanie szybkości utwardzania modyfikowanych tworzyw poliestrowych</i> .....	158
9. Korozja materiałów.....	160
<i>Ćwiczenia 9.1. Wyznaczanie wskaźników szybkości korozji stali węglowej i kwasoodpornej</i> .....	167
<i>Ćwiczenie 9.2. Badanie przebiegu korozji kwasowej betonu cementowego i jego skażenia</i> .....	170
10. Ochrona metali przed korozją.....	172
<i>Ćwiczenie 10.1. Elektrolityczne nakładanie powłok cynkowych stali</i> .....	177
<i>Ćwiczenie 10.2. Ocena skuteczności wpływu inhibitorów na szybkość korozji</i> .....	180
<i>Ćwiczenie 10.3. Wyznaczanie liniowej szybkości korozji i stopnia odporności</i> .....	182
11. Budowa materii – obliczenia kwantowo-chemiczne .....	183
<i>Ćwiczenie 11.1. Budowanie modelu cząsteczek wyznaczanie geometrii</i> .....	189

<i>Ćwiczenie 11.2. Symulacja widma w podczerwieni. Wizualizacja wyników obliczeń i animacja drgań normalnych</i> .....	192
12. Preparatyka związków organicznych.....	195
<i>Ćwiczenia 12.1. Proces estryfikacji – otrzymywanie octanu n-propylu</i> .....	206
<i>Ćwiczenia 12.2. Analiza ilościowa i jakościowa węglowodorów aromatycznych (BTEX) metodą chromatografii gazowej</i> .....	209
<i>Ćwiczenie 12.3. Oznaczanie lotnych substancji organicznych (BTX) z farb stosowanych w budownictwie</i> .....	212
<i>Ćwiczenie 12.4. Oznaczanie benzenu w materiałach bitumicznych i farbach metodą kalibracji bezwzględnej</i> .....	214
13. Promieniotwórczość naturalna materiałów budowlanych .....	216
<i>Ćwiczenie 13.1. Badanie stężenia promieniowania <math>\gamma</math> popiołów lotnych</i> .....	219
III. DODATEK .....	223
1. Podstawowe pojęcia i prawa chemiczne .....	223
2. Przykłady obliczeń stosowane w chemii budowlanej.....	229
BIBLIOGRAFIA .....	230





## PRZEDMOWA

Opracowanie nowego, zwarteo wydania do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii wyniknęło z konieczności uaktualnienia zagadnień i dostosowania się do nowych programów zajęć dydaktycznych. Podręcznik został wzbogacony o nowe ćwiczenia, m. in. fizykochemiczna analiza tworzyw sztucznych; pomiar promieniotwórczości materiałów budowlanych, badania korozyjne i odporności korozyjnej; analizy chemiczne jakościowe i ilościowe próbek betonu; analiza budowy materii przy użyciu metod numerycznych; oznaczanie związków organicznych z wykorzystaniem chromatografii gazowej. Uwzględnia też stan wyposażenia laboratorium studenckiego w nowoczesną aparaturę i zmienione wyposażenie.

Podręcznik ten jest wynikiem wieloletnich doświadczeń prowadzenia zajęć w laboratorium chemii na Politechnice Lubelskiej pod kierunkiem profesora Iwo Pollo. Ćwiczenia laboratoryjne prowadzone były przez wiele lat w oparciu o skrypty pt.: *Laboratorium Chemii Technicznej*, L. Mierzwa i in.<sup>1</sup> oraz *Laboratorium Chemiczne*, pod redakcją D. Dziadko.<sup>2</sup> Obejmuje także ćwiczenia związane z korozją i właściwościami materiałów budowlanych opracowane na podstawie książki L. Czarnecki „*Ćwiczenia laboratoryjne z chemii budowlanej*.”<sup>3</sup>

W związku z modernizacją Wydziału Budownictwa i Architektury oraz powstania Laboratorium Budownictwa, Laboratorium Chemii także zostało unowocześnione i ukierunkowane na Laboratorium chemii budowlanej.

Laboratorium zostało wyposażone w specjalistyczną aparaturę do badania korozyjności, promieniotwórczości naturalnej materiałów ze środków Unii Europejskiej, a także w Platformę obliczeniową PQS (Parallel Quantum Solutions) sfinansowaną z projektu MNiSW Nr N N209096635, z przeznaczeniem dla studentów wykonujących głównie prace magisterskie i badań własnych do zaawansowanych obliczeń chemicznych w badaniach budowy związków. Platforma PQS zapewnia również pełną wizualizację zarówno modeli molekuł jak również animację drgań normalnych w molekułach. Wykorzystanie chemii kwantowej w zagadnienia składu cementu (proces wiązania, odporność na czynniki chemicznie agresywne) domieszki modyfikujące własności betonów pozwala na dalsze rozwijanie technologii betonu i wyjaśnianie wielu zjawisk ujętych w ściślejsze reguły

---

<sup>1</sup> L. Mierzwa i in., *Laboratorium Chemii Technicznej*, Lublin 1970.

<sup>2</sup> *Laboratorium Chemiczne: materiały do ćwiczeń*, pod red. D. Dziadko, Lublin 1998.

<sup>3</sup> *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii budowlanej*, pod red. L. Czarneckiego, Warszawa 2005.

i wzory matematyczne, a także umożliwia optymalizowanie właściwości betonu metodami numerycznymi. Wiele oznaczeń i analiz dokonuje się obecnie zwłaszcza w wielkich zakładach przemysłowych przy użyciu wyspecjalizowanej i na ogół kosztownej aparatury. Celem zajęć w naszym laboratorium jest przede wszystkim zapoznanie studenta z właściwościami materii. Wyposażenie laboratorium w nowy sprzęt i aparaturę pomiarową wzbogaca ofertę badań oraz jakość kształcenia studentów, jednocześnie podnosi kwalifikacje pracowników.

Mamy nadzieję, że podręcznik niniejszy stanowi właściwą odpowiedź na oczekiwania studentów, którzy przez dłuższy czas korzystali z poprzedniego, już niekompletnego i wyczerpanego wydania.

Podręcznik został podzielony na trzy działy: *Zasady pracy w laboratorium chemicznym*, *Ćwiczenia laboratoryjne*, *Dodatek*. W pierwszym dziale zawarte zostały informacje m. in. o bezpieczeństwie i higienie pracy w laboratorium chemicznym, o sprzęcie i podstawowych operacjach wykonywane w laboratorium. W kolejnym dziale *Ćwiczenia laboratoryjne* zamieszczono tematycznie rozdziały dotyczące poszczególnych ćwiczeń. Każdy rozdział jest złożony z dwóch części. Pierwsza część zawiera syntetyczne przedstawienie elementarnych wiadomości i pojęć związanych z danym zagadnieniem, które jest przedmiotem ćwiczenia. Druga część obejmuje opis wykonania ćwiczenia i wskazówki w postaci kolejno po sobie wykonywanych testów i analiz oraz wzór sprawozdawczy wykonania zadania. Trzeci dział zawiera *Podstawowe pojęcia i prawa oraz przykłady obliczeń stosowane w chemii budowlanej*.

Mamy nadzieję, że wydanie to spotka się z życzliwym przyjęciem studentów, spełni ich oczekiwania w celu łatwiejszego przyswajania wiedzy z przedmiotów chemii, chemii budowlanej i chemii materiałów drogowych.

Życzeniem autorów jest, aby podręcznik przybliżył zagadnienia w nim zawarte i przyczynił się do pogłębienia zainteresowania oraz zrozumienia problemów związanych z chemią w budownictwie. Dzięki czemu w przyszłości zaowocuje pełniejszym wykorzystaniem nowoczesnych materiałów budowlanych.

Justyna Jaroszyńska-Wolińska

# I ZASADY PRACY W LABORATORIUM CHEMICZNYM

## 1. Bezpieczeństwo i higiena pracy w laboratorium chemicznym

Przebywając w laboratorium chemicznym należy przestrzegać podstawowych zasad bezpieczeństwa i higieny pracy ze związkami chemicznymi. Nieprzestrzeganie tych zasad może prowadzić do nieszczęśliwych zdarzeń. Większość takich nieoczekiwanych sytuacji w laboratoriach jest wynikiem nieostrożności, niedbalstwa lub nieznamomości podstawowych zasad BHP.

Najczęściej zdarzają się oparzenia skóry rąk i twarzy oraz zatrucia substancjami toksycznymi.

Substancja szkodliwa przedostaje się do wnętrza organizmu przez:

- drogi oddechowe – wchłaniane są substancje lotne w postaci par, gazów, dymów i pyłów;
- skórę – wiele substancji szczególnie organicznych szybko przenika nieuszkodzoną skórę lub może dostać się do organizmu przez otarcia naskórka i drobne skaleczenia;
- przewód pokarmowy – brak dbałości o higienę rąk szczególnie przed posiłkami lub nieostrożne pipetowanie roztworów może prowadzić do zatrucia lub oparzeń.

*Wszystkie substancje chemiczne wykazują w mniejszym lub większym stopniu szkodliwe działanie i stwarzają tym samym zagrożenie dla ludzkiego zdrowia. Działanie to zależy od czasu, dawki i indywidualnej odporności danego organizmu.*

### 1.1. Gazy i pary

Przebywając w laboratorium chemicznym należy zachować szczególne środki ostrożności:

- zabrania się bezpośredniego wężania gazów i dymów powstających podczas podgrzewania i spalania substancji. Jeżeli istnieje konieczność identyfikacji wydzielającego się produktu na podstawie jego zapachu, należy przez wachlowanie ręką skierować wydzielający się gaz w kierunku nosa;
- wszystkie reakcje, przy których wydzielają się gazy lub pary o działaniu trującym, żrącym, rakotwórczym lub narkotycznym, a szczególnie takie jak: *pary rozpuszczalników organicznych i kwasu octowego, siarkowodór, chlorowodór, tlenki azotu, tlenki siarki, węglowodory aromatyczne*, należy przeprowadzać pod wyciągiem, przy włączonym wentylatorze.

Brak szczególnej ostrożności może spowodować ostre zatrucia polegające na zmianach zapalnych i martwiczych w układzie oddechowym oraz na obrzęku płuc. Zwłaszcza ostre zatrucia siarkowodorem i cyjanowodorem przebiegają piorunująco – po wdychu następuje utrata przytomności i po kilku chwilach zgon.

W dużych stężeniach pary węglowodorów aromatycznych i innych rozpuszczalników organicznych działają narkotycznie, powodując porażenie centralnego ośrodka nerwowego.

Bardzo niebezpieczne są opary stężonych kwasów, zwłaszcza stężony kwas octowy, który parzy skórę i wywołują podrażnienia błon śluzowych górnych dróg oddechowych i zapalenia spojówek.

## 1.2. Substancje żrące

Zasady postępowania z substancjami żrącymi:

- zabrania się odmierzania stężonych kwasów i ługów przy użyciu pipet przez wciąganie ustami. Należy w tym celu używać pompki lub cylindra miarowego. Przy operowaniu substancjami żrącymi (takich jak stężone kwasy i ługi) należy postępować wyjątkowo rozważnie i ostrożnie;
- przy wlewaniu niewielkich ilości stężonych kwasów i ługów można spodziewać się rozpryskiwania, należy takie operacje wykonywać tylko pod wyciągiem z opuszczoną w dół szybą osłaniającą;
- rozcieńczanie stężonych kwasów, szczególnie siarkowego, należy przeprowadzać bardzo ostrożnie, gdyż są to reakcje silnie egzotermiczne, a więc przy mieszaniu wydziela się duża ilość ciepła i ciecz może gwałtownie wyprysnąć;

*Należy zawsze wlewać kwas do wody, nigdy odwrotnie.*

Stężone kwasy azotowy i solny, jak również stężony roztwór amoniaku przechowywane są w laboratorium pod wyciągiem w butelkach szklanych zamykanych doszlifowanym korkiem lub wkraplaczem.

*Zabrania się przenoszenia i używania stężonych odczynników poza dygestorium.*

Butelki ze stężonymi kwasami muszą zawsze stać w porcelanowej kuwecie o pojemności przekraczającej objętości kwasu, w razie pęknięcia naczynia. Rozlany kwas azotowy silnie parzy i może spowodować zapalenie się substancji organicznych.

Substancje używane w charakterze odczynników nie są przeznaczone do celów spożywczych mogą, zawierać domieszki szkodliwe dla organizmów żywych. W związku z tym zabrania się:

- próbowania smaku jakichkolwiek próbek czy odczynników;
- korzystania z naczyń laboratoryjnych do celów spożywczych;
- spożywania wszelkich posiłków w sali laboratoryjnej.

Ciężkie zatrucia mogą być spowodowane szczególnie przez sole metali ciężkich (baru, ołowiu, kadmu) wymagają długotrwałego specjalistycznego leczenia i hospitalizacji na oddziale toksykologii.

### **1.3. Ogrzewanie i odparowywanie roztworów**

Podczas ogrzewania roztworów w próbkach należy zawsze trzymać je w łapach drewnianych w ten sposób, aby wylot nie był skierowany ku pracującemu lub jego sąsiadowi. Roztwór należy przy tym stale mieszać, wstrząsając lekko próbką.

Podczas odparowywania cieczy nie wolno nachylać się nad parującą powierzchnią, ponieważ w wyniku lokalnego przegrzania para może niespodziewanie wyrzucić gorącą ciecz z naczynia.

### **1.4. Substancje łatwopalne**

W przypadku rozlania łatwopalnej substancji należy natychmiast zgasić palniki, wyłączyć kuchenki elektryczne i szybko otworzyć okna aż do zupełnego wyschnięcia i usunięcia par substancji.

*W razie pożaru łatwopalnej cieczy nie wolno jej gasić przy pomocy wody, a tylko przy pomocy gaśnicy śniegowej lub proszkowej. Gaśnicą nie wolno gasić odzieży płonącej na człowieku.*

Ekstrakcję składników z mieszaniny, dokonywaną w obecności lotnych i łatwopalnych rozpuszczalników, należy przeprowadzać z dala od otwartego źródła ognia.

Do destylacji substancji łatwopalnych należy stosować łaźnie grzejne, które pozwalają na równomierne ogrzanie substancji.

### **1.5. Gaz skroplony z butli (propan-butan)**

Przed uruchomieniem palnika sprawdzić czy wąż łączący butlę z palnikiem jest w dobrym stanie technicznym. W celu zapaleniu palnika należy odkręcić w lewo zawór butli i niezwłocznie zapalić ulatniający się gaz.

*Zapalonego palnika nie wolno pozostawiać bez dozoru.*

Po stwierdzenia zapachu ulatniającego się gazu natychmiast zgasić palnik zakręcając zawór w butli w prawo i powiadomić o tym prowadzącego ćwiczenia.

Przy zapalaniu i eksploatacji palnika ogień może przeskoczyć do wnętrza, co powoduje rozgrzanie palnika i grozi pożarem. Palnika takiego nie należy dotykać ze względu na możliwość ciężkiego oparzenia.

W przypadku przeskoczenia płomienia, należy zamknąć dopływ gazu. Powtórnie można zapalić palnik dopiero po jego ostygnięciu.

## **1.6. Prąd elektryczny**

Zabrania się rozbierania i samodzielnych napraw elementów instalacji i aparatury elektrycznej.

Po stwierdzeniu uszkodzenia instalacji lub przewodów doprowadzających prąd elektryczny do urządzeń, należy wyłączyć urządzenie z sieci przez wyjęcie wtyczki z gniazda zasilającego. Gdy wystąpią trudności z wyjęciem wtyczki, powinno się w porozumieniu z prowadzącym pracownię wyłączyć główny wyłącznik prądu.

W razie nieprawidłowego działania aparatury, zasilanej prądem elektrycznym, należy niezwłocznie przerwać pracę i powiadomić prowadzącego ćwiczenia.

W przypadku pożaru urządzeń elektrycznych, należy odłączyć je od sieci, a do gaszenia użyć gaśnicy śniegowej.

*We wszystkich wątpliwościach lub niejasnych sytuacjach, kiedy istnieje możliwość powstania niebezpieczeństwa, należy natychmiast zwrócić się do prowadzącego ćwiczenia.*

## 2. Pierwsza pomoc

Pierwsza pomoc udzielona natychmiast po wypadku ma często decydujący wpływ na dalsze losy poszkodowanego i może zapobiec trwałemu kalectwu, nierzadko decyduje o utrzymaniu poszkodowanego przy życiu.

### 2.1. Urazy oczu

W razie pryśnięcia do oka kwasów i ługów, należy:

- przepłukać oko dużą ilością czystej, letniej wody (strumień wody kierować od nosa do skroni);
- nałożyć opatrunek jałowy na oczy (opatrzyć również oko zdrowe);
- natychmiast skierować chorego do kliniki okulistycznej;  
W razie zranienia gałki ocznej, np. ostrymi odłamkami szkła, należy:
- założyć na oko opatrunek jałowy, (gdy odłamki tkwią w gałce ocznej nie należy usuwać ich samodzielnie);
- natychmiast skierować chorego do kliniki okulistycznej.

### 2.2. Oparzenia chemiczne

Miejsce oblane substancjami żrącymi należy natychmiast obficie spłukać wodą.

W przypadku poparzenia:

- kwasem – przemyć 5% roztworem wodorowęglanu sodowego ( $\text{NaHCO}_3$ );
- zasadą – przemyć 5% roztworem kwasu octowego ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

*W obu przypadkach powinno się zasięgnąć porady lekarza.*

### 2.3. Oparzenia termiczne

Przy oparzeniach pierwszego i drugiego stopnia (piekący ból i zaczerwienienie skóry, pęcherze wypełnione płynem surowicznym) miejsca oparzone należy natychmiast odsłonić, np. zdjęcie ubrania i schładzać zimną wodą przez kilkanaście minut a następnie założyć suchy jałowy opatrunek, podać środki przeciwbólowe i zasięgnąć porady lekarza.

Poszkodowanym z oparzeniami rozległymi i trzeciego stopnia (skóra i tkanka podskórna ulegają martwicy, tworzą się białe lub zwęglone strupy, występują objawy wstrząsu) należy możliwie szybko zapewnić opiekę lekarską.

### 2.3. Zatrucia

Przy ostrych zatruciach, należy:

- usunąć zatrutego ze strefy niebezpiecznej i zapewnić mu dostęp świeżego powietrza;
- odzież polaną trucizną natychmiast zdjąć a skórę spłukać wodą;
- zabezpieczyć poszkodowanego przed utratą ciepła przez okrycie kocem;
- szybko zapewnić mu opiekę lekarską.

### 2.4. Ciało obce

#### W ranie

Ciało obce tkwią w ranie powinien usunąć lekarz (nie można usuwać własnoręcznie), ponieważ nie można ocenić głębokości czy stopnia uszkodzenia naczyń krwionośnych, nerwów czy narządów. Należy opatrzyć ranę poszkodowanego, a tkwiące, wystające w ranie ciało obce umocować i owinąć i bezzwłocznie udać się do lekarza.

#### W tchawicy

Ciało obce w tchawicy powoduje odruch kaszlu i przeciągły, świszczący głos, a tym samym może powodować niemożność oddychania.

Postępowanie (wykonuj kolejne etapy, kiedy zawiodą przejdź do kolejnego):

- I etap – trzeba zachęcać poszkodowanego do odkaszenia usunąć;
- II etap – należy stanąć obok poszkodowanego podtrzymując jego klatkę piersiową jedną ręką i pochylić go do przodu drugą ręką i należy wykonać do pięciu gwałtownych uderzeń w okolicy międzyłopatkową;
- III etap – metoda Heimlicha – należy stanąć za poszkodowanym i objąć go dwoma rękami na wysokości nadbrzusza (poszkodowany powinien być mocno pochylony do przodu), następnie powinno się zacisnąć dłoń w pięść i umieścić ją pomiędzy pępkiem a dolną krawędzią mostka, wykonać gwałtowny ruch pięścią do wewnątrz i ku górze; ciało obce powinno zostać przemieszczone;
- IV etap – zadzwonić po pogotowie, (kiedy poprzednie etapy zawiodły lub nie jesteśmy w stanie wykonać któregoś z nich).<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> [http://www.hartmann.pl/PL/Strona\\_blan\\_k\\_g\\_la\\_o\\_a\\_wna/Produkty/Pierwsza\\_blan\\_k\\_pomoc/artic\\_l\\_e\\_59226.html](http://www.hartmann.pl/PL/Strona_blan_k_g_la_o_a_wna/Produkty/Pierwsza_blan_k_pomoc/artic_l_e_59226.html)



### 3. Sprzęt i podstawowe operacje wykonywane w laboratorium

#### 3.1. Wagi laboratoryjne

W laboratorium chemii budowlanej stosowane są do ćwiczeń elektroniczne wagi jednoszalkowe (bezodważnikowe). Umożliwiają one szybkie i precyzyjne ważenie z dokładnością do 0,001g, 0,01g lub 0,1g. Wagę należy ustawić na równym i stabilnym podłożu z dala od źródeł ciepła, zainstalować szalkę, wypoziomować, a następnie włączyć do sieci. Waga powinna pracować w pomieszczeniach bez przeciągów.

Przed przystąpieniem do ważenia należy wagę wyzerować (wytarować). Na szalce wagi umieścić ważony ładunek. Czas stabilizacji wskazania wagi wynosi około 2 s. Po upływie tego czasu, gdy zaświeci się dioda oznaczona symbolem  $\neq$  można odczytać wynik ważenia. Dla wyznaczenia wagi netto należy położyć na szalce opakowanie tego ładunku i po ustabilizowaniu się wskazania nacisnąć przycisk *TARE* (wskazanie masy wróci do zera). Zerowania można dokonywać wielokrotnie w całym zakresie pomiarowym wagi. Przy używaniu tej funkcji należy zwrócić uwagę, aby nie przekroczyć maksymalnego zakresu pomiarowego wagi.

Należy ważyć w odpowiednim naczyniu, unikając rozsypania i zabrudzenia szalki, a jeśli to nastąpi, przed ponownym ważeniem szalkę należy dokładnie oczyścić.



Fot. 1. Stanowisko wag

W powszechnym użyciu są wagi elektroniczne ze względu na ich wygodę, ale wciąż spotkamy wagi klasyczne (trzy rodzaje: wagi analityczne, wagi półanalityczne i wagi techniczne). Wagi różnią się przede wszystkim czułością tzn. najmniejszym ciężarem, jaki można przy użyciu tej wagi jeszcze pewnie określić.

Wagi półanalityczne różnią się od wag analitycznych znacznie mniejszą czułością (rzędu kilku miligramów). Wagi te stosuje się w tych wypadkach, gdy chodzi o ważenie większych mas lub gdy nie jest wymagana najwyższa dokładność. Do wag półanalitycznych zalicza się również wagi torsyjne, których budowa oparta jest na innych zasadach niż wag dźwigniowych. W związku z brakiem w tych wagach jakichkolwiek łożysk są one mniej narażone na zepsucie lub utratę czułości. Wadą tych wag jest stosunkowo wąski zakres ciężarów. Czułość tych wag jest na ogół większa niż czułość wag półanalitycznych dźwigniowych.

### 3.2. Szkło laboratoryjne

Większość naczyń używanych w laboratoriach chemicznych zrobione jest ze szkła (szkło sodowe oraz odporne chemicznie, zawierające dodatki tlenku glinu lub tlenku boru).

Szkło sodowe, z którego wyrabiane są m.in. szyby okienne, butelki, posiada wysoki współczynnik rozszerzalności termicznej, a więc ogrzewane pęka; a także wyraźnie rozpuszcza się w wodzie; gdyż krzemian sodu jest w wodzie dość dobrze rozpuszczalny. Krzemian sodu wymywany wodą ze szkła sodowego hydrolizuje, dając odczyn alkaliczny stąd szkło sodowe nazywane jest także szkłem alkalicznym.

Szkło odporne chemicznie zawiera różne dodatki, które zmniejszają jego rozpuszczalność w wodzie, poza tym obniżają bardzo współczynnik rozszerzalności tak, że naczynie szklane można wprost ogrzewać na palniku gazowym bez obawy pęknięcia. Najniższy współczynnik ma kwarc (dwutlenek krzemu), z którego wyrabia się naczynia chemiczne trudno topliwe. Wszystkie rodzaje szkła a zwłaszcza kwarcowe są nieodporne na ogrzewanie ze stężonymi zasadami. Dodatek różnych metali do szkła cechuje ich własności i przydatność do różnych celów, np. szkło z dodatkiem związków ołowiu do wyrobu kryształów (duży współczynnik załamania światła), szkło zawierające jony baru do wyrobu kieliszków do wina (ładny dźwięk).

W Polsce produkuje się różne gatunki szkła najczęściej *Sylwit* i *Termisil* – nazwy handlowe. Szkło *Sylwit* jest bardziej odporne chemicznie, natomiast *Termisil* posiada lepszą wytrzymałość na nagłe zmiany temperatury. Inne szkła to Jenajskie – produkowane w Niemczech chemiczne *Duran*, *Rasotherm*. Bardzo dobre szkło amerykańskie i angielskie do wyrobu aparatury chemicznej to *Pyrex*.

### 3.2.1. Pomiar objętości

Do odmierzania objętości cieczy służą naczynia miarowe. Są to kolby miarowe, pipety<sup>5</sup> i biurety (odmierzanie dokładne) oraz cylindry miarowe (do odmierzania zgrubnego). Kolba miarowa (Fot. 2.E) ma na szyjce wytrawioną kreskę oznaczającą dokładnie podaną na kolbie objętość. Do pobierania dokładnej objętości cieczy służy pipeta (Fot. 2.A – D), Podobnie jak kolba miarowa pipeta jest zaopatrzona w wytrawioną linię, oznaczającą dokładnie podaną objętość – jest to pipeta jednomiarowa. Stosowane są także pipety wielomiarowe z podziałkami do odmierzania różnych objętości.



**Fot. 2. Naczynia miarowe: Pipety: A) Pasteura, B) jednomiarowa, C) wielomiarowa, D) pipeta automatyczna; E) kolba miarowa; F) cylinder Nesslera, G) kolba stożkowa, H) biureta.**

Należy podkreślić, że naczynie tzw. *zlewka* nawet z podziałką nie jest naczyniem miarowym. Naczynia miarowe mają bardzo dokładnie wyskalowane objętości. Na przykład biureta (Fot. 2.H) służy do wielokrotnego dodawania ściśle określonych objętości cieczy, zwłaszcza przy miareczkowaniu (naczynie wzorcowane na wylew) do dokładnego określania odmierzonych objętości cieczy podczas miareczkowania lub pomiaru objętości gazu. Biureta bywa używana także np. do szybkiego przygotowywania roztworów mianowanych (roztwory o dokładnie oznaczonym stężeniu mianie). Czynności mające na celu otrzymanie takiego roztworu nazywamy nastawianiem miana. W celu przyrządzenia

<sup>5</sup> Posługując się pipetą należy zawsze używać tłoczka mechanicznego do zasysania roztworu lub gumowej gruszki, nigdy- zaciągać cieczy ustami.

mianowanego roztworu odważoną ilość (zgodnie z wynikami obliczeń stechiometrycznych) tzw. *substancji podstawowej*, przenosimy do kolby miarowej, by następnie po jej rozpuszczeniu dopełnić wodą do kreski. Pracując z roztworami bezbarwnymi dopełniamy tak, aby dolny brzeg menisku był na poziomie miarowej kreski naczynia, górny brzeg zaś w przypadku roztworów barwnych.

Biurety mają różną objętość i wysokość, precyzyjną skalę objętości. Najczęściej spotykane mają zwykle pojemność od 50 do 150 cm<sup>3</sup>. Bywają także mniejsze, tzw. *mikrobiurety* o pojemności rzędu kilku mililitrów, lub też jedne z największych, stosowanych w przemyśle mogą mieć nawet do 10 litrów. Cylinder miarowy (Fot. 2.F.) stosuje się do szybkiego odmierzenia objętości cieczy, szczególnie roztworów silnie żrących, jego dokładność jest znacznie mniejsza niż kolby miarowej pipety czy biurety.

Objętość cieczy przezroczystej w naczyniu miarowym odczytuje się zawsze biorąc pod uwagę dolną powierzchnię menisku. Aby uniknąć błędów (tzw. *błądu paralaksy*) przy odczytywaniu poziomu cieczy, należy umieszczać naczynie dokładnie na wysokości poziomu oczu.

### 3.3. Sprzęt pomocniczy

Piec mufłowy FCF-7SP (Fot.3) służy do wygrzewania, wypalania i spopielenia próbek, a także oznaczania straty masy. Piec ten zapewnia bardzo równomierny rozkład temperatur dzięki zainstalowanej konstrukcji pieca w postaci ceramicznej komory roboczej.



Fot. 3 Widok pieca mufłowego.

Umożliwia ogrzewanie w sposób ciągły do 1100°C i grzanie chwilowe w przedziale 1100-1150° C.

Składa się z części grzewczej osadzonej w metalowej obudowie, zamykanej od przodu drzwiami i zamontowanym z tyłu kominkiem odprowadzającym gazy, części sterującej zamocowanej na wysięgniku z boku pieca.

W części sterującej zainstalowany jest programator umożliwiający:

- zaprogramowanie cyklu ogrzewania;
- samosterowania pracy (autotuning) w przypadku rozbieżności pomiędzy temperaturą rzeczywistą a pożądaną;
- sterowanie temperaturą pieca – realizacja wczytanego programu.

### 3.3.1. Suszarka laboratoryjna

Suszarka laboratoryjna jest jednym z podstawowych urządzeń w każdym laboratorium. Dzięki możliwości podgrzewania powietrza wewnątrz komory przeprowadzane są procesy suszenia szkła i materiałów laboratoryjnych, jak również stałych substancji chemicznych. Suszarki laboratoryjne mogą posiadać naturalny obieg powietrza oraz wymuszony. Jeśli zależy użytkownikowi na szybkim procesie suszenia i precyzyjnym rozkładzie temperatury, najlepszym rozwiązaniem jest zastosowanie obiegu wymuszonego, który oprócz powyższych zalet pozwala zapewnić szybki powrót do temperatury zadanej.



Fot. 4. Suszarka laboratoryjna z naturalnym obiegiem powietrza.

## 4. Podstawy analizy chemicznej w budownictwie

### 4.1. Analiza chemiczna

Analizą chemiczną nazywamy zespół czynności prowadzących do ustalenia składu chemicznego badanej substancji, dzieli się na dwa zasadnicze działy:

- analizę jakościową, której celem jest określenie, z jakich pierwiastków, związków chemicznych lub jonów składa się badana substancja;
- analizę ilościową ma na celu ustalenie, w jakich stosunkach ilościowych poszczególne składniki występują w próbce.

Nauką stosowaną, której celem są badania podstawowe i prace stosowane prowadzące do sformułowania zależności, ustalenia kryteriów i metod pozwalających z określoną precyzją oraz dokładnością ustalać skład jakościowy i ilościowy wszelkiego rodzaju materiałów jest analityka (dawniej chemia analityczna). Ma ona charakter interdyscyplinarny i korzysta z osiągnięć takich nauk jak chemia, biochemia, fizyka, elektronika, informatyka.

W zależności od przyjętych metod postępowania analizę chemiczną dzielimy na:

- analizę metodami chemicznymi, zwaną dawniej analizą klasyczną;
- analizę metodami fizycznymi i fizykochemicznymi, zwaną dawniej analizą instrumentalną.

Metody chemiczne oparte są na zjawiskach chemicznych i ewentualnie wykorzystuje się proste przyrządy, takie jak: wagi analityczne, kolby miarowe, biurety, pipety itp.

Metody fizyczne i fizykochemiczne wykorzystują odpowiednio zjawiska fizyczne i fizykochemiczne i wymagają na ogół skomplikowanej aparatury pomiarowej. Zależnie od badanego materiału rozróżniamy analizę:

- nieorganiczną identyfikującą składniki nieorganiczne (pierwiastki, jony);
- organiczną (elementarna), którą oznacza się zawartość pierwiastków (węgiel, wodór, azot, siarka, tlen, fosfor), grup funkcyjnych oraz wykonuje się badania struktury cząsteczek.

W związku ze stosowaniem w technice materiałów wysokiej czystości wymagających oznaczania zanieczyszczeń nawet do  $10^{-10}$  % nastąpił szybki rozwój tzw. *analizy śladowej*. Analiza śladowa zajmuje się wykrywaniem lub oznaczaniem składników występujących w próbce w małych ilościach, poniżej 0,01 %.

Odrębnym działem analizy chemicznej jest także analiza przemysłowa, mająca na celu kontrolę prawidłowości produkcji. Zajmuje się ona: analiza techniczna – surowców i produktów przemysłowych oraz obejmuje wszystkie zagadnienia analityczne związane z danym procesem technologicznym w całym jego przebiegu, np. analiza ruchowa mająca na celu możliwie szybką kontrolę przebiegu procesu bez przerw w produkcji.

W analityce, szczególnie do oceny surowców, półproduktów i produktów tego samego składnika lub właściwości materiału, stosuje się różne metody oznaczania o ściśle ustalonych, umownych warunkach wykonania. Metody te są ujęte w normach, mających moc obowiązującą w danym państwie, lub charakter międzynarodowy tzw. *Normy ISO (International Standard Organization)*.

W zależności od masy analizowanej próbki metody analityczne dzieli się na:

- makro metody – masa próbki  $> 0,1\text{g}$ ;
- półmikro metody – masa próbki  $0,1 - 0,01\text{g}$ ;
- mikro metody – masa próbki  $0,01 - 0,001\text{g}$ ;
- ultramikro metody – masa próbki  $10^{-3} - 10^{-6}\text{g}$ ;
- ultraultramikro metody – masa próbki  $10^{-6} - 10^{-9}\text{g}$ ;
- subultramikro metody – masa próbki  $10^{-9} - 10^{-12}\text{g}$ .

Wybór metody analizy zależy od wielu czynników, spośród których najważniejsze są: cel, jakiemu służy wynik analizy (ocena surowca, produktu finalnego, kontrola międzyoperacyjna, analiza śladowa, rozwiązanie problemu badawczego, postawienie diagnozy itp.), ilość materiału do badań, wymagana dokładność i precyzja oznaczenia, czas wykonania analizy, warunki, jakimi dysponuje dane laboratorium, koszty analizy czy też specjalne wymagania zlecienniodawcy. Z każdą metodą wiąże się określona technika eksperymentalna.

Proces analityczny, czyli całokształt postępowania od momentu pobrania próbki do podania wyników analizy składa się z następujących etapów:

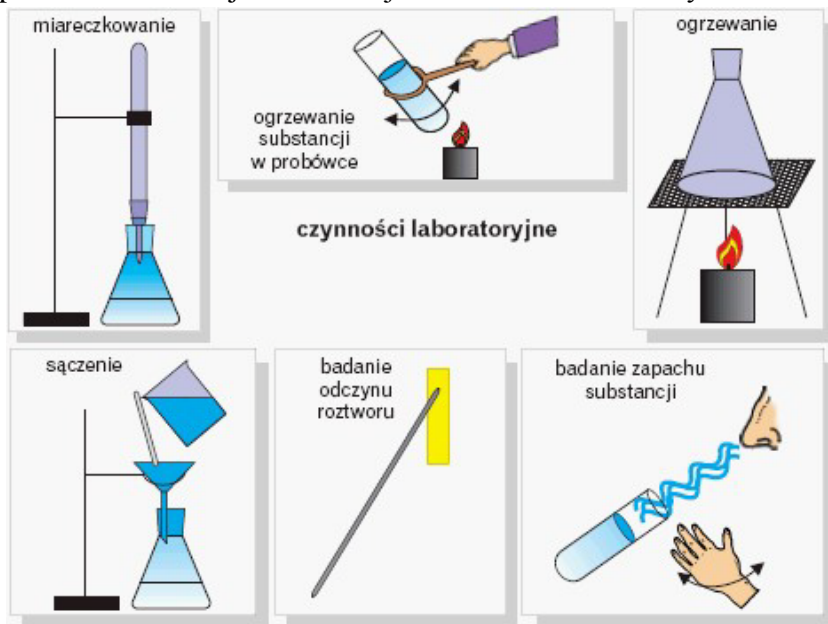
- pobieranie i przygotowanie próbki do badań;
- dobór metody analitycznej;
- analiza chemiczna próbki;
- opracowanie i interpretacja wyników.

## 4.2. Pobieranie i przygotowanie próbki do badań

Próbkę pobiera się z partii produktu, czyli z całkowitej ilości materiału, którą mamy ocenić na podstawie analizy chemicznej. Wielkość partii jest określona normą bywa różna dla różnych produktów np. dla produktów ciekłych może to być np. zawartość jednej cysterny. Z reguły próbka analityczna stanowi bardzo małą część partii produktu, ale na jej podstawie ocenia się całą partię, stąd wynika niezbędny warunek, aby próbka była reprezentatywna, czyli miała średni skład i właściwości materiału badanego. Prawidłowe pobranie próbki stanowi, niewątpliwie punkt procesu analitycznego. Wytyczne pobierania próbek i przygotowania tzw. *średniej próbki laboratoryjnej* dla produktów chemicznych ciekłych, półciekłych, mazistych, sypkich i w kawałkach są przedmiotem odpowiednich szczegółowych norm<sup>6</sup>

### 4.2.1. Mieszanie substancji

Mieszanie jest czynnością służącą homogenizacji ujednorodnieniu układu. Na przykład podczas rozpuszczania ciała stałego w cieczy lub przeprowadzenia reakcji chemicznej w układzie wielofazowym.



Rys. 1. Podstawowe czynności wykonywane w laboratorium chemicznym.

<sup>6</sup> Wg Normy: PN-EN 196-2:2005



W laboratorium do mieszania stosuje się mieszadła magnetyczne. Mieszadło w postaci małego magnesu umieszczone w naczyniu z mieszaną substancją, obraca się zgodnie z częstotliwością obrotów magnesu głównego. Można także stosować urządzenia, w których łopatką mieszająca jest podłączona bezpośrednio do silnika elektrycznego.

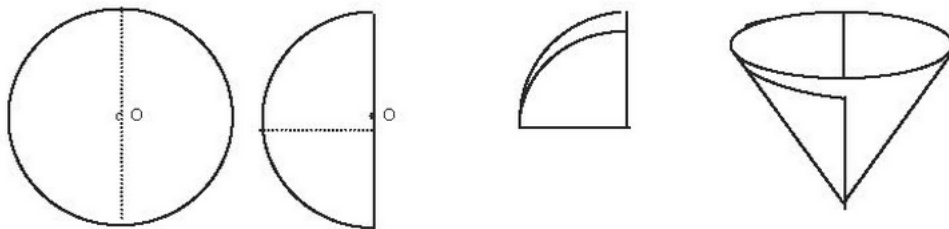
#### 4.2.2. Sączenie

Sączek laboratoryjny - przedmiot laboratoryjny wykonany z bibułki służący do odsączania ciała stałego. Sączki różnią się pod względem porowatości i jakości.

Sączki filtracyjne składają się ze szlachetnej celulozy i puchu bawełnianego. Charakteryzują się małą pozostałością po spaleniu (<0,01%). Znajdują one zastosowanie w rutynowych oznaczeniach ilościowych i analizach wagowych. Z uwagi na dużą wytrzymałość mechaniczną wilgotnych sączków, nadają się one szczególnie do takich analiz, w których pozostałość po sączeniu przenosi się bagietką z sączka lub wypłukuje wodą.

Oddzielanie osadu przez sączenie przeprowadzamy wtedy, gdy osad lub roztwór wykorzystywany jest następnie w celach analitycznych. W laboratorium chemicznym stosuje się trzy rodzaje sączków w zależności od wielkości uzyskanych ziaren osadu. W szczególnych przypadkach stosuje się specjalne sączki o różnym stopniu porowatości:

- do sączenia osadów drobnokrystalicznych, jak np.  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , stosuje się sączki o najmniejszych porach. Sączki te nazywa się *twardymi* i oznacza niebieskim kolorem i numerem 390.
- do grubokrystalicznych osadów stosuje się sączki *średnie* oznaczone kolorem żółtym i numerem 389.
- osady galaretowate, serowate sączy się na sączkach *miękkich* o największych porach. Sączki te oznacza się kolorem czerwonym lub szarym z numerem 388.



Rys. 2. Składanie sączka z osadem

### 4.3. Analiza miareczkowa – objętościowa

Miareczkowanie jest elementem analizy objętościowej. Polega na dodawaniu przy użyciu biurety dokładnie odmierzonych ilości (porcji roztworu) o znanym stężeniu zwanego roztworem mianowanym do roztworu o nieznanym stężeniu. W celu rozpoznania momentu, kiedy należy zakończyć miareczkowanie dodaje się tzw. *wskaźnik*, odpowiedni dla danej reakcji i pH roztworu. Wskaźnikiem jest najczęściej substancja organiczna zmieniająca barwę w chwili zakończenia reakcji w tzw. *punkcie równoważnikowym*. Punkt równoważnikowy, to punkt, w którym substancja miareczkowana przereagowała ilościowo stechiometrycznie zgodnie z równaniem z roztworem mianowanym (titrantem). Punkt końcowy miareczkowania, to punkt wyznaczany doświadczalnie, przesunięty w stosunku do punktu równoważnikowego o 0,01-1%. to moment, gdzie do roztworu wpada o jedną kroplę titrantu za dużo, jest jego nadmiar, ale wtedy można zauważyć moment zmiany barwy. Podczas miareczkowania należy cały czas mieszać roztwór w naczyniu (zazwyczaj w kolbie stożkowej). Miareczkowanie należy zakończyć w momencie pojawienia się pierwszej widocznej zmiany barwy. Zazwyczaj przygotowuje się trzy identyczne próbki do miareczkowania. Pierwsze miareczkowanie wykonuje się tzw. *zgrubne*, następnie roztwór dodaje się ostrożnie kroplami aż do zaobserwowania pierwszej zmiany. Pomiar objętości nie powinny różnić się więcej niż  $0,1\text{cm}^3$ .

Za ostateczny wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną.

Wykonując miareczkowanie należy zwrócić uwagę, aby roztwór z biurety trafiał do roztworu badanego a nie na ścianki naczynia. Na podstawie wyników miareczkowania można obliczyć nieznanne stężenie roztworu zazwyczaj molowe. Liczba moli reagujących substancji:

$$n_A = c_A \cdot V_A \text{ i } n_B = c_B \cdot V_B$$

gdzie:

c – stężenie molowe

n – liczba moli

V – objętość

A, B – substancje biorące udział w reakcji.

Jeśli reagują ze sobą równe liczby moli substancji A i B otrzymujemy postać równania, które jest podstawowym wzorem analizy miareczkowej:

$$c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_B$$

#### **4.4. Instrumentalne metody analizy chemicznej**

W metodach instrumentalnych wykorzystuje się zjawiska fizyczne i fizykochemiczne, zachodzące pod wpływem różnych czynników zewnętrznych.

Możliwość przypisania badanej substancji określonych właściwości charakterystycznych pozwala metodom instrumentalnym do identyfikacji zarówno jakościowej jak i ilościowej pod warunkiem istnienia zależności między zawartością (stężeniem) substancji a wartością określanej własności.

W odniesieniu do materiałów budowlanych z głównych metod instrumentalnych stosuje się metody spektroskopowe, elektrochemiczne, termiczne a także analizę mikroskopową.

##### **4.4.1. Metody spektroskopowe**

Spektroskopia jest to nauka o powstawaniu i interpretacji widm powstających w wyniku oddziaływań wszelkich rodzajów promieniowania na materię rozumianą, jako zbiorowisko atomów i cząsteczek. Spektroskopia powstała wraz z rozwojem spektroskopowych technik analitycznych, jej znaczenie wykracza jednak poza same te techniki. Na przykład dyskusja na temat przyczyn złożoności elektromagnetycznego widma absorbcyjnego atomu wodoru, stała się motorem rozwoju teorii kwantowej. W metodach spektroskopowych bada się widma promieniowania elektromagnetycznego oddziałującego z różnymi elementami budowy materii.

Identyfikacja substancji następuje na podstawie porównania uzyskanego widma z widmami wzorcowymi. Oznaczanie zawartości danego składnika jest możliwe przez wyznaczanie intensywności natężenia promieniowania przez ten składnik. W zależności od metody analitycznej mierzy się natężenie światła absorbowanego, wyemitowanego lub rozproszonego. W zależności od zakresu wykorzystywanego promieniowania<sup>7</sup>: elektromagnetycznego na element budowy materii (atom, cząsteczka, element sieci krystalicznej) wykorzystujemy różne metody spektroskopowe.

Najczęściej stosowaną metodą jest spektrofotometria absorpcyjna w zakresie podczerwieni. W metodzie tej bada się zależność absorpcji promieniowania od długości fali (wyrażonej liczbą falową, czyli odwrotnością długości fali).

---

<sup>7</sup> VIS (promieniowanie widzialne – długość fali 380nm – 780nm),  
UV (promieniowanie nadfioletowe – długość fali do 380nm),  
IR (promieniowanie podczerwone-długość fali powyżej 780nm)

Zdolność specyficznej dyfrakcji (ugięcia) promieni X (promieniowanie rentgenowskie, długość fali 1nm – 100nm) na płaszczyznach sieci krystalicznej wykorzystuje się w dyfraktometrii rentgenowskiej.

Zjawisko dyfrakcji opisane jest przez wzór Bragga:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

gdzie :

n – rząd widma

$\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego

d – odległość między płaszczyznami sieciowymi w kryształach, na których zachodzi rozproszenie

$\theta$  – kąt odbicia promienia padania

Wartości kąta są charakterystyczne dla różnych substancji krystalicznych, co pozwala na ich identyfikację. Wzór Bragga pozwala na znalezienie odległości płaszczyzn sieciowych (d), co jest istotne dla poznania budowy kryształu.

#### 4.4.2. Metoda elektrochemiczna

W odniesieniu do materiałów budowlanych szczególne znaczenie ma metoda potencjodynamiczna, pozwalająca na określenie zdolności ochronnych betonu w stosunku do stali zbrojeniowej.

Polega ona na wyznaczeniu krzywej polaryzacji, tzn. *zależności: gęstości prądu*, który płynie w przecie stalowym umieszczonym w betonie a potencjałem elektrody. Na podstawie przebiegu krzywej ocenia się<sup>8</sup> czy powierzchnia stali jest spasywowana.

#### 4.4.3. Analiza mikroskopowa

Tradycyjnym urządzeniem badawczym jest mikroskop optyczny, który umożliwia poznanie struktury wewnętrznej i jej zmian pod wpływem zmiennych czynników. Tradycyjny mikroskop do badań materiałów budowlanych, np. mikroskop polaryzacyjny umożliwia powiększenie rzędu 100 – 500 razy, pozwalając na określenie pokroju kryształów, np. odmian gipsu półwodnego. Informacje o mikrostrukturze materiałów można uzyskać przy użyciu mikroskopów elektronowych, umożliwiających powiększenie do 100 000 razy łączona z komputerową analizą obrazów ( ang. image analysis) umożliwiającą na określenie ilościowych składników materiału. Dotyczy to zwłaszcza badań wytrzymałościowych pękania materiałów złożonych i współpracy składników np. cement – kruszywa w betonie.

---

<sup>8</sup> Wg Normy: PN-86/B-01810,

## 5. Elementy analizy chemicznej jakościowej w budownictwie

Analiza jakościowa przebiega zazwyczaj w kilku etapach są to:

- oględziny próbki,
- próby wstępne,
- rozpuszczanie próbki,
- systematyczna analiza kationów i anionów.

Niektóre substancje mają charakterystyczne zabarwienie roztworu, zapach bądź postać (np. minerał, węgiel, rtęć).

Próby wstępne to proste badania, wykonywane przed właściwą systematyczną analizą. Między innymi obserwacja wydzielania się gazu podczas ogrzewania próbki lub topnienia się próbki, bądź wprowadzenie próbki do płomienia palnika i obserwacja zabarwienia płomienia, co umożliwi identyfikację niektórych pierwiastków.

Reakcje analityczne zachodzą w fazie ciekłej, niezbędne jest przeprowadzenie próbki do roztworu. Substancje nierozpuszczalne w wodzie destylowanej rozpuszcza się kolejno w kwasach lub zasadach, mieszaninach kwasów. W przypadku bardzo trudno rozpuszczalnych związków (np. niektórych krzemianów) stosuje się stapianie badanej substancji z topnikami np. węglanem sodu) w celu przeprowadzenia jej w sól łatwiej rozpuszczalną.

Związki w roztworze ulegają dysocjacji elektrolitycznej na jony, działając odpowiednimi odczynnikami przeprowadza się reakcje analityczne tzw. *charakterystyczne*, pozwalające na identyfikację zawartych w roztworze jonów.

Emisja promieniowania w zakresie widzialnym przez badaną substancję pod wpływem płomienia palnika pozwala na identyfikację metali I i II grupy układu okresowego (potasowców i wapniowców). W metodzie tej (fotometria) identyfikacja pierwiastków jest możliwa przez obserwację zabarwienia płomienia, do którego wprowadza się na druciku platynowym próbkę.

### 5.1. Metody chemiczne analizy jakościowej

Chemiczna analiza jakościowa ma na celu wykrywanie metodami chemicznymi pierwiastków, jonów i cząstek wchodzących w skład badanej substancji. W celu określenia jakościowego składu badanej substancji poszczególne jej składniki przeprowadza się na drodze reakcji chemicznych w inne połączenia. Taką przemianę chemiczną nazywa się reakcją analityczną, a substancję powodującą tą przemianę odczynnikiem.

Wykrywanie poszczególnych składników badanej substancji może odbywać się różnymi metodami i technikami, z których wymienimy najważniejsze.

### 5.1.1. Badania próbek na drodze suchej

Badania próbek na drodze suchej – obejmują różne metody:

- prażenie substancji na węglu drzewnym, w U-rurce lub w próbówce – powstające gazy, naloty, dymy, mogą świadczyć np. o obecności związków rtęci, jodu, arsenu;
- stapianie substancji w tzw. *perłach fosforanowych* lub *boraksowych* – barwa otrzymanych w ten sposób fosforanów lub boranów informuje o obecności tych kationów;
- badanie substancji w płomieniu palnika – lotne połączenia niektórych pierwiastków powodują charakterystyczne zabarwienie płomienia.

Tabela 1. Charakterystyczne zabarwienie płomienia przez wybrane pierwiastki

Pierwiastek		Barwa płomienia
Sód	Na	Żółta
Potas	K	Jasnofioletowa
Wapń	Ca	Ceglastoczerwona
Bar	Ba	Żółtozielona
Miedź	Cu	Zielona

### 5.1.2. Badania próbek na drodze mokrej

Badania próbek na drodze mokrej – analizę prowadzi się w roztworze badanej substancji. Badaną substancję stałą rozpuszcza się początkowo w zimnej, a potem w gorącej wodzie, a następnie w razie niepowodzenia nierozpuszczoną pozostałość roztwarza się kolejno w kwasach mineralnych, ługach, w wodzie królewskiej (mieszanina trzech części stężonego kwasu solnego i jednej części stężonego kwasu azotowego).

Roztworzenie prowadzi się stosując początkowo zimne, a potem gorące rozcieńczone roztwory; po czym w razie niepowodzenia zwiększa się stężenie i agresywność stosowanych reagentów. Szczególnie trudno rozpuszczalne substancje przeprowadza się w związki łatwo rozpuszczalne poprzez stapianie w tyglach z odpowiednimi topnikami często w obecności silnych utleniaczy. Uzyskane w ten sposób roztwory stanowią mieszaninę jonów, którą następnie rozdziela się przy pomocy odpowiednio dobranych reakcji analitycznych na poszczególne jony, identyfikowane dalej w tzw. *reakcjach charakterystycznych*.

### 5.1.3. Reakcje analityczne

Spośród olbrzymiej ilości zachodzących reakcji chemicznych do celów dydaktycznych analizy chemicznej nadają się tylko niektóre. Reakcje analityczne muszą być dostatecznie czułe, przebiegać dostatecznie szybko i dawać łatwy do obserwacji produkt czy to w postaci barwnego osadu, wydzielającego się gazu o charakterystycznej woni, czy też barwnego roztworu. Reakcje te muszą przebiegać z zachowaniem stechiometrii, przy czym szczególnie cenne są te, które zachodzą tylko z jednym z jonów spośród ich mieszaniny, są to tzw. *reakcje charakterystyczne*.

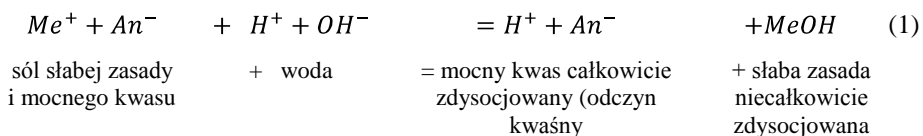
Rozróżniamy następujące typy reakcji analitycznych:

- zobojętniania i wymiany;
- utlenienia i redukcji;
- tworzenia związków kompleksowych;
- tworzenia związków trudno rozpuszczalnych (wytrącanie osadów).

#### Reakcje kwasów, zasad i soli

Kwasy, zasady i sole w roztworach wodnych ulegają całkowitej lub częściowej dysocjacji elektrolitycznej. W zależności od wielkości stopnia dysocjacji kwasy i zasady dzielimy na mocne i słabe. Reakcje między kwasami i zasadami noszą nazwę reakcji zobojętniania - produktami są sól i woda. Jeżeli reagują ze sobą mocne kwasy i zasady to wytworzona sól jest całkowicie zdysocjowana na jony a reakcja zobojętniania przebiega w sposób nieodwracalny. Jeśli reagują ze sobą kwas i zasada takie, że co najmniej jedna z substancji jest elektrolitem słabym, to wytworzona sól ulega reakcji hydrolizy.

Hydroliza jest reakcją chemiczną między jonami bardzo słabo zdysocjowanej wody i zdysocjowanej soli, wywodzącej się od słabego elektrolitu, przy czym wynikiem tej reakcji jest wytworzenie trudno dysocjujących cząsteczek tegoż elektrolitu. Zewnętrznym efektem tego zjawiska jest kwaśny lub zasadowy odczyn roztworu wodnego danej soli:



Reakcja hydrolizy może przebiegać praktycznie nieodwracalnie, jeżeli otrzymany w jej wyniku, słaby kwas lub słaba zasada są trudno rozpuszczalne w wodzie i wytrącają się w postaci osadu, przesuując tym samym równowagę reakcji. Ma to miejsce np. podczas wytrącania siarczku





## II ĆWICZENIA LABORATORYJNE

### 1. Zastosowanie analizy chemicznej jakościowej w budownictwie

#### Wprowadzenie

Do celów dydaktycznych w wykonywaniu analizy jakościowej jonów najbardziej dogodna jest technika pracy w skali półmikro. Objętości próbek do badań wynoszą kilka do kilkunastu  $\text{cm}^3$ , przy zawartości składników 10 – 20mg. Wytrącanie osadów prowadzi się w małych probówkach (7 – 10cm wysokości i 0,5cm średnicy). Odczynniki dozuje się przy pomocy wkraplaczy. Do próbki nalewa się 0,5 – 1 $\text{cm}^3$  roztworu badanego i dozuje kroplami odczynnik strącający. Po dodaniu każdej porcji próbkę zatyka się palcem i wstrząsa się w celu wymieszania zawartości a następnie dodaje kolejne porcje odczynnika. Jednocześnie obserwuje się czy na granicy zetknięcia dwóch roztworów jeszcze następuje wytrącanie osadu czy też nie.

W razie utrudnionej obserwacji należy odczekać parę sekund na opadnięcie osadu i ostrożnie po ściance próbki wprowadzić jeszcze jedną kroplę odczynnika. W przypadku wystąpienia lekkiego zmętnienia, należy opisaną czynności kontynuować, aż do uzyskania pewności, że nastąpiło całkowite wytrącenie osadu.

Jeżeli wytrącanie osadu trzeba przeprowadzić na gorąco to próbkę z zawiesiną umieszcza się przy pomocy uchwytu w łaźni wodnej i wygrzewa przez kilka minut. Następnie można ponownie przeprowadzić próbę na całkowite wytrącenie osadu i w przypadku pewności, że wytrącanie zostało zakończone, przystąpić do oddzielania osadu od roztworu.

W tym celu należy: próbkę z badaną mieszaniną i próbką ze zbliżoną ilością wody umieścić w gilzie wirówki (równomierne obciążenie osi wirówki).

Czas wirowania i szybkość obrotów wirówki dobiera się w zależności od ilości i postaci osadu (wskazówek udzieli prowadzący ćwiczenia).

Osady gruboziarniste łatwo sedymentują i nie wymagają długiego wirowania. Osady koloidalne – trudniej opadają na dno, gdy nie są dobrze skoagulowane. Jeśli po kilkuminutowym wirowaniu nie zachodzi oddzielenie fazy stałej od cieczy, to należy postępowanie przerwać i osad skoagulować przez dłuższe ogrzewanie na łaźni wodnej lub przez dodatek odpowiedniego elektrolitu (wg wskazówek prowadzącego ćwiczenia), po czym ponownie

odwirować. Po zakończeniu wirowania należy zlać ciecz z nad osadu do czystej probówki i zachować ją do dalszych badań.

W celu zbadania rozpuszczalności osadu część osadu przenosi się przy pomocy bagietki do czystej probówki i kroplami wprowadza odpowiedni odczynnik. Zawartość probówki należy ostrożnie wstrząsnąć lub zamieszać bagietką, po czym ponownie dodać odczynnika. Obserwację postępu rozpuszczania, należy prowadzić w miejscu dobrze oświetlonym (najlepiej na białym lub ciemnym tle w zależności od barwy osadu) tak, aby każde zmętnienie utrzymujące się, mimo dodawania odczynnika, nie umknęło uwadze. O całkowitym rozpuszczeniu osadu można mówić jedynie w przypadku uzyskania przezroczystego roztworu.

Odparowywanie roztworów prowadzi się w małych parowniczkach porcelanowych umieszczonych na płytce kuchennej elektrycznej (przy włączonym wyciągu).

*Gorące parownice przenosi się przy pomocy uchwytów drewnianych.*

Systematyczna analiza kationów jest uciążliwa, dlatego w celach dydaktycznych zadaniem studenta jest analiza wykrycia soli i tylko takich, dla których istnieją reakcje charakterystyczne dla kationów i anionów.

Na przykład obecność niektórych kationów można wykryć wprost przez obserwację zabarwienia płomienia (analiza widmowa), gdy wprowadzi się na druciku platynowym badaną (pierwotną) próbkę. Przed analizą drucik należy starannie oczyścić przez kilkakrotne zanurzenie w stężonym HCl i wyżarzaniu w płomieniu palnika, do momentu, gdy po wprowadzeniu drucika w nieświecącą część płomienia nie zauważy się żadnego zabarwienia. Dopiero wówczas drucik można zanurzyć w badanym roztworze i wprowadzić do płomienia.

## Podział kationów na grupy analityczne

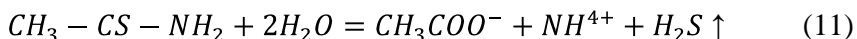
W klasycznej analizie jakościowej kationy dzieli się na pięć grup analitycznych. Podstawą tego podziału są reakcje tworzenia związków trudno rozpuszczalnych w wodzie, jakie poszczególne kationy tworzą z tzw. *odczynnikami grupowymi*. Wyjątek stanowi grupa V, która nie ma odczynnika grupowego.

Odczynnik grupowy jest to roztwór kwasu lub soli, których anion tworzy ze wszystkimi kationami danej grupy związku trudno rozpuszczalne w wodzie.

Tabela 2. Podział kationów na grupy analityczne

Grupa kat.	Kationy	Odczynnik grupowy	Środowisko	związki trudno rozpuszczalne
I	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	HCl	kwaśne pH=1	$\text{AgCl}, \text{PbCl}_2, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
II	$\text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{4+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	$\text{H}_2\text{S}$ (AKT)*	kwaśne pH=1	$\text{HgS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{CuS}, \text{CdS}, \text{SnS}, \text{SnS}_2, \text{As}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_5, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_5$
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	zasadowe pH=10	$\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Cr}(\text{OH})_3, \text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_3, \text{CoS}, \text{NiS}, \text{MnS}, \text{ZnS}$
IV	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	zasadowe pH=10	$\text{BaCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{SrCO}_3$
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	brak	-----	-----

Ze względu na niewygodne stosowanie gazowego  $\text{H}_2\text{S}$  stosuje się wodny roztwór amidu kwasu tiooctowego (AKT)\*, który na gorąco rozkłada się z wydzieleniem  $\text{H}_2\text{S}$  (reakcja 11)<sup>11</sup>



Po rozdzieleniu mieszaniny kationów na poszczególne grupy I – V przystępuje się drogą kolejnych operacji roztwarzania, wytrącania, odsączania lub odwirowywania osadów do rozdziału w obrębie grupy. Następnie po wyodrębnieniu pojedynczych kationów, identyfikuje się je za pomocą reakcji charakterystycznych.

<sup>11</sup> Reakcja ta przebiega szybko w obecności mocnych kwasów.

## Przegląd reakcji analitycznych wybranych kationów.

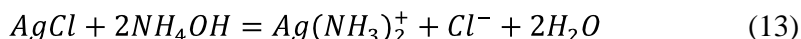
**I grupa kationów** obejmuje kationy, których chlorki nie rozpuszczają się w wodzie ( $Pb^{2+}$ ) i w rozcieńczonych kwasach.

### Kation srebra $Ag^+$

Jony chlorkowe ( $Cl^-$ ) wytrącają z roztworów zawierających jony srebra białą, serowatą osad chlorku srebra  $AgCl$  (fioletowiejący na świetle wskutek rozkładu).



Osad ten rozpuszcza się w roztworach amoniaku, tworząc kompleksowy jon diaminosrebra. Z tego roztworu po zakwaszeniu można ponownie wytrącić osad chlorku.

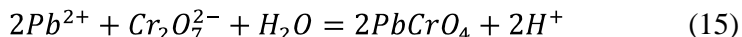


### Kation ołowiu $Pb^{+2}$

Jony chlorkowe ( $Cl^-$ ) wytrącają z roztworów zawierających jony ołowiu (II) biały krystaliczny osad chlorku ołowiu (II).<sup>12</sup>



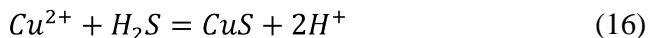
Osad ten rozpuszcza się w gorącej wodzie, a po ostudzeniu ponownie wytrąca się w postaci igiełek. Dichromian (VI) potasu wytrąca z roztworów soli ołowiu (II) żółto pomarańczowy osad chromianu (VI) ołowiu.



**II grupa kationów** obejmuje kationy tworzące trudno rozpuszczalne, barwne siarczki, trwałe w środowisku kwaśnym. Kationy tej grupy są bezbarwne, wyjątkiem jest jon miedzi wykazujący w roztworach wodnych charakterystyczne błękitne zabarwienie, którego intensywność wzrasta ze stężeniem roztworu.

### Kation miedzi – $Cu^{2+}$

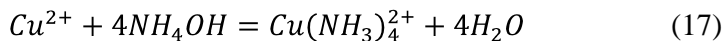
Siarkowódór wytrąca z roztworów soli miedzi (II) czarny osad siarczku miedzi (II). Siarczek ten rozpuszcza się na gorąco w 3M roztworze  $HNO_3$ .



Wodorotlenek amonu  $NH_4OH$  dodawany w niewielkich ilościach do roztworów soli miedzi wytrąca jasnoniebieski osad soli zasadowej. Osad ten łatwo rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku tworząc szafirowo-niebieski roztwór.

---

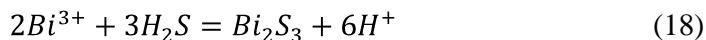
<sup>12</sup>  $PbCl_2$  częściowo rozpuszczalny



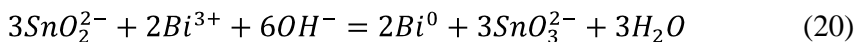
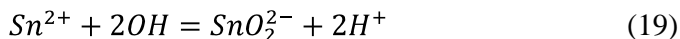
Barwa pochodzi od wytworzonego kompleksowego jonu tetraaminamiedzi.<sup>13</sup>

### **Kation bizmutu – Bi<sup>3+</sup>**

Siarkowodór wytrąca z roztworów zawierających sole bizmutu (III) ciemnobrunatny osad siarczku bizmutu (III). Osad ten roztwarza się w gorącym rozcieńczonym HNO<sub>3</sub>.

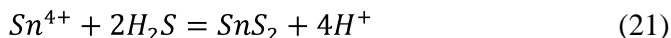


Cynian (II) sodowy lub potasowy w środowisku zasadowym redukuje tworzący się wodorotlenek bizmutu (III) do metalicznego bizmutu. Cynian (II) sodowy powstaje w reakcji między chlorkiem cyny (II) a wodorotlenkiem sodu.

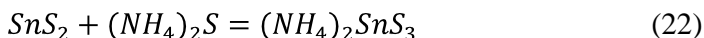


### **Kation cyny – Sn<sup>4+</sup>**

Siarkowodór wytrąca z kwaśnych roztworów soli cyny(IV) jasnożółty osad siarczku cyny (IV).



Spośród omawianych siarczków kationów II grupy jedynie siarczek cyny (IV) roztwarza się w roztworze siarczku amonu dając tiocynian (IV) amonu.



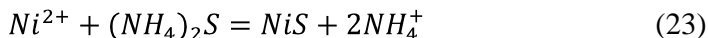
Próba pozwalającą wykryć obecność związków cyny w roztworze jest barwienie płomienia palnika na kolor jasnobłękitny wskutek powstawania palnego cynowodoru SnH<sub>4</sub>. Cynowodór wytwarza się w reakcji Meissnera pomiędzy jonami cyny a atomowym wodorem *in statu nascendi* (w chwili powstawania) powstałym podczas roztwarzania metalicznego cynku w kwasie solnym.

**III grupa kationów** obejmuje kationy, których siarczki lub wodorotlenki są nierozpuszczalne w wodzie, natomiast łatwo roztwarzają się w rozcieńczonych kwasach (w odróżnieniu od siarczków kationów II grupy). Wyjątek stanowi trudno rozpuszczalny siarczek niklu (II).

<sup>13</sup> Lotne sole miedzi – chlorki barwią płomień palnika na zielono.

### **Kation niklu – Ni<sup>2+</sup>**

Roztwory soli niklu (II) mają zabarwienie zielone. Siarczek amonu z obojętnych lub słabo kwaśnych roztworów soli niklu wytrąca czarny osad siarczku niklu (II).



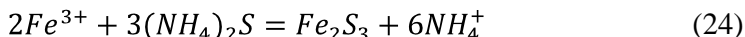
Jako jedyny spośród siarczków kationów III grupy NiS nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach na zimno. Roztworza się w gorącym stężonym HNO<sub>3</sub> z dodatkiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Dimetyloglioksym (HONCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>NOH) w słabo zasadowym środowisku w obecności amoniaku wytrąca różowy osad soli kompleksowej niklu. Reakcja ta jest bardzo czuła i selektywna dla jonów niklu.

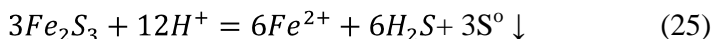
### **Kation żelaza – Fe<sup>3+</sup>**

Roztwory soli żelaza (III) mają zabarwienie żółte.

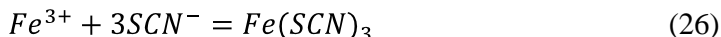
Siarczek amonu z zasadowych roztworów zawierających jony Fe<sup>3+</sup> wytrąca czarny osad siarczku żelaza (III), łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach.



Podczas rozpuszczania osadu siarczku w kwasach zachodzi redukcja Fe<sup>3+</sup> do Fe<sup>2+</sup> z jednoczesnym utlenieniem jonów S<sup>2-</sup> do wolnej siarki.



Po dodaniu tiocyjanku (rodanku) amonu lub potasu do zakwaszonych roztworów soli żelaza (III) uzyskuje się charakterystyczne krwistoczerwone zabarwienie (tzw. *smocza krew*).

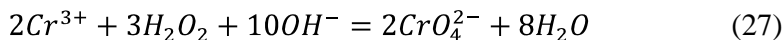


### **Kation chromu – Cr<sup>3+</sup>**

Roztwory wodne soli chromu (III) są barwne. Fioletowe roztwory soli chromu zawierają zhydratyzowane jony Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, a zielone jony Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>Cl<sup>2+</sup>, Cr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>SO<sub>4</sub><sup>4+</sup> itp.

Siarczek amonu wytrąca z roztworów soli chromu (III) nie siarczek, lecz szarzielony wodorotlenek chromu (III), łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach. Przyczyną tego zjawiska jest hydroliza soli Cr<sup>3+</sup>.

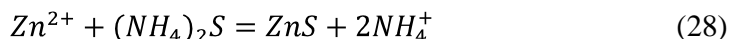
Nadtlenek wodoru w środowisku alkalicznym utlenia jony Cr<sup>3+</sup>, do żółto zabarwionych jonów chromianowych (VI).



W przypadku małego stężenia jonów  $CrO_4^{2-}$  można nie zauważyć ich zabarwienia, należy wówczas roztwór zakwasić 3M HCl i dodać difenylokarbazydu. W obecności jonów  $CrO_4^{2-}$  powstaje czerwono fioletowe zabarwienie.

### **Kation cynku – $Zn^{2+}$**

Roztwory soli cynku są bezbarwne. Siarczki amonu wytrąca z obojętnych roztworów biały osad siarczku cynku, łatwo rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach.

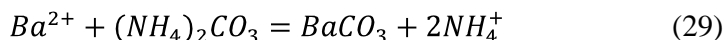


Tiocyanortęcian (II) amonu (rodanortęcian amonu) w obecności małych ilości soli kobaltu (II) z roztworów soli cynku wytrąca niebiesko zabarwiony osad związku kompleksowego.

**IV grupa kationów** obejmuje kationy, które tworzą mało rozpuszczalne węglany w środowisku obojętnym lub zasadowym.

### **Kation baru – $Ba^{2+}$**

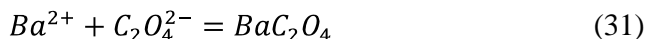
Węglan amonu z obojętnych lub zasadowych roztworów wytrąca biały osad węglanu baru, rozpuszczalny w kwasie octowym i w rozcieńczonych kwasach mineralnych.



Dichromian (VI) potasu w środowisku obojętnym lub w obecności kwasu octowego wytrąca żółty osad chromianu (VI) baru.

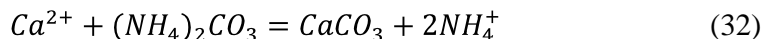


Szczawian amonu wytrąca biały osad szczawianu baru, słabo rozpuszczalny w wodzie ( $0.09g \cdot dm^{-3}$  w temp.  $18^\circ C$ ) oraz w gorących roztworach kwasu octowego.<sup>14</sup>



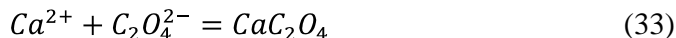
### **Kation wapnia – $Ca^{2+}$**

Węglan amonu wytrąca z obojętnych roztworów biały, rozpuszczalny w kwasie octowym osad węglanu wapnia.



<sup>14</sup> Sole miedzi – barwią płomień palnika na zielono.

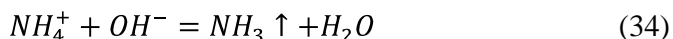
Szczawian amonu wytrąca biały krystaliczny osad szczawianu wapnia, trudniej rozpuszczalny w wodzie niż szczawian baru i nierozpuszczalny w roztworach kwasu octowego.<sup>15</sup>



**V grupa kationów** nie posiada odczynnika grupowego, gdyż prawie wszystkie sole kationów tej grupy bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie.

#### **Kation amonu $NH_4^+$**

Jon amonu jest kationem kompleksowym, który tworzy się podczas reakcji amoniaku z jonem wodorowym. Wszystkie sole amonu ulegają rozkładowi pod wpływem mocnych zasad z wydzieleniem gazowego amoniaku.



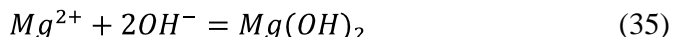
Obecność wydzielającego się amoniaku można stwierdzić po zapachu lub przy pomocy zwilżonego papierka wskaźnikowego.

#### **Kation sodu $Na^+$**

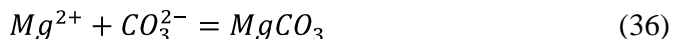
Tylko nieliczne sole sodu są nierozpuszczalne w wodzie. Bardzo czułą reakcją wykrywającą nawet ślady jonów jest barwienie płomienia palnika na kolor intensywnie żółty.

#### **Kation magnezu $Mg^{2+}$**

Wodorotlenki sodu lub potasu wytrącają z roztworów soli magnezu biały galaretowaty osad wodorotlenku magnezu, rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i w roztworach soli amonu.



Węglan amonu z gorących lub stężonych roztworów soli magnezu wytrąca biały osad węglanu magnezu, osad ten nie utworzy się w obecności nadmiaru jonów amonu.



Magnezon z jonami  $Mg^{2+}$  wytrąca niebieski osad. W przypadku małych ilości jonów magnezu roztwór jedynie barwi się na niebiesko.

---

<sup>15</sup> Sole wapnia barwią płomień palnika na kolor ceglastoczerwony.



## Ćwiczenie 1.1.

### Analiza jakościowa wybranych kationów

#### Wprowadzenie

W związku z tym, że na wykonanie analizy jakościowej kationów przeznaczono niewiele czasu, otrzymany do analizy roztwór może zawierać tylko wybrane kationy z poszczególnych grup:

- I –  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$
- II –  $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Bi^{3+}$ ;
- III –  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ;
- IV –  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ;
- V –  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,

Otrzymany do analizy roztwór należy rozpocząć wg poniżej przedstawionej instrukcji.

#### Instrukcja rozdziału i identyfikacja kationów

##### Próby wstępne

Przed rozpoczęciem systematycznej analizy kationów należy zwrócić uwagę na zabarwienie badanego roztworu, gdyż stanowi ono wskazówkę mogącą świadczyć o braku lub obecności następujących barwnych kationów:

- $Cu^{2+}$  – niebieski;
- $Ni^{2+}$  – zielony;
- $Cr^{3+}$  – fioletowy lub szarozielony;
- $Fe^{3+}$  – żółty (rdzawy).

Dalszy tok analizy jest ułatwiony, kiedy zostaną przeprowadzone z próbki pierwotnej próby płomieniowe.

Zabarwienie płomienia zmienia się wskutek żarzenia następujących jonów:<sup>16</sup>

- $Na^+$  – barwa intensywnie żółta utrzymująca się przez kilka sekund;
- $Ca^{2+}$  – ceglastoczerwona;\*
- $Ba^{2+}$  – jasnozielona;\*
- $Cu^{2+}$  – krótkotrwałe zielone błyski;\*

---

<sup>16</sup> \* zabarwienie widoczne tylko w przypadku gdy w próbce nie ma jonów sodu; obecność jonów:  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , należy potwierdzić reakcjami charakterystycznymi.

**Tabela 3. Schemat systematycznej analizy jakościowej wybranych kationów**

	Roztwór I			
	zawierający			
	kationy grup			
3M HCl →	I - V			
		wirówka		
	Roztwór II		Osad 1	
	zawierający		AgCl - biały	
pH = 1	kationy grup		PbCl <sub>2</sub> - biały ↓	
AKT →	II - V			Roztworzenie
		wirówka	osadu →	identyfikacja kationów Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
	Roztwór III		Osad 2	
NH <sub>4</sub> OH	zawierający		CuS - czarny	
do pH = 10	kationy grup		Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - brunatny	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S →	III - V		SnS <sub>2</sub> - żółty ↓	
				Roztworzenie
		wirówka	osadu →	Reakcje charakterystyczne identyfikacja kationów Cu <sup>2+</sup> Bi <sup>3+</sup> Sn <sup>4+</sup>
	Roztwór IV		Osad 3	
	zawierający		NiS - czarny	
pH = 10	kationy grup		Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - czarny	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> →	IV - V		Cr(OH) <sub>3</sub> - szarozielony	
			ZnS - biały	
				Roztworzenie
		wirówka	osadu →	Reakcje charakt identyf. kationów Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
	Roztwór V			
	zawierający		Osad 4	
	kationy		CaCO <sub>3</sub> - biały	
	grupy V		BaCO <sub>3</sub> - biały	
				Roztworzenie
		Reakcja charakterystyczna	osadu →	Reakcje charakterystyczne identyfikacja kationów Ca <sup>2+</sup> Ba <sup>2+</sup>
		identyfikacja kationów Mg <sup>2+</sup>		
		Na <sup>+</sup>	Brak osadu	

W trakcie analizy do badanego roztworu wprowadza się jony amonu  $NH_4^+$  i należy wykrywać je z próbki pierwotnej.

W tym celu do próbówki odmierza się 1 – 2cm<sup>3</sup> roztworu badanego, dodaje się taką samą ilość 3M NaOH i zawartość próbówki ogrzewa na łaźni wodnej. Do wylotu próbówki zbliża się zwilżony wodą destylowaną papierek wskaźnikowy (tzw. *uniwersalny*). Zmiana barwy papierka z żółtej na niebieską świadczy o obecności jonów amonu w próbce, wydzielający się amoniak można również wykryć po zapachu.

Z próbki pierwotnej można wykryć jony cyny  $Sn^{4+}$  (*próba Meissnera*) i jony miedzi  $Cu^{2+}$  w reakcji z amoniakiem. Sposób przeprowadzania tych reakcji opisano w części dotyczącej identyfikacji kationów II grupy (Identyfikacja osadu 2).

*Po zebraniu wniosków z prób wstępnych, jeśli zajdzie taka konieczność należy przystąpić do systematycznej analizy kationów, gdyby po przeprowadzeniu reakcji charakterystycznych nie wykryto kationu.*

*W tym celu dodajemy odczynnik grupowy według schematu blokowego analizy systematycznej wybranych kationów i następnie identyfikujemy kation na podstawie charakterystycznych reakcji w poszczególnych grupach.*

Schemat ten sporządzono do ćwiczeń dla wybranych kationów, przy założeniu, że w próbce znajduje się, co najwyżej jeden kation z każdej grupy analitycznej dla uproszczenia. Analizę systematyczną grupową przedstawiono w dużej mierze dla celów poglądowych. Należy zauważyć, że ta procedura rozdziału kationów na grupy i charakterystyka poszczególnych osadów, jest dość żmudną analizą mając do dyspozycji szybkie metody spektroskopowe, niemniej dla celach dydaktycznych jest wciąż atrakcyjna ze względu na poznawanie zachodzących reakcji w budowie materii.

### **Wytrącanie chlorków I grupy kationów**

Do 1 – 2cm<sup>3</sup> badanego roztworu dodawać kroplami 3M HCl aż do całkowitego wytrącenia *osadu 1*. Roztwór ma stężenie 1M (jest jednomolowy), jeśli zawiera jeden mol (gramocząsteczkę) substancji rozpuszczonej w objętości 1dm<sup>3</sup>. Osad należy odwirować, a roztwór II z nad osadu ostrożnie przelać do czystej próbówki. Jeśli osad nie wytworzył się postępować zgodnie Tabela 3 (kationy II grupy, wytrącanie siarczków – pH kwaśne).

### Identyfikacja osadu 1

Przenieść bagietką część *osadu 1* do czystej probówki i dodać nadmiar 3M  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 – 2 $\text{cm}^3$ ), zawartość probówki wytrząsnąć. Jeśli osad rozpuszcza się – jest to  $\text{AgCl}$  (reakcja 3). Ponowne zakwaszenie roztworu 3M  $\text{HCl}$  powoduje wydzielenie osadu chlorku srebra.

Tabela 4. Identyfikacja Osadu 1

	Osad 1	Roztwór II
może zawierać:	$\text{AgCl}$ lub $\text{PbCl}_2$ – osady są białe (reakcja 12 i 14)	Kationy grup II – V oraz pozostałości $\text{Pb}^{2+}$

Jeśli osad nie rozpuścił się w  $\text{NH}_4\text{OH}$ , to niewielką część *osadu 1* przenosi się do probówki z wodą destylowaną i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej. *Osad  $\text{PbCl}_2$*  rozpuszcza się w gorącej wodzie, a po ostudzeniu krystalizuje się ponownie w postaci igiełek. Do gorącego roztworu można dodać parę kropel roztworu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wydzieli się wówczas żółto-pomarańczowy osad  $\text{PbCrO}_4$  (reakcja 15).

### Wytrącanie siarczków kationów II grupy

Do 1-2 $\text{cm}^3$  kwaśnego roztworu II dodać 1 – 2 $\text{cm}^3$  roztworu AKT, wymieszać i ogrzewać na wrzącej łaźni wodnej przez 5 – 10min. Po opadnięciu osadu przeprowadzić próbę na całkowite wytrącenie. W razie potrzeby powtórnie dodać AKT i ogrzać. Po zakończeniu wytrącania i ostudzeniu *osad 2* odwirować, a ciecz z nad osadu ostrożnie zlać (roztwór III). Jeśli osad nie wytworzył się postępować dalej zgodnie z Tabelą 3 (identyfikacja kationów grupy III-  $\text{pH}=10$ )

### Identyfikacja osadu 2

W celu obrania drogi postępowania należy wykorzystać wyniki badań wstępnych (obserwacje barwy roztworu badanego) oraz obserwację barwy uzyskanego osadu. Należy jednak pamiętać, że jeśli w grupie kationów wykryto  $\text{Pb}^{2+}$  lub w III grupie kationów może być obecny jon  $\text{Fe}^{3+}$  (co sugeruje barwa próbki pierwotnej), to obserwowana barwa osadu siarczku kationu II grupy może być barwą wypadkową

Tabela 5. Identyfikacja Osadu 2

	Osad 2	Roztwór III
może zawierać:	$\text{CuS}$ – czarny, $\text{SnS}_2$ – żółty, $\text{Bi}_2\text{S}_3$ – brunatny, $\text{PbS}$ – czarny, oraz jasno-żółty koloidalny osad siarki (jeśli w próbce są jony $\text{Fe}^{3+}$ ) (reakcje: 16,18,20, 24 )	Kationy pozostałych grup III – V

Uzyskano bardzo ilości czarnego osadu, roztwór pierwotny nie jest niebieski, a w I grupie wykryto  $\text{Pb}^{2+}$ , więc jest to  $\text{PbS}$ .

Osad jest czarny, a roztwór pierwotny jest niebieski – może to być  $\text{CuS}$ . Dla potwierdzenia należy część osadu 2 przenieść przy pomocy bagietki do czystej parowniczkii, dodać kilka kropli stężonego kwasu azotowego i lekko podgrzać na płytce elektrycznej. Po ostudzeniu roztworu należy dodać nadmiaru amoniaku – powstanie ciemno-szafirowego zabarwienia świadczący o obecności  $\text{Cu}^{2+}$  (reakcja 17).

Osad jest brunatno-czarny a roztwór pierwotny nie jest niebieski to może to być  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Część osadu 2 należy rozpuścić w parowniczce w stężonym  $\text{HNO}_3$  (jak wyżej). Następnie do czystej probówkii wlać 1 – 2 $\text{cm}^3$  3M  $\text{KOH}$ , 3 – 4 krople roztworu  $\text{SnCl}_2$  i roztwór z parowniczkii. W razie obecności jonów  $\text{Bi}^{3+}$  powstaje czarny osad metalicznego bizmutu (reakcja 18).

*Sprawdź papierkiem wskaźnikowym odczyn mieszaniny - powinien być zasadowy.*

Jeśli osad jest żółty to należy przypuszczać, że jest to  $\text{SnS}_2$ . Obecność jonów cyny można wykryć także w obecności innych kationów przy pomocy reakcji Meissnera: 1 – 2 $\text{cm}^3$  roztworu pierwotnego wlewa się do małej parowniczkii, dodaje kilka kropel stężonego  $\text{HCl}$ , wrzuca kawałeczek metalicznego cynku i całość miesza probówką z zimną wodą. Wydzielony w reakcji cynowodór osiada na zimnym dnie probówkii. Probówkę przenosi się szybko do płomienia palnika. Niebieskie płomyki palącego się  $\text{SnH}_4$  świadczą o obecności  $\text{Sn}^{4+}$ .

Jeśli otrzymano śladową ilość jasno-żółtego koloidalnego osadu, a roztwór pierwotny jest żółty (rdzawy), to można wnioskować o wytrąceniu osadu koloidalnej siarki S powstałej w reakcji redoks pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{S}^{2-}$  (reakcja 25)

### **Wytrącanie siarczków i wodorotlenków kationów III grupy**

Do ogrzanego roztworu III dodawać kroplami 3M  $\text{NH}_4\text{OH}$  aż do uzyskania odczynu alkalicznego  $\text{pH} = 10$  (po wymieszaniu sprawdzić papierkiem uniwersalnym), następnie dodawać kroplami roztwór  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  do momentu zakończenia wydzielania osadu. Mieszaninę ogrzać przez kilka minut na łaźni wodnej. Po opadnięciu osadu ponownie przeprowadzić próbę na całkowite wytrącanie. Po zakończeniu strącania probówkę ostudzić, osad 3 odwirować a ciecz znad osadu ostrożnie zlać (roztwór IV). Jeżeli osad nie wydzielił się postępować dalej zgodnie z Tabelą 3 (identyfikacja grupy IV wytrącanie węglanów,  $\text{pH}=10$ )

### Identyfikacja osadu 3

W celu wyboru sposobu postępowania, należy wykorzystać obserwację barwy roztworu pierwotnego i barwy wydzielonego osadu.

Tabela 6. Identyfikacja Osadu 3

	Osad 3	Roztwór III
może zawierać:	NiS – czarny, Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – czarny, ZnS – biały, Cr(OH) <sub>3</sub> – szarozielony, (reakcje: 23, 24, 27, 29)	Kationy pozostałych grup IV – V

Jeśli osad jest czarny, a roztwór pierwotny ma barwę zieloną, to wytrącił się NiS. Obecność Ni<sup>2+</sup> sprawdza się dodatkowo przy pomocy reakcji z dimetyloglioksymem. W tym celu na środek kawałka bibuły nanosi się kroplę roztworu II i gdy ta wsiąknie suszy się bibułę nad kuchenką elektryczną w celu usunięcia H<sub>2</sub>S. Następnie na środek plamki wprowadza się parę kropli 3M NH<sub>4</sub>OH (tak, aby średnica plamki zwiększyła się dwukrotnie) i wtedy na brzeg plamki nanosi się kroplę roztworu dimetyloglioksymu. Jaskraworóżowe zabarwienie świadczy o obecności Ni<sup>2+</sup>.

Jeśli osad jest czarny, a roztwór badany jest żółty, to wytrącił się FeS. Część osadu 3 rozpuszcza się na zimno w 0,5 – 1cm<sup>3</sup> 3M HCl. Następnie dodaje się parę kropli H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i ogrzewa na wrzącej łaźni wodnej. Po ostudzeniu dodaje się kilka kropli roztworu NH<sub>4</sub>SCN lub KSCN. Powstanie intensywnie czerwonego zabarwienia (*smocza krew*) świadczy o obecności jonów Fe<sup>3+</sup> (reakcja 26).

Jeśli osad jest biały świadczy o tym, że może to być ZnS. Część osadu 3 przenosi się do małej parowniczkii, dodaje 0,5 – 1cm<sup>3</sup> 3M HCl i po rozpuszczeniu osadu roztwór odparowuje na kuchenke elektrycznej prawie do sucha. Po ostudzeniu rozcieńcza się paroma kroplami wody destylowanej, dodaje jedną kroplę roztworu Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i kilka kropli roztworu (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub>. Powstały niebieski osad świadczy o obecności jonów Zn<sup>2+</sup>.

Jeśli osad jest szarozielony, galaretowaty, a roztwór badany miał barwę fioletową lub szarozieloną, to wytrącił się Cr(OH)<sub>3</sub>. Część osadu 3 rozpuszcza się w niewielkiej ilości 3M HCl. Do tak uzyskanego roztworu dodaje się kroplami 3M NaOH aż do uzyskania odczynu alkalicznego (sprawdzić papierkiem wskaźnikowym). Następnie dodaje się kilka kropli H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i zawartość próbówki ogrzewa ostrożnie na łaźni wodnej.

*Roztwór może się pienieć i wylewać z próbówki.*

Jeśli obecne są jony  $\text{Cr}^{3+}$  to roztwór powinien uzyskać żółte (czasem słabo widoczne) zabarwienie (reakcja 27). W wątpliwych przypadkach do otrzymanego klarownego roztworu (jeśli jest osad to odwirować) dodawać kroplami 3M HCl aż do uzyskania odczynu kwaśnego. Dodać kilka kropli roztworu dwufenylokarbazydu i wymieszać. Jeśli w próbce były obecne jony  $\text{CrO}_4^{2-}$ , to wystąpi fioletowo-czerwone zabarwienie.

### Wytrącanie węglanów kationów IV grupy

Do 1-2cm<sup>3</sup> ogrzanego na łaźni wodnej roztworu 3 dodawać kroplami roztwór  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  do całkowitego wytrącenia. Po ostudzeniu *osad 4* odwirować a ciecz znad osadu zlać (roztwór V). Jeśli osad nie wytracił się postępować dalej zgodnie z Tabelą 3 (kationy grupy V nie posiadają odczynnika grupowego).

Identyfikację osadu ułatwić mogą wyniki prób płomieniowych (o ile próbka nie zawiera jonów sodu)<sup>17</sup>

Tabela 7. Identyfikacja Osadu 4

	Osad 4	Roztwór III
może zawierać:	$\text{CaCO}_3$ – biały, $\text{BaCO}_3$ – biały (reakcje 31 i 33)	Kationy grupy V

Jeśli płomień palnika barwił się na kolor ceglastoczerwony, to osad stanowi  $\text{CaCO}_3$ . Dla potwierdzenia część osadu 4 rozpuszcza się w kilku kroplach 3M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Do uzyskanego klarownego roztworu dodaje się roztwór  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Wytrącenie się białego osadu świadczy o obecności jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Jony  $\text{Ba}^{2+}$  w stężonych roztworach dają podobną reakcję. (reakcja 31 i 33)

Jeśli płomień palnika barwił się na jasno-zielono, to osadem jest  $\text{BaCO}_3$ . Dla uzyskania pewności część badanego *osadu 4* rozpuszcza w małej ilości 3M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i dodaje parę kropli roztworu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Powstanie żółtego osadu świadczy o obecności jonów  $\text{Ba}^{2+}$  w próbce (reakcja 31).

### Badanie roztworu kationów V grupy - (roztwór V)

Kationy V grupy nie posiadają odczynnika grupowego.

Roztwór po oddzieleniu IV grupy kationów zawiera wprowadzone w toku analizy jony amonowe  $\text{NH}_4^+$ , dlatego jony te należy wykrywać bezpośrednio

<sup>17</sup> Patrz próby wstępne.

z roztworu otrzymanego do badań. Sposób postępowania opisano w próbach wstępnych.

Najprostszą metodą wykrywania jonów  $\text{Na}^+$  jest barwienie płomienia na kolor intensywnie żółty. Sposób postępowania opisano w próbach wstępnych.

Obecność jonów  $\text{Mg}^{2+}$  można wykryć dodając do części roztworu V 1–2 cm<sup>3</sup> 3M NaOH i 2 – 3 krople roztworu magnezonu (zawartość próbówki dobrze wymieszać). W obecności jonów  $\text{Mg}^{2+}$ , powstaje niebieski osad lub roztwór barwi się na niebiesko .

Wyniki obserwacji i przeprowadzonych prób należy wpisać do odpowiednich rubryk sprawozdania, zapisać reakcje i przedstawić do akceptacji prowadzącego ćwiczenia.

Tabela 8. pomiarów i wyników analizy jakościowej kationów.

Przeprowadzona reakcja charakterystyczna	Kolor osadu	Rozpuszczalność	Wnioski
1.			
2.			
-			
-			
Wykryto kation			



## Ćwiczenie 1.2.

### Analiza jakościowa wybranych anionów

#### Wprowadzenie

Aniony są to jony o ładunku ujemnym. Rozróżniamy aniony proste  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$  lub złożone jak  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $[Fe(SCN_6)]^{3-}$ .

Znamy wiele tysięcy anionów o bardzo różnorodnych właściwościach i to jest główną przyczyną, dla której wykrycie obecności poszczególnych anionów w mieszaninie jest znacznie trudniejsze niż analiza kationów. Do chwili obecnej nie został opracowany jednoznaczny analityczny podział anionów na grupy, umożliwiający systematyczny tok analizy tak jak w przypadku kationów. Analiza anionów wymaga dużego doświadczenia analitycznego.

Dokonuje się jej zazwyczaj po analizie kationów. Zebrane informacje dotyczące np. rozpuszczalności próbki, przebiegu procesu roztwarzania barwy roztworu, gazów wydzielających się podczas rozpuszczania w kwasach lub prażenia itp. pozwalają doświadczonemu analitykowi przewidywać lub wykluczać obecność pewnych anionów w próbce, co ułatwia dalszy przebieg analizy.

Do rozpoznania pospolitych anionów w mniej złożonych mieszaninach służą trzy odczynniki  $AgNO_3$ ,  $BaCl_2$ ,  $HNO_3$ . Dzięki różnicom w rozpuszczalności w  $HNO_3$  soli srebrowych i barowych poszczególnych anionów można je wstępnie rozdzielić i następnie zidentyfikować reakcją charakterystyczną.

**Podział anionów na grupy analityczne nie będzie, więc omawiany w niniejszym opracowaniu.**

Reakcje charakterystyczne wybranych anionów:

#### **Anion chlorkowy – $Cl^-$**

Azotan srebra wytrąca z roztworów jonów chlorkowych biały, serowaty osad chlorku srebra, ciemniejący na świetle.

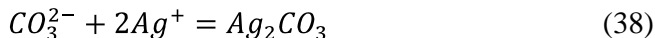


Osad ten nie rozpuszcza się w 3M  $HNO_3$ , rozpuszcza się natomiast w roztworach amoniaku (reakcja 13).

Chlorek baru nie wydziela osadu.

### **Anion węglanowy – $CO_3^{2-}$**

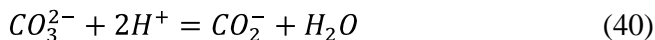
Azotan srebra wytrąca biały lub żółtawy osad węglanu srebra, rozpuszczalny w  $HNO_3$



Chlorek baru wytrąca biały osad węglanu baru, rozpuszczalny w  $HNO_3$

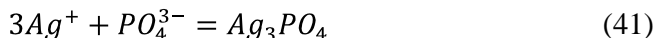


W obecności kwasów wszystkie węglany ulegają rozkładowi z wydzieleniem pęcherzyków gazowego  $CO_2$ .

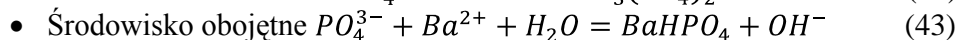
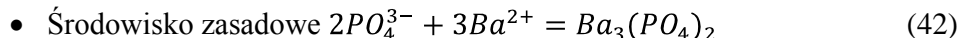


### **Anion fosforanowy – $PO_4^{3-}$**

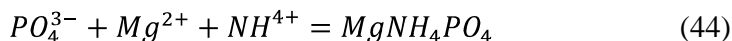
Azotan srebra wytrąca żółty osad fosforanu (V) srebra, rozpuszczalny w  $HNO_3$ .



Chlorek baru wytrąca w zależności od środowiska biały osad fosforanu (V) lub wodorofosforanu (V) baru, rozpuszczalny w  $HNO_3$ .



Mieszanina magnezowa ( $MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl$ ) wytrąca biały, krystaliczny osad fosforanu(V) amonu i magnezu. Osad ten oglądany pod mikroskopem ma charakterystyczną postać gałązek paproci lub literek X.



### **Anion siarczanowy – $SO_4^{2-}$**

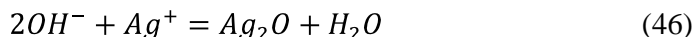
Azotan srebra z jonami siarczanowymi nie wydziela osadu.

Chlorek baru wytrąca biały osad siarczanu baru, nierozpuszczalny w kwasie azotowym

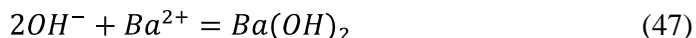


### **Anion wodorotlenowy – $OH^-$**

Azotan srebra ze stężonych roztworów wytrąca brunatny osad tlenku srebra, rozpuszczalny w  $HNO_3$  i w roztworach amoniaku.



Chlorek baru wytrąca biały osad wodorotlenku baru, rozpuszczalny w kwasie azotowym.



Papierek wskaźnikowy w roztworach zawierających jony  $OH^-$  wykazuje odczyn zasadowy.

Uwaga: Odczyn zasadowy wykazują w wyniku hydrolizy roztwory soli mocnych zasad i słabych kwasów np.  $Na_2CO_3$ .

#### **Anion azotanowy – $NO_3^-$**

Azotan srebra nie wydziela osadu.

Chlorek baru nie wydziela osadu.

Dwufenyloamina w środowisku stężonego kwasu siarkowego barwi roztwór jonów  $NO_3^-$  na kolor ciemnoniebieski lub niebiesko-brunatny.

#### **Instrukcja wykonania ćwiczenia**

Roztwór do analizy może zawierać następujące aniony:  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$

Wykonanie ćwiczenia polega na przeprowadzeniu w kilku próbkach reakcji wytrącania soli srebrnych i barowych badanych anionów. Następnie zbadaniu rozpuszczalności tych soli w 3M  $HNO_3$  i przeprowadzeniu niezbędnych reakcji dodatkowych w celu określenia składu próbki. Zadanie powinna ułatwić przedstawiona poniżej Tabela 9.

**Tabela 9. Schemat blokowy analizy jakościowej anionów.**

Anion	Barwa osadu z $AgNO_3$	Osad rozpuszczalny w $HNO_3$	Barwa osadu z $BaCl_2$	Osad Rozpuszczalny w $HNO_3$	Uwagi
$Cl^-$	biały	Nie	brak	brak	$AgCl$ nie rozpuszcza się w $HNO_3$
$CO_3^{2-}$	biały lub żółty	Tak	biały	tak	W obecności kwasów wydzielają się pęcherzyki $CO_2$ $CO_3^{2-} + 2H^+ = CO_2 + H_2O$
$SO_4^{2-}$	brak	Brak	biały	nie	$BaSO_4$ nie rozpuszcza się w $HNO_3$
$PO_4^{3-}$	Żółty	tak	biały	tak	Reakcja z mieszaniną magnezową
$OH^-$	Brunatny	tak	biały	tak	odczyn silnie zasadowy
$NO_3^-$	brak	brak	bra	brak	reakcja z dwufenyloaminą

## Wytyczne do analizy mieszaniny anionów

### Wytrącanie nierozpuszczalnych soli srebrowych i barowych

Do próbek nalewa się po 1 – 1,5cm<sup>3</sup> badanego roztworu i kroplami dodaje 3M roztwór AgNO<sub>3</sub> albo BaCl<sub>2</sub>, obserwując jednocześnie barwy tworzących się osadów. Po dodaniu każdej porcji odczynnika zawartość próbówki ostrożnie wstrząsnąć w celu dokładnego wymieszania. Po dodaniu ok. 1cm<sup>3</sup> – 1,5cm<sup>3</sup> odczynnika i odczekaniu paru sekund aż osad opadnie, przeprowadza próbę na całkowite wytrącenie osadu.<sup>18</sup>

*Wszelkie obserwacje dotyczące konsystencji i barwy osadu należy zanotować.*

### Badanie rozpuszczalności soli srebrowych i barowych

Do próbek z mieszaniną nierozpuszczalnych soli srebrowych lub barowych wprowadza się kroplami 3M HNO<sub>3</sub>. Po dodaniu każdej porcji kwasu należy ostrożnie wstrząsnąć zawartość próbówki. Obserwować uważnie proces rozpuszczania i towarzyszące mu efekty (np. wydzielanie się pęcherzyków gazu). Kwas należy wprowadzać aż do momentu, gdy uzyska się pewność, że dalsze rozpuszczanie osadu nie zachodzi (tylko osady AgCl i BaSO<sub>4</sub> nie rozpuszczają się w HNO<sub>3</sub>).

### Przeprowadzanie reakcji dodatkowych

Zestawienie wyników prób wytrącania i badania rozpuszczalności soli srebrowych i barowych pozwala na stwierdzenie lub wykluczenie obecności takich jonów jak Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. W celu wykrycia obecności jonów PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> trzeba przeprowadzić reakcje dodatkowe.

Wykrywanie jonów PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> szkiełko mikroskopowe nanieść małą kroplę badanego roztworu i dodać do niej kropelkę mieszaniny magnezowej. Za pomocą mikroskopu obserwować wygląd powstałego zmętnienia. Obecność w osadzie form krystalicznych (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>) w postaci gałązek paproci lub liter X świadczy o obecności jonów PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (reakcja 43, 44).

Wykrywanie jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Do czystej próbówki wprowadzić kilka kropli roztworu difenyloaminy w stężonym kwasie siarkowym i dodać do niej jedną kroplę badanego roztworu (zachować ostrożność zwłaszcza, jeżeli w próbce stwierdzono obecność węglanów). Powstanie ciemnoniebieskiego zabarwienia świadczy o obecności jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

---

<sup>18</sup>Wydzielonego osadu nie odwirowuje się

### Przedstawienie wyników analizy.

Otrzymane wyniki należy wpisać w odpowiednie rubryki formularza i przedstawić do akceptacji prowadzącemu ćwiczenia.

Tabela10. Tabela pomiarów i wyników analizy anionów

Przeprowadzona reakcja charakterystyczna	AgNO <sub>3</sub>	BaCl <sub>2</sub>	Rozpuszczalność w HNO <sub>3</sub> Wnioski
1.			
2.			
3. reakcje dodatkowe			

## **Ćwiczenie 1.3.**

### **Analiza jakościowa soli**

#### **Instrukcja wykonania ćwiczenia**

Solą prostą nazywamy sól złożoną z jednego rodzaju kationów i anionów.

Analiza soli zwłaszcza pojedynczych jest zadaniem stosunkowo łatwym. Wstępne określenie rozpuszczalności, barwy, zapachu, zachowania się podczas ogrzewania barwienia płomienia, itp. pozwala od razu na wyeliminowanie większości z możliwych kationów i anionów. Przynależność grupową kationu stwierdza się łatwo przy użyciu odczynników grupowych, po czym stosując reakcje charakterystyczne dochodzi się do zidentyfikowania kationu.

Wykrycie kationu z jednoczesnym poznaniem rozpuszczalności soli eliminuje większość możliwych anionów. Badania rozpuszczalności soli srebrowych i barowych anionu soli uzupełnione reakcją charakterystyczną pozwalają na identyfikację anionu.

Znacznym ułatwieniem w analizie soli jest tablica rozpuszczalności związków, która pozwala skonfrontować rozpuszczalność badanej soli z danymi tabelarycznymi.

Otrzymaną do analizy sól, należy rozpuścić w kilku cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Określić barwę otrzymanego roztworu, oraz stwierdzić czy nie jest mętny. Zmętnienie może być spowodowane hydrolizą, co może być dodatkową wskazówką w identyfikacji soli. Jeśli po dwukrotnym rozcieńczeniu roztworu wodą zmętnienie nie zmniejsza się, to wskazuje że badana sól silnie hydrolizuje. Należy również sprawdzić odczyn roztworu papierkiem wskaźnikowym. Wśród wydawanych do analizy soli najsilniej hydrolizują związki bizmutu(III).

#### **Identyfikacja kationu**

Sprawdzić przy pomocy odczynników grupowych, do której grupy analitycznej należy kation soli (patrz analiza kationów) i przy pomocy odpowiedniej reakcji charakterystycznej potwierdzić jego obecność.

#### **Identyfikacja anionu**

Przed przystąpieniem do identyfikacji anionu przy pomocy reakcji charakterystycznych, należy wykorzystać dane z tablicy rozpuszczalności związków i ograniczyć ilość rozpatrywanych anionów. Następnie zbadać przy pomocy AgNO<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> oraz reakcji charakterystycznych, jaki

anion wchodzi w skład soli. Zapisać wyniki przeprowadzonych badań wzorując się na podanych niżej przykładach.

**Tabela 11. Rozpuszczalność związków w wodzie dla wybranych jonów**

	$Ag^+$	$Pb^{2+}$	$Bi^{3+}$	$Cu^{2+}$	$Sn^{4+}$	$Fe^{2+}$	$Cr^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Ba^{2+}$	$Mg^{2+}$	$NH_4^+$	$Na^+$
$OH^-$	T	T	T	T	T	T	T	T	T	O	R	T	R	R
$Cl^-$	T	C	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
$SO_4^{2-}$	O	T	R	R	R	R	R	R	R	O	T	R	R	R
$PO_4^{3-}$	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	R	R
$CO_3^{2-}$	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	T	R	R
$NO_3^-$	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R

T – trudno rozpuszczalny w wodzie,  
 C – częściowo rozpuszczalny  
 O – częściowo rozpuszczalny w wodzie – osad tworzy się tylko z roztworów stężonych  
 R – związek dobrze rozpuszczalny w wodzie

### Przedstawienie wyników

Opisać przebieg analizy soli, wypełnić tabelę 11, zapisać jej wzór chemiczny i zachodzące reakcje, które należy przedstawić do akceptacji prowadzącemu ćwiczenia.

Poniżej znajdują się przykłady przedstawienia wyników ćwiczenia.

### Przykład 1

Wygląd próbki – zielone kryształy.

Rozpuszczalność – rozpuszczalna w wodzie, roztwór barwy zielonej sugeruje obecność soli  $Ni^{2+}$ .

Reakcja z odczynnikiem grupowym – kation soli należy do III grupy.

Reakcja charakterystyczna z dimetyloglioksymem potwierdza obecność jonów  $Ni^{2+}$

Próba z  $AgNO_3$  – brak osadu

Próba z  $BaCl_2$  – biały osad nierozpuszczalny w  $HNO_3$  – obecność  $SO_4^{2-}$

Wzór soli –  $NiSO_4$

### Przykład 2

Wygląd próbki – białe kryształy.

Rozpuszczalność – rozpuszczalna w wodzie, odczyn kwaśny – sól słabej zasady i mocnego kwasu.

Reakcje z odczynnikami grupowymi – kation soli należy do V grupy.

Reakcja z  $NaOH$  – zapach amoniaku - obecność jonu  $NH_4^+$

Reakcja z  $AgNO_3$  – brak osadu.

Reakcja z  $BaCl_2$  – brak osadu.

Reakcja z dwufenyloaminą – powstaje niebieskie zabarwienie – obecność jonów  $NO_3^-$

Wzór soli -  $NH_4 NO_3$ .

Tabela12. Tabela pomiarów i wyników analizy jakościowej soli.

Przeprowadzona reakcja charakterystyczna	Kolor osadu	Rozpuszczalność	Wnioski
1.			
2.			
Wykryto			
Wzór soli			



## Ćwiczenie 1.4.

### Analiza jakościowa stopu metali

#### **Wprowadzenie**

Stop jest to materiał metaliczny zawierający dwa lub więcej pierwiastków. Stop może być jednorodny, tzn. składający się z jednej fazy, lub niejednorodny składający się z kilku faz. Przykładem stopu jednorodnego jest złoto monetarne. Zwykły kawałek złota monetarnego jest zbudowany z małych ziaren krystalicznych, z których każde jest stałym roztworem miedzi i złota; te dwa rodzaje atomów rozdzielają się zupełnie przypadkowo między położenia atomów w sieci krystalicznej. Przykładem innego rodzaju stopu jednorodnego jest bardzo twarda substancja metaliczna węgiel tantalu.

$TaC$  – jest to związek o takiej samej strukturze jak chlorek sodowy. Każdy atom tantalu otoczony jest dwunastoma innymi atomami tantalu. Atomy węgla, znajdują się w odstępach między atomami tantalu i służą do ich wzajemnego związania. Każdy atom węgla jest związany z sześcioma otaczającymi go atomami tantalu. Duża liczba wiązań na cząsteczkę  $TaC$  (dziewięć elektronów walencyjnych) w porównaniu z pięcioma na atom Ta, tłumaczy znacznie większą niż w przypadku czystego tantalu twardość tego związku.

Najważniejsze stopy metali dzieli się na 4 grupy:

- stopy żelaza (tzw. *stopy czarne*): żeliwa (zawartość węgla powyżej 2%), stale niskostopowe (zawartość węgla poniżej 2%, do 5% dodatków stopowych), stale wysokostopowe (powyżej 5% dodatków stopowych), ferrostopy (żelazochrom, żelazokrzem, żelazomangan);
- stopy miedzi (tzw. *stopy kolorowe*): z cynkiem - tombaki i mosiądze, z cyną - spiże, brązy, brązy specjalne, z niklem - monetarne, nowe srebro, stopy na rezystory i termopary.
- stopy ołowiu i cyny (tzw. *stopy ciężkie*): lutowia, stopy łożyskowe, drukarskie.
- stopy glinu i magnezu (tzw. *stopy lekkie*): dural, magnalium, elektron, stopy specjalne - silumin.

W celu określenia grupy, do której należy dany stop, bada się cechy fizyczne stopu – barwę, twardość, kruchość, gęstość oraz jego zachowanie w roztworach kwasów i zasad.

Przebieg procesu roztwarzania (zachodzi reakcja chemiczna) stopu zależy od jego osnowy czyli głównego składnika.

**Tabela 13. Skład jakościowy typowych stopów**

Rodzaje stopów	Osnowa	Dodatki stopowe	Barwa
stopy żelaza	Fe	Ni, Cr, Mn, Co, Cu, Mo, W, V, Ti, (C,Si,P,N,S)	ciemnoszara do jasnoszarej
stopy miedzi	Cu	Zn,Sn,Pb,Sb,Fe, Al,Ni,Mn, (P)	czerwono brązowa złocista, srebrna
stopy ołowiu i cyny	Pb,Sn	Pb, Sn, Sb, Cu, Zn, Mg, Fe, Cd, Ba, Li, Na	Szara do srebrzystobiałej
stopy glinu i magnezu	Al, Mg	Al, Mg, Zn, Mn, Si, Cu, Cr	srebrzystobiała, jasnoszara.

Żelazo i stopy żelaza roztwarzają się zwykle w kwasie solnym  $HCl$  (1+1), jedna objętość stężonego kwasu solnego i taka sama objętość wody lub siarkowym  $H_2SO_4$  (1+3) – jedna część kwasu siarkowego i trzy objętości wody. W celu rozpuszczenia węglików metali dodaje się niewielkie ilości kwasu azotowego, jako utleniacza. Niektóre gatunki stali kwasoodpornych, zawierających duże ilości chromu i niklu roztwarzają się dopiero na gorąco w wodzie królewskiej.

Stopy miedzi, ze względu na położenie miedzi w szeregu napięciowym metali nie roztwarzają się w kwasie solnym i rozcieńczonym siarkowym, natomiast roztwarzają się w kwasie azotowym  $HNO_3$  (1+1).

Cyna wchodząca w skład brązów wydziela się podczas roztwarzania w postaci białego szlamowatego osadu kwasu cynowego (IV).

Stopy ołowio-cynowe roztwarza się w gorącym stężonym  $H_2SO_4$  – w osadzie pozostaje ciężki siarczan (VI) ołowiu.

### **Instrukcja wykonania ćwiczenia**

Podstawy teoretyczne ćwiczenia znajdują się w całym tym rozdziale traktującym o przeprowadzaniu substancji stałych do roztworu i analizie jakościowej kationów i anionów. Na podstawie oględzin próbki (barwa, ciężar, twardość, kowalność, kruchość) określić rodzaj stopu

Przy pomocy roztworu odpowiedniego kwasu (dobranego do rodzaju stopu) przeprowadzić próbkę stopu do roztworu np. w sposób podany w ćwiczeniu 4.1. przy ilościowym oznaczaniu wapnia w cemencie (roztwarzanie próbki cementu).

W otrzymanym roztworze przy użyciu odczynników grupowych określić, do jakich grup analitycznych należą główne składniki stopu.

Przeprowadzić identyfikację poszczególnych kationów za pomocą odczynników grupowych i reakcji charakterystycznych.

Przedstawiony w tabeli schemat rozdziału kationów, może okazać się zawodny w przypadku obecności więcej niż jednego kationu z danej grupy analitycznej – wskazówek udzieli wówczas prowadzący ćwiczenia.

Opisać przebieg analizy stopu i przedstawić prowadzącemu ćwiczenia.

**Tabela14. Analiza jakościowa stopu metali**

<b>Przeprowadzona reakcja</b>	<b>Barwa osadu</b>	<b>Rozpuszczalność</b>	<b>Wnioski</b>
1.			
2.			
-			
-			
<b>Wykryto: rodzaj</b>			

## 2. Woda w budownictwie

### Wprowadzenie

Woda stosowana w budownictwie do zarabiania zaczynów cementowych, zapraw betonów i mas ceramicznych jest nazywana wodą zarobową. Pełni ona zasadniczą rolę w procesie wiązania i twardnienia spoiw budowlanych oraz w kształtowaniu cech technologicznych mieszanek. Występujące w wodzie zarobowej związki mineralne i substancje organiczne wpływają znacznie na procesy wiązania. W przypadku hydratacji cementu mogą powodować obniżenie wytrzymałości betonu i doprowadzić do procesów korozji zbrojenia w żelbecie.

Ponadto, jako element środowiska naturalnego, woda oddziałuje ciągle na budowlę, tym samym ma stały wpływ na ich trwałość.

Wody naturalne występujące w przyrodzie dzielimy na trzy rodzaje:

- opadowe (tworzą się z wody odparowanej w górnych warstwach atmosfery, które spadają z powrotem na ziemię w postaci deszczu, śniegu, gradu; zawierają liczne substancje rozpuszczone (np. tlen, azot, dwutlenek węgla) i nierozpuszczone (m.in. pyły, sadze, mikroorganizmy, pyłki roślinne);
- powierzchniowe (występujące na powierzchni ziemi w postaci wód słodkich lub słonych);
- podziemne (podskórne, gruntowe, wglębne).

W przyrodzie woda nigdy nie występuje w stanie czystym. Zawsze jest w większym lub mniejszym stopniu zanieczyszczona, co wynika ze znacznej rozpuszczalności w wodzie różnych substancji stałych, ciekłych i gazowych. Często stopień zanieczyszczenia wód naturalnych powoduje, że nie nadają się one do użytku w stanie surowym, więc wymagają odpowiedniego uzdatniania. Polega ono na usuwaniu z wody niepożądanych składników (szkodliwych i występujących w nadmiernych ilościach) oraz na dodawaniu do wody pewnych substancji poprawiających jej jakość. Tym celom służą różne zabiegi mechaniczne, fizyczne i chemiczne (m.in. stosowanie krat, sit, osadników czy filtrów oraz procesy koagulacji, odżelazianie, odmanganianie, odkrzemianie, odolejanie, zmiękczenie i odsalanie wody, odgazowanie wody, dezynfekcja wody).

**Zanieczyszczenia wód naturalnych można podzielić ogólnie na:**

- fizyczne,
- chemiczne,

- bakteriologiczne,
- osobny rodzaj stanowią zanieczyszczenia substancjami radioaktywnymi.

W zależności od zawartości substancji wyróżnia się stopnie Klasy czystości wód: I (najwyższa), II i III. Wody pozaklasowe (IV i V).

#### **Przeznaczenie wody:**

- A – woda przeznaczona do picia i potrzeb gospodarczych
- B – woda przemysłowa (woda stosowana dla celów energetycznych, woda technologiczna, woda chłodnicza)

Za dobrą wodę do picia uważa się taką wodę, która odpowiada podstawowym

#### **Wymaganiom sanitarno-epidemiologicznym, streszczonym w następujących punktach:**

- woda powinna być klarowna, bezbarwna, bezwonna i orzeźwiająca w smaku;
- nie powinna zawierać bakterii chorobotwórczych, pasożytów zwierzęcych oraz ich larw i jaj ani związków trujących, nadmiernych ilości związków wapnia, magnezu, żelaza i manganu;
- nie może zawierać składników lub domieszek szkodliwych dla zdrowia i ujemnie wpływających na jej walory smakowe;
- musi być stale chroniona i zabezpieczana przed zanieczyszczeniem;
- woda przeznaczona do picia powinna zawierać w odpowiedniej ilości składniki, które są dla organizmu ludzkiego potrzebne, a których woda jest głównym źródłem (np. jod, fluor).

#### **Badania wody w zakresie jej przydatności**

O przydatności wody do danego celu sędzi się na podstawie oceny rodzaju i stężenia zawartych w niej substancji. Badania wody mają charakter fizyczno-chemiczny oraz biologiczny. Zakres badań natomiast zależy od przeznaczenia wody. Badając wodę zupełnie nieznaną określa się wszystkie jej składniki, mogące mieć wpływ na jej jakość, natomiast w badaniach kontrolnych w znanej wodzie oznacza się tylko te składniki, które mogą ulec zmianom.

W praktyce rozróżnia się następujące zakresy badania fizyko-chemicznego badania skrócone, rozszerzone i pełne.

Badanie skrócone mające na celu ustalenie czy woda nie wykazuje cech zanieczyszczenia pod względem fizycznym (temperatura, mętność, barwa, zapach) i chemicznym (pH, amoniak, azotany (V), azotany (III), chlorki,

mangan, żelazo ogólne, zasadowość, utlenialność, twardość ogólną i niewęglanową).

Badanie rozszerzone mające na celu ustalenie przydatności wody do picia i potrzeb niektórych przemysłów, obejmuje wszystkie analizy wykonywane w badaniu skróconym plus oznaczenie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu oraz siarczanów (VI).

Badanie pełne mające na celu określenie ogólnego składu fizykochemicznego wody i ustalenie jej przydatności do celów wodociągowych.

Te badania obejmują badanie rozszerzone oraz dodatkowe oznaczenia na zawartość (fluoru, siarkowodoru, wolnego i agresywnego dwutlenku węgla, sodu, potasu, cynku, miedzi, glinu, arsenu, selenu, chromu, kadmu, ołowiu, cyjanków, fosforanów, rozpuszczonego tlenu, ChZT (chemicznego zapotrzebowania tlenu), BZT (biologicznego zapotrzebowania tlenu), azotu albuminowego, substancji powierzchniowo czynnych, substancji z wyciągu chloroformowego, fenolu, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, poziomu radioaktywności). Woda musi spełniać określone parametry normowe, które decydują o jej przydatności.

### **Wskaźniki jakości wody**

Wskaźniki jakości wody służą do określania przydatności wody do określonych celów. O możliwości użycia wody do zaspokojenia różnorodnych potrzeb decydują rodzaj i ilość zawartych w niej substancji. Podstawowymi grupami wskaźników, stanowiącymi o przydatności wody są:

- wskaźniki fizyczne – temperatura, barwa, zapach, mętność, smak;
- wskaźniki biologiczne – zawartość bakterii w objętości próbki wody;
- wskaźniki chemiczne – odczyn pH, utlenialność, BZT5 - biochemiczne pięć dobowe zużycie tlenu, ChZT – chemiczne zużycie tlenu, twardość (ogólna, węglanowa, niewęglanowa, przemijająca), zasadowość oraz zawartości: związków azotu, chlorków, siarczanów, żelaza, manganu, fluoru, gazów rozpuszczonych w wodzie, pierwiastków śladowych, substancji trujących oraz sucha pozostałość i strata po prażeniu.

### **Barwa**

Barwa jest właściwością optyczną wody, polegającą na pochłanianiu części widma promieniowania widzialnego przez substancje rozpuszczone, koloidalne oraz cząstki zawiesin obecne w wodzie lub ściekach.

Barwa może być spowodowana przez wiele czynników, takich jak:

- rodzaj roślinności i produkty jej rozkładu;
- związki humusowe;
- plankton;
- jony metali (np. żelaza, manganu);
- dopływ ścieków z zakładów przemysłowych (np. farbiarni, galwanizerni;
- zakładów papierniczo-celulozowych itp.).

Wody naturalne mają barwę żółtozieloną (barwa naturalna). Barwa wód wypływających z terenów bagnistych, leśnych czy torfowisk, bogatych w związki humusowe, jest żółtobrazowa.

Barwa rzeczywista wody to barwa wody klarownej po usunięciu mętności. Barwa pozorna wody jest wywołana przez zawiesiny i substancje rozpuszczone w wodzie.

Barwa specyficzna to barwa niektórych wód odbiegająca od naturalnej i wywołana zanieczyszczeniem przez niektóre ścieki przemysłowe.

### **Jednostka barwy**

Zabarwienie, jakie w  $1\text{dm}^3$  wody destylowanej wywoła  $1\text{mg}$  platyny rozpuszczonej w postaci heksachloroplatynianu (IV) potasu – chloroplatynianu potasu ( $K_2PtCl_6$ ) z dodatkiem  $0,5\text{mg}$  kobaltu w postaci chlorku kobaltu II ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ).

### **Mętność**

Mętność jest to właściwość optyczna, polegająca na rozproszeniu i adsorbowaniu części widma promieniowania widzialnego przez cząstki stale obecne w wodzie lub ściekach. Wody mętne nie nadają się do picia i potrzeb gospodarczych.

Mętność mogą powodować:

- wytrącające się związki żelaza, manganu i glinu;
- kwasy humusowe;
- plankton;
- cząstki skał i gleb;
- osady denne;
- zawiesiny odprowadzane do wód ze ściekami;
- nadmiar koagulantów.

### **Jednostka porównawcza mętności**

Mętność, jaką wywołuje  $1\text{mg}$  krzemionki, w postaci zawiesiny wzorcowej, dodany do  $1\text{dm}^3$  wody destylowanej. Dopuszczalna mętność

wody do picia wynosi  $5 \text{ mg/dm}^3$ . Dla śródlądowych wód powierzchniowych dopuszczalne stężenie cząstek zawieszonych wynosi: w klasie I –  $20 \text{ mg/dm}^3$ , w klasie II –  $30 \text{ mg/dm}^3$ , a w III –  $50 \text{ mg/dm}^3$ .

W przypadku głębokich zbiorników wodnych, gdzie od intensywności naświetlania zależą procesy w niej zachodzące, zamiast pomiaru mętności dokonuje się pomiaru przezroczystości wody.

Przezroczystość [odwrotność mętności] jest to właściwość optyczna, polegająca na przepuszczaniu światła, oznaczana, jako wysokość słupa wody lub ścieków w cm, przez który można odczytać druk wzorcowy lub podziałkę na płytce wzorcowej.

### **Napięcie powierzchniowe**

Woda charakteryzuje się dużym napięciem powierzchniowym, co odgrywa ważną rolę w poruszaniu się owadów i organizmów po powierzchni wody. Woda w kapilarach wznosi się lub przepływa przez materiały porowate, czego przykładem jest ruch wody w glebie i adhezja (przyleganie). Niektóre substancje, gromadząc się na powierzchni wody, zmniejszają jej napięcie powierzchniowe. Substancje o takich właściwościach nazywamy powierzchniowo czynnymi. Należą do nich środki myjące i piorące, białko, związki humusowe i inne.

### **Konduktancja**

Przewodność elektryczna elektrolitu (konduktancja) – podobnie jak i innych przewodników elektryczności - zależy od przewodności właściwej (konduktywności) oraz kształtu i objętości elektrolitu w naczyniu pomiarowym. Jednostką przewodności jest simens (S) będący odwrotnością oma ( $\Omega$ ), natomiast jednostką przewodności właściwej ( $K$ ) jest simens na metr [ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ]. Przewodność właściwa elektrolitu zależy zarówno od rodzajów jonów znajdujących się w roztworze jak też od ich stężeń. Dla zaznaczenia wpływu rodzaju jonów na przewodność właściwą wprowadzono pojęcie przewodności molowej ( $\Lambda_m$ ), która związana jest z przewodnością właściwą  $K$  według wzoru:

$$\Lambda_m = \frac{K}{c_m} \quad (46)$$

gdzie

$c_m$  – stężenie molowe elektrolitu wyrażone w jednostkach  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Przewodność molowa może odnosić się do całego elektrolitu lub też do poszczególnych rodzajów jonów. Zależy ona w bardzo niewielkim stopniu od stężenia i w miarę rozcieńczania roztworu, dąży do wartości stałej,



zwanej *przewodnością graniczną*. Przewodność molowa elektrolitu jest związana z przewodnościami molowymi jonów wchodzących w jego skład. Dla elektrolitu binarnego (zawierającego tylko dwa rodzaje jonów) wyraża się wzorem:

$$\Lambda_m = \nu_+ \Lambda_{m+} + \nu_- \Lambda_{m-} \quad (47)$$

gdzie:

$\Lambda_m$  – przewodność molowa całego elektrolitu,

$\nu_+ \Lambda_{m+}$   $\Lambda_{m-}$  – przewodności molowe kationów i anionów,

$\nu_+$   $\nu_-$  – liczby stechiometryczne, to jest odpowiednie liczby kationów lub anionów pochodzące z jednej cząsteczki dysocjującej substancji.

Woda absolutnie czysta jest słabym przewodnikiem elektrycznym. Jej konduktywność elektrolityczna jest bardzo mała i w temperaturze 18°C wynosi  $4,41 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Istnieje ścisła zależność między konduktywnością elektrolityczną a zawartością jonów w wodzie. Jony te pochodzą głównie z substancji nieorganicznych rozpuszczonych w wodzie, pochłoniętych gazów ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) oraz w mniejszym stopniu z substancji organicznych, które słabo dysocjują. Wynik pomiaru konduktancji wody jest, więc miarą zawartości rozpuszczalnych nieorganicznych substancji naturalnych i nieorganicznych zanieczyszczeń.

Dopuszczalna konduktywność elektrolityczna wody do picia wynosi  $2500 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

## Zapach

Zapach wody jest powodowany obecnością w niej:

- gazów (np. siarkowodoru);
- produktów rozkładu ciał organicznych (zwierzęcych i roślinnych), mikroorganizmów i organizmów wodnych (np. ryb, roślin wodnych);
- niektórych substancji organicznych i nieorganicznych wprowadzanych do wody razem ze ściekami.

Zapach wody pitnej zależy w dużym stopniu od technologii jej uzdatniania, np. woda po chlorowaniu ma charakterystyczny zapach chloru.

Zapach można oznaczać na *zimno* – z. (20°C) lub na *gorąco* – g (w temperaturze około 60°C).

Zapach gnilny świadczy o zanieczyszczeniu wody i nawet woda z 1G (o bardzo słabym zapachu gnilnym oznaczanym na zimno) nie nadaje się do picia. Woda czerpana z wodociągów może zaliczać się tylko do grupy zapachów roślinnych i nie może przekraczać trzeciego stopnia w skali intensywności zapachu. Dla wód powierzchniowych dopuszczalne normy dla

zapachów wynoszą: klasa czystości I – 3R, klasa II – naturalny, klasa czystości III – najwyżej słabo specyficzny. Woda używana w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym musi być bezwonna (intensywność 0).

### **Dysocjacja elektrolityczna**

Dysocjacja elektrolityczna jest to rozpad substancji na jony pod wpływem rozpuszczalnika. W takim procesie może zachodzić albo uwalnianie jonów z sieci krystalicznej albo rozpad cząsteczek polarnych (posiadających znaczny, trwały moment dipolowy) na jony

Wiele substancji w stanie stałym ma budowę jonową. Należą do nich sole i niektóre mocne zasady, takie jak NaOH, KOH czy  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . W takich substancjach rozpuszczanie – szczególnie w rozpuszczalnikach polarnych, o wysokiej stałej dielektrycznej – polega na przechodzeniu do roztworu oddzielnych jonów. W tym przypadku dysocjacja polega na uwalnianiu jonów z sieci krystalicznej.

W związkach chemicznych, posiadających silnie spolaryzowane wiązania, takich jak np. kwasy organiczne (dotyczy wiązania pomiędzy atomami wodoru i tlenu w grupie karboksylowej ( $-\text{COOH}$ ) lub w większości kwasów nieorganicznych, pod wpływem polarnego rozpuszczalnika następuje rozrywanie cząsteczek i tworzenie oddzielnych jonów.

W przypadku amoniaku i zasad organicznych w czasie rozpuszczania w wodzie następuje przyłączanie jonów wodorowych do cząsteczek zasady i uwalnianie jonów wodorotlenkowych (pochodzących z wody). Taki proces jest jonizacją, a nie dysocjacją, gdyż cząsteczki rozpuszczonego związku nie rozpadają się.

Ilościowo proces dysocjacji elektrolitycznej określają dwie wielkości: stopień dysocjacji i stała dysocjacji.

Stopień dysocjacji, oznaczany literą  $\alpha$ , jest to stosunek liczby cząsteczek, które mogą ulec rozpadowi na jony  $n_r$  do całkowitej liczby cząsteczek danego związku wprowadzonych do roztworu  $n_c$ . Wielkość tę można również wyrazić, jako iloraz odpowiednich stężeń molowych:

$$\alpha = \frac{n_r}{n_c} = \frac{c_r}{c_c} \quad (48)$$

Wartość stopnia dysocjacji podaje się często w procentach. Stopień dysocjacji zależy od stężenia substancji rozpuszczonej oraz od wielu innych czynników, takich jak rodzaj rozpuszczonej substancji i rozpuszczalnika,

temperatura, obecność i stężenia innych substancji znajdujących się w roztworze.

Stopień dysocjacji można określić na podstawie przewodności elektrycznej roztworu, jeśli w roztworze znajduje się tylko jedna substancja dysocjująca, lub na podstawie stężenia jednego z rodzajów jonów (na które rozpada się badana substancja) oznaczanego kolorymetrycznie lub potencjometrycznie (patrz dalej).

Stała dysocjacji jest to stała równowagi procesu dysocjacji słabego elektrolitu, określana jako stosunek iloczynu stężeń produktów dysocjacji (jonów danej substancji) do stężenia cząsteczek niezdisocjowanych. Wyraża się wzorem na przykładzie kwasu octowego:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (49)$$

Ze względu na bardzo szeroki zakres wartości stałej dysocjacji dla różnych substancji – często stosuje się funkcję  $K$  określoną, jako  $pK$  i wyrażoną wzorem:

$$pK = -\log K \quad (50)$$

Można przyjąć, że stała dysocjacji nie zależy od stężenia.

Dla elektrolitów tzw. *jedno-jedno* wartościowych, to jest takich, których cząsteczka rozpada się na jeden kation jednododatni i jeden anion jednoujemny istnieje prosta zależność pomiędzy stałą  $K$  i stopniem dysocjacji  $\alpha$ , zwana prawem rozcieńczeń Ostwalda:

$$K = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (51)$$

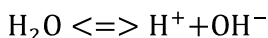
Ponieważ  $K$  jest stałe, zatem  $\alpha$  musi zmieniać się wraz ze stężeniem. Dokładne określenie tej zależności wymaga rozwiązania równania kwadratowego, jednakże w większości wypadków, gdy  $\alpha \ll 1$ , można przyjąć, że  $1 - \alpha \cong 1$ , zatem.

$$\alpha \cong \sqrt{\frac{K}{c}}$$

**Tabela15. Podział elektrolitów na podstawie wartości stałej dysocjacji.**

<b>Elektrolit</b>	<b>K</b>	<b>pK</b>
mocny	>1	<0
średniej mocy	$1 \geq K > 10^{-3}$	$0 \leq pK < 3$
słaby	$\leq 10^{-3}$	$\geq 3$

Dysocjują nie tylko substancje rozpuszczone, lecz także polarne rozpuszczalniki. Cząsteczka wody ma budowę polarną (jest dipolem) i ulega dysocjacji, czyli rozpadowi na jony według reakcji; która jest pewnym uproszczeniem – gdyż woda rozpada się na jony  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}_3\text{O}^+$  (jon hydronowy).



Jony wodorowe jako bardzo małe (jądra atomów wodoru – najczęściej protony) przyciągają dipole wody tak silnie, że stale są związane z co najmniej jedną cząsteczką wody ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), dlatego w pewnym uproszczeniu stała dysocjacji wody wyraża się wzorem:

$$K = \frac{[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (52)$$

gdzie;

K- stała dysocjacji,

[ ] - nawias oznacza stężenie

$[\text{H}^+]$  - stężenie molowe jonów wodorowych

$[\text{OH}^-]$  - stężenie molowe jonów wodorotlenowych

$[\text{H}_2\text{O}]$ - stężenie niezdisocjowanych cząsteczek wody

Wartość liczbowa tej stałej w temperaturze 298K (25<sup>0</sup>C) jest równa  $1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Oznacza to, że woda dysocjuje w minimalnym stopniu, a zatem można przyjąć, że stężenie cząstek niezdisocjowanych w przybliżeniu równe jest stężeniu całkowitemu wody i wynosi  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  i można ją uznać za stałą wartość. Wartość ta wynika z prostego obliczenia; jeden  $\text{dm}^3$  zawiera 1000 g wody, jeden mol  $\text{H}_2\text{O} = 18\text{g}$ , zatem w  $1 \text{ dm}^3$  jest  $1000/18 = 55,6$  moli wody. Stąd iloczyn  $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ , zwany iloczynem jonowym wody, można przyjąć jako stały, przy tym nie tylko dla czystej wody, ale również (w przybliżeniu) dla rozcieńczonych roztworów wodnych, gdy  $[\text{H}_2\text{O}]$  tylko nieznacznie odbiega od podanej powyżej wartości. Iloczyn ten ma wartość  $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ . W tym przypadku roztwory uważamy za rozcieńczone, jeżeli całkowite stężenie substancji rozpuszczonych nie przekracza  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a dla substancji zdysocjowanych -

$1/z \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (gdzie  $z$  – całkowity ładunek kationów powstających z jednej cząsteczki wyrażony w jednostkach elementarnych).

W czystej wodzie stężenia jonów wodorowych i wodorotlenkowych są jednakowe i wynoszą  $[\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}]$  każde. W roztworach kwaśnych  $[\text{H}^+]$  jest większe od tej wartości, a w roztworach zasadowych (inaczej alkalicznych), mniejsze. W celu uniknięcia posługiwania się liczbami zmieniającymi się w reakcjach chemicznych o wiele rzędów wielkości, podobnie jak dla stałej dysocjacji, wprowadzono funkcję stężenia jonów wodorowych zwaną wykładnikiem jonów wodorowych lub krótko pH.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (53)$$

Stosuje się również analogiczną funkcję dla jonów wodorotlenkowych:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad (54)$$

Zakresy wartości  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ , pH i pOH dla roztworów kwaśnych, obojętnych i zasadowych zestawiono w tabeli poniżej

**Tabela16. Roztwory i skala pH i pOH.**

Roztwór	$\text{H}^+$	$\text{OH}^-$	pH	pOH
Kwaśny	$1 < \text{H}^+ < 10^{-7}$	$10^{-7} < \text{OH}^- < 10^{-14}$	$0 < \text{pH} < 7$	$7 < \text{pOH} < 14$
Obojętny	$\text{H}^+ = 10^{-7}$	$\text{OH}^- = 10^{-7}$	$\text{pH} = 7$	$\text{pOH} = 7$
Zasadowy	$10^{-7} < \text{H}^+ < 10^{-14}$	$1 < \text{OH}^- < 10^{-7}$	$7 < \text{pH} < 14$	$0 < \text{pOH} < 7$

Skala pH (podobnie jak pOH) obejmuje wartości od 0 do 14, przy czym

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (55)$$

## Ćwiczenie 2.1.

### Ocena przydatności wody do betonów i zapraw

#### Wprowadzenie

Woda zarobowa – to woda, którą dodaje się do cementu i kruszywa, aby uzyskać mieszaninę betonową i umożliwić proces wiązania cementu. Woda w cemencie ma bardzo ważne i określone zadanie, z którym łączą się dwa zagadnienia, a mianowicie rodzaj i ilość wody:

Głównym zadaniem wody jest otulanie wszystkich ziaren suchych składu betonu i to jak najcieńszą powłoką. Najgorzej zwilżany jest cement, którego ziarenka otulają się z trudem grubą warstwą wody, korzystnie zachowuje się pył krzemiankowy, którego ziarenka łatwo otaczają się wodą. Najlepszą wodą, jako zarobową bez badania jest woda pitna.

Składnikami, które w zasadniczy sposób wpływają, na jakość wody zarobowej są: jony siarczanowe ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), jony siarczkowe ( $\text{S}^{2-}$ ), jony ( $\text{H}^+$ ), cukier, substancje humusowe, sole wapnia, magnezu i żelaza.

Jony siarczanowe – do pewnego stopnia uszczelniają beton w reakcji z wodorotlenkiem wapnia tworząc gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), lecz w przypadku dużego stężenia tych jonów (nadmiaru) w wodzie gips reaguje dalej tworząc związki krystalizujące z przyłączeniem dużej liczby cząsteczek wody, np. sól Candlota ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), które powodują rozsadzanie betonu.

Jony siarczkowe ( $\text{S}^{2-}$ ) i siarkowodór – przechodzą w jony siarczynowe ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), a następnie w siarczanowe ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) w reakcjach utleniania, a ich szkodliwe działanie wyjaśnione zostało wcześniej. Ponadto siarkowodór reagując z wodorotlenkiem wapnia, tworzy związki niewykazujące właściwości wiążących.

Jony ( $\text{H}^+$ ) – jako składniki naturalne, np. kwas węglowy czy huminowy, a także w wyniku zanieczyszczenia wody (ścieki) kwasy mineralne jak mocny kwas siarkowy czy solny reagują ze składnikami cementu oraz produktami ich uwodnienia tworząc łatwo rozpuszczalne związki. Uniemożliwia to lub utrudnia wiązanie spoiwa.

Cukier – jako związek organiczny zaliczany do węglowodanów, głównym składnikiem jest sacharoza ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), który z wodorotlenkiem wapniowym tworzy cukrzany wapniowe i utrudnia lub wręcz uniemożliwia w niektórych przypadkach proces wiązania betonu i obniża jego wytrzymałość.

Związki humusowe – występują w glebach i torfowiskach. Zawierają głównie kwas huminowy, w wyniku rozkładu szczątków pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Kwas huminowy ma cztery grupy karboksylowe zdolne do reakcji i charakteryzuje się dużą masą molekularną. Reaguje z wodorotlenkiem wapniowym obecnym w zaczynie cementowym tworząc nierozpuszczalny huminian wapniowy. Niebezpieczne działanie wykazują składniki towarzyszące kwasom humusowym np. jony  $SO_4^{2-}$ , szkodliwe działanie omówione powyżej z tego też względu stosowanie wody zawierającej kłaczkę i zawiesiny jest niepożądane.

Często wodą zarobową są wody gruntowe – należy unikać wód ze ścieków. O dopuszczeniu wody innej niż woda pitna decydują normy. Zgodnie z normą w wodzie do betonów i zapraw w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu określa się następujące parametry, które nie mogą przekroczyć pewnych wielkości:<sup>19</sup>

- suchą pozostałość, nie więcej niż – 1500 mg/dm<sup>3</sup>;
- stężenie jonów wodorowych (pH) nie niższe niż – 4;
- zawartość siarkowodoru nie więcej – 20 mg/dm<sup>3</sup>.

Ponadto woda nie powinna wykazywać zgodnie z normą zabarwienia, zapachu gnilnego ani mętności. Tabela 16. obrazuje wymagania dopuszczalnych wielkości szkodliwych zanieczyszczeń w mg/dm<sup>3</sup> w wodzie zarobowej.

Charakterystyczne jest, że woda może zawierać więcej substancji szkodliwych dla betonu dojrzałego niż woda oddziaływująca na ten beton po związaniu. Dzięki odpowiedniej ilości wody zarobowej uzyskuje się mieszanekę betonową o żądanej konsystencji i urabialności.

Wodę należy zbadać w ciągu 2 tygodni od pobrania próbki [23].

Zalecaną metodą do oznaczania cukru jest *metoda Mullischa*, przy użyciu wskaźnika β- naftolu, cynk, ołów bada się metodami jakościowymi – reakcje barwne w tabelach 4 i 6

Badania jakościowe i procedury badawcze występują w ocenie wody pod względem obecności substancji takich jak detergenty, oleje i smary.

---

<sup>19</sup> Wg Normy: PN-EN 1008 2004.

**Tabela17. Wymagania dotyczące szkodliwych zanieczyszczeń chemicznych (PN-EN 1008 2004)**

Substancja szkodliwa	Maks. zawartość w mg/ dm <sup>3</sup> nie więcej niż	
Cukry	100	
Fosforany	100	
Azotany	500	
Ołów	100	
Cynk	100	
Chlorki	beton sprężony lub zaczyn	500
	beton zawierający zbrojenie lub elementy metalowe	1000
	beton niezawierający zbrojenia ani elementów metalowych	4500
Siarczany	2000	
Alkalia w przeliczeniu na Na <sub>2</sub> O	1500	

**Tabela18. Wymagania jakościowe (PN-EN 1008 2004)**

Detergenty	Ewentualna piana pozostająca w ciągu 2 minut
Barwa	Jako bładożółta lub jaśniejsza
Zapach	Bez zapachu z wyjątkiem lekkiego zapachu siarkowodoru po dodaniu kwasu chlorowodorowego.
Substancje humusowe	Po dodaniu kropli NaOH barwa powinna być żółtobrunatna lub jaśniejsza

Tabela 16 i 17 zawiera dopuszczalne wielkości substancji szkodliwych i wymagania jakościowe dla wody zarobowej zgodnie z normą PN-EN 1008 2004). Woda nie przekraczająca tych parametrach spełnia określone zadania w procesie wiązania cementu.



## Instrukcja wykonania ćwiczenia

### Odczynniki i sprzęt:

Probówki, biureta, zlewki, cylinder miarowy (25 cm<sup>3</sup>), łaźnia wodna, HCl (10%, stężony), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (stężony), BaCl<sub>2</sub> (10%), naftol (5%), czerni eriochromowa T, papierek uniwersalny, Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, rodanortęcian amonowy, 10% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Mianowany roztwór NaCl cz.d.a. (1,6486g NaCl wysuszony w 110°C rozpuszczony w 1dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>dest</sub>) 1cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 1mg jonów chlorkowych.

Mianowany roztwór AgNO<sub>3</sub> cz.d.a. (4,7910g AgNO<sub>3</sub> wysuszony w 110°C rozpuszczony w 1dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>dest</sub>) 1cm<sup>3</sup> tego roztworu powinien odpowiadać 1mg Cl<sup>-</sup>.

Miano roztworu srebrowego należy ustalić za pomocą mianowanego roztworu chlorku sodowego. W tym celu należy odmierzyć dokładnie 10 cm<sup>3</sup> mianowanego roztworu NaCl, dodać 1cm<sup>3</sup> roztworu K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> dopełnić wodą destylowaną do 100cm<sup>3</sup> i miareczkować AgNO<sub>3</sub> do zmiany zabarwienia na żółto – brunatne. Na 10 cm<sup>3</sup> roztworu powinno spłynąć z biurety 10cm<sup>3</sup> roztworu AgNO<sub>3</sub>. Wówczas 1cm<sup>3</sup> roztworu AgNO<sub>3</sub> odpowiada 1mg Cl<sup>-</sup>.

Zapoznać się z reakcjami charakterystycznymi na Pb<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup> przedstawionymi w rozdziale: *Jakościowe metody oznaczania*.

### Wybrane oznaczenia wykonać zgodnie z poniższym opisem

#### Detergenty

Odmierzyć ok. 2cm wody badanej w probówce, zamknąć korkiem i energicznie wytrząsać. Pozostawić ok. 2min. – scharakteryzować (brak lub obecność piany).

**Barwa** – powinna odpowiadać barwie wody wodociągowej. Jednostka barwy – zabarwienie, jakie w 1dm<sup>3</sup> wody destylowanej wywoła 1mg platyny rozpuszczonej w postaci heksachloroplatynianu (IV) potasu – chloroplatynianu potasu/ (K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) z dodatkiem 0,5mg kobaltu w postaci chlorku kobaltu II (CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O).

#### Oznaczanie zapachu

Przeplukać kilkakrotnie probówkę wodą badaną następnie z zawartością ½ probówki wody energicznie skłócić zamykając palcem i natychmiast uchylając zamknięcie wachać (zapach gnilny eliminuje przydatność wody jako zarobowej).

## Substancje humusowe

Odmierzyć ½ próbówki badanej wody po dodaniu niewielkiej ilości 1M NaOH barwa powinna być żółtobrunatna lub jasna.

Zawiesiny – Substancje, które mogą występować w postaci osadu przeprowadzić w postaci zawiesiny przez wstrząsanie. Próbkę o objętość 80cm<sup>3</sup> umieścić w cylindrze pomiarowym o pojemności 100cm<sup>3</sup> i po zamknięciu korkiem, wytrząsać energicznie przez 30s. Sprawdzić obecność zapachu innego niż zapachu czystej wody.

## Oznaczenie pH

pH wody określa się za pomocą papierków uniwersalnych. Papierek uniwersalny zanurzamy w wodzie badanej na 20s. Barwę, którą przyjmie papierek po chwili porównać ze skalą wzorców pH.

## Oznaczenie zawartości cukrów

Przyrządzić skalę wzorców cukru w kolbkach 100cm<sup>3</sup> o stężeniach w przybliżeniu 600 mg/dm<sup>3</sup>, 100mg/dm<sup>3</sup>, 5mg/dm<sup>3</sup>. Po dodaniu wskaźnika β-naftolu otrzymujemy zależności barwy roztworu zgodnie z Tabelą 18.

Tabela19. Zależność barwy roztworu od zawartości cukru (wskaźnik – β- naftol)

Barwa roztworu	Przybliżona zawartość cukru mg/dm <sup>3</sup>
Fioletowoczerwona powstająca natychmiast	Powyżej 600
Czerwono różowa po 1 – 2 minut	100
Jasnoróżowa po 2 – 3 minut	5

W celu analizy zawartości cukru odmierzyć do zlewki 50cm<sup>3</sup> wody analizowanej i 1cm<sup>3</sup> 1M kwasu solnego przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać przez 25min w łaźni wodnej. Po ostudzeniu badaną wodą przepłukać kilkakrotnie próbówkę, następnie na zwilżoną ściankę próbówki dodać 2 – 4 krople 5% alkoholowego roztworu naftolu oraz 1cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Po zamieszaniu obserwować zabarwienie i odczytać przybliżoną zawartość cukrów wg Tabeli 17. Jeśli woda zabarwi się na kolor fioletowy, to taka woda nie nadaje się do zapraw cementowych.

Obecność jonów Zn<sup>2+</sup>, analiza jakościowa reakcja barwna w rozdziale 1 (reakcja 28). Natomiast stężenie jonów Zn<sup>2+</sup> można wyznaczyć metodą kompleksometryczną w środowisku buforu amoniakalnego pH = 10 i w obecności wskaźnika czerni eriochromowej T.<sup>20</sup>

<sup>20</sup> Wskaźnik T otrzymany przez roztarcie (100mg erioT z 20g NaCl cz.d.a.).

W tym celu odmierzyć  $V_o = 25\text{cm}^3$  wody analizowanej, rozcieńczyć wodą destylowaną do  $V_f = 100\text{cm}^3$  i dodać  $2\text{cm}^3$ , buforu o  $\text{pH}=10$ , szczyptę czerni i przeprowadzić miareczkowanie roztworem  $0,1\text{M}$  EDTA do zmiany zabarwienia z fioletowego na niebieski. Masę cynku oblicza się ze wzoru:

$$m = 0,06357 C V_k W$$

gdzie:

$V_k$  – objętość [ $\text{cm}^3$ ] dodanego EDTA do momentu uzyskania punktu końcowego (k) miareczkowania.

C – stężenie EDTA

$$W = V_f / V_o ;$$

### Oznaczenie przeprowadza się w próbce o obj. $10\text{cm}^3$ :

Do próbki wlać  $5\text{cm}^3$  badanej wody dodać  $2,5\text{cm}^3$  10% roztworu HCl oraz  $2,5\text{cm}^3$  10% roztworu  $\text{BaCl}_2$ . W chwili dodawania uruchomić sekundomierz. Zawartość jonów siarczanowych określa się w zależności od szybkości wytrącanego osadu siarczanu barowego wg Tabeli 19<sup>21</sup>

Tabela 20. Zawartość jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  w zależności od czasu pojawienia się zmętnienia.

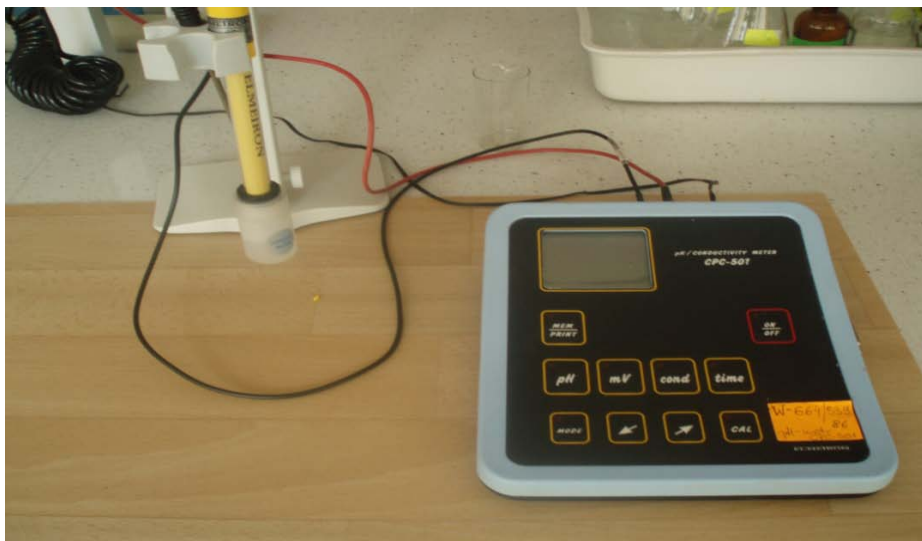
Zawartość jonów $\text{SO}_4^{2-}$ w [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	Mętnienie – wytrącanie się osadu po upływie czasu w sekundach [s]
Powyżej 600	0 s obfity osad
600	0 s zmętnienie
100	5
50	20
25	60
10	300

### Przewodność elektrolitu

Pomiar przewodności właściwej roztworu zmierzyć metodą konduktometryczną za pomocą konduktometru zgodnie z instrukcją prowadzącego ćwiczenia. Pomiaru przewodności dokonuje się przez przyłożenie do elektrod niewielkiego napięcia sinusoidalnego i wyznaczenie natężenia prądu płynącego przez roztwór. Natężenie to po wzmocnieniu, detekcji i kompensacji jest przekształcane w sygnał napięciowy proporcjonalny do mierzonej przewodności. Wielkość napięcia odczytuje się z miernika wyskalowanego w jednostkach przewodności [ $\mu\text{S}$ ] (mikrosimensy).

Przewodność powyżej  $2500\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  wskazuje na zbyt dużą zawartość jonów w wodzie, taka woda nie spełnia kryterium wody pitnej.

<sup>21</sup> Obecność jonów siarczanowych  $\text{SO}_4^{2-}$  zgodnie z normą PN-EN 1008 2004



Fot. 5 . Stanowisko konduktometryczne przewodności właściwej.

### Oznaczenie zawartości chlorków Cl<sup>-</sup>

Oznaczenie metodą miareczkową za pomocą roztworu AgNO<sub>3</sub> w środowisku słabo zasadowym i obojętnym metodą Mohra (pH = 6.5 do 10). Oznaczenie polega na miareczkowaniu jonów chlorkowych azotanem srebra (AgNO<sub>3</sub>) wobec chromianu potasowego K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, jako wskaźnika. W tym środowisku azotan srebra strąca najpierw biały osad chlorku srebrowego (jako AgCl) i po całkowitym wytrąceniu jonów chlorkowych dalsze dodawanie azotanu srebrowego powoduje powstawanie czerwono-brunatnego osadu Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Zmiana zabarwienia roztworu wskutek powstania chromianu srebrowego świadczy o miareczkowaniu jonów chlorkowych.

### Sposób wykonania analizy ilościowej jonów Cl<sup>-</sup>.

Do kolby stożkowej pojemności 250 – 300cm<sup>3</sup> odmierzyć 100cm<sup>3</sup> wody dodać 1cm<sup>3</sup> roztworu K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> i miareczkować mianowanym roztworem AgNO<sub>3</sub> do zmiany zabarwienia na żółto-brunatnawe.

Od ilości zużytego roztworu AgNO<sub>3</sub> należy odjąć poprawkę 0,3cm<sup>3</sup> na wytworzenie Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> w objętości 100cm<sup>3</sup> wody destylowanej.

### Obliczanie wyników:

Zawartość jonów chlorkowych w wodzie obliczyć według wzoru:

$$x = (a - 0,3) 1000 / V \text{ [mg/dcm}^3 \text{ Cl]}$$

gdzie:

a – ilość mianowanego roztworu  $\text{AgNO}_3$  [ $\text{cm}^3$ ];

V – objętość próbki wody do oznaczenia, [ $\text{cm}^3$ ];

0,3 – ilość mianowanego roztworu  $\text{AgNO}_3$  zużyta na wytworzenie  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  w objętości  $100\text{cm}^3$  wody destylowanej, [ $\text{cm}^3$ ].

W przypadku środowiska kwaśnego oznaczanie jonów chlorkowych można przeprowadzić metodą kompleksometrycznego miareczkowania mianowanym roztworem azotanu rtęciowego wobec dwufenylokarbozydu, jako wskaźnika na jony rtęciowe. Po utworzeniu trwałego kompleksu  $\text{HgCl}_2$  nadmiar dodanych jonów rtęciowych reaguje z dwufenylokarbozydem, dając fioletowo niebieskie zabarwienie.<sup>22</sup>

Odmierzyć  $\frac{1}{2}$  próbki badanej wody dodać kilka kropel stężonego  $\text{HCl}$  otwór próbki przykryć bibułą nasyconą roztworem octanu ołowiowego  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , lekko podgrzać. Zaczernienie bibuły wskazuje na obecność siarkowodoru<sup>23</sup> o stężeniu powyżej  $20 \text{ mg/dm}^3$ .

**Tabela 21. Tabela pomiarów i wyników oceny przydatności (parametrów) wody do betonów i zapraw**

Badana cecha	Wynik badania	Ocena
zapach		
odczyn / (pH)		
zawiesiny		
siarczany		
chlorki		
siarkowodór $\text{H}_2\text{S}$		
cukier		
cynk		

<sup>22</sup> Azotan rtęci (II) jest trujący.

<sup>23</sup> Oznaczanie zawartości siarkowodoru  $\text{H}_2\text{S}$  wg Normy: PN-EN 1008 2004

## Ćwiczenie 2.2.

### Elektrolity – pomiar pH i wyznaczenie stałej dysocjacji

#### Instrukcja wykonania ćwiczenia

Włączyć pH-metr przyciskiem „~”. Ostrożnie odkręcić zakrętkę uszczelniającą odprowadzającą nadmiar nasyconego roztworu KCl, w którym przechowujemy elektrodę pomiarową, następnie wyjąć elektrodę z pojemniczka. Opłukać ją wodą destylowaną z tryskawki podstawiając zlewkę. Można zanurzyć ją do naczynka z roztworem buforowym i sprawdzić czy wyświetlacz wskazuje właściwe pH. Ewentualną różnicę skorygować potencjometrem *bufor* z dokładnością 0,05 jednostki. Pomiar wykonujemy z czujnikiem temperatury.

Zmierzyć pH wody wodociągowej wlewając do naczynka dla każdego pomiaru nową jej porcję. Pomiar zakończyć gdy wyniki trzech kolejnych próbek różnią się nie więcej niż 0,05 jednostki. Czas pomiaru każdej próbki ograniczyć do około 0,5 min.

Zmierzyć pH wody destylowanej postępując jak wyżej. Z otrzymanych roztworów kwasu i soli sporządzić roztwory buforowe odmierzając starannie do małych kolbek stożkowych przy pomocy dwóch pipet o pojemności 5 cm<sup>3</sup> (oddzielnej dla kwasu i soli) następujące objętości:

Tabela 22. Sporządzanie roztworów

Kolbka	Roztwór kwasu [cm <sup>3</sup> ]	Roztwór soli [cm <sup>3</sup> ]
I	5	20
II	10	10
III	20	5

Roztwory starannie wymieszać. Wlać niewielką porcję cieczy do naczynka pomiarowego i przez zanurzenie przepłukać w niej elektrodę. Wylać zużyty roztwór, wlać do naczynka jego nową porcję i zmierzyć pH. Obliczyć stałą dysocjacji oddzielnie dla każdego roztworu posługując się wzorem:

$$K_k = [H^+] \frac{[A^-]}{[HA]}$$

gdzie:

[A<sup>-</sup>] - stężenie soli,

[HA] - stężenie kwasu.

Z otrzymanych wyników obliczyć średnią arytmetyczną i wpisać ją do tabelki sprawozdania.

Przykład obliczenia:

W kolbce I zmieszano jedną porcję kwasu i cztery porcje jego soli.

Stosunek stężenia soli do kwasu wynosi:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{4}{1} = 4$$

Z pomiaru pH tej mieszaniny otrzymano  $\text{pH} = 5,6$

Z definicji  $\text{pH} = -\log[H^+]$

Podstawia się w miejsce pH dane z pomiaru:

$$-\log[H^+] = 5,6;$$

$$\log[H^+] = -5,6 = \bar{6},4 \text{ i oblicza się } [H^+].$$

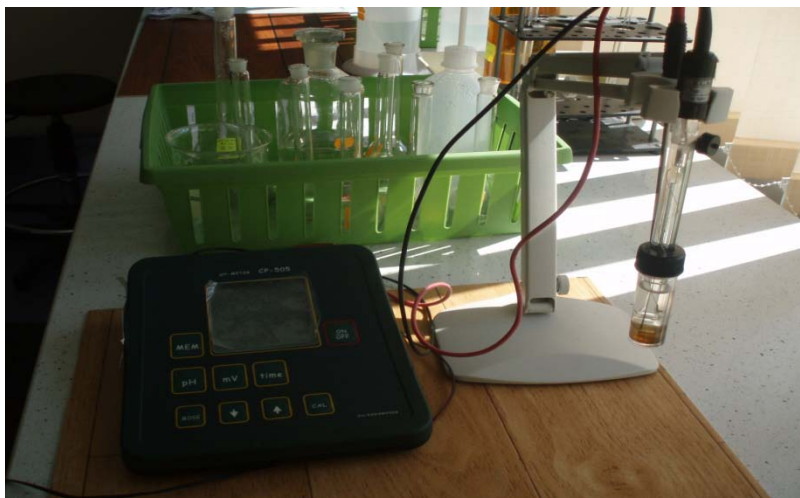
Obliczając liczbę logarytmowaną przy pomocy tablic należy posługiwać się wartością  $\bar{6},4$  a przy pomocy kalkulatora posiadającego funkcję  $10^x$  wartość  $-5,6$ . Przy wartości  $\text{pH} = 5,6$  - stężenie jonów wodorowych w kolbce I  $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-6}$  stąd  $K_I = 4 \cdot 2,5 \cdot 10^{-6}$

Podobnie oblicza się wartości  $K_{II}$  i  $K_{III}$  dla roztworów z kolby II i III. Średnią wartość oblicza się ze wzoru:

$$K_{\text{sr}} = \frac{K_I + K_{II} + K_{III}}{3}$$

Zakończenie pomiaru:

1. Wyjąć elektrodę i czujnik temperatury z naczynia pomiarowego
2. Wypłukać elektrodę wodą destylowaną za pomocą tryskawki i osuszyć
3. Delikatnie nałożyć naczynie ochronne z roztworem KCl w którym przechowujemy elektrodę i dokręcić nakrętkę
4. Wyłączyć przyrząd przyciskiem off.



Fot. 6 Stanowisko pomiarowe pH.

Tabela 23. Pomiar pH wody wodociągowej i destylowanej

Pomiar pH wody wodociągowej i destylowanej		
Lp.	Woda wodociągowa	Woda destylowana
Pomiar 1		
Pomiar 2		
Pomiar 3		

Tabela 24. Wyznaczenie stałej dysocjacji

Wyznaczenie stałej dysocjacji			
	Roztwór I	Roztwór II	Roztwór III
$C_{\text{sol}}/C_{\text{kwasu}}$			
pH			
$\log[H^+]$			
$[H^+]$			
K			
$K_{\text{sr}}$			



### 3. Woda – odsalanie

#### Wprowadzenie

Usuwanie z wody rozpuszczonych w niej soli nazywa się demineralizacją albo odsalaniem wody. Przykładem wody zdemineralizowanej jest woda destylowana.

Oczyszczanie to przywracanie wodzie (ściekom, wodom opadowym) takiej jakości, aby mogła być zwrócona środowisku bez pogorszenia jakości tego środowiska.<sup>24</sup> Oczyszczanie możemy przeprowadzić poprzez jonitową demineralizację wody (wymianę jonową).

Uzdatnianie to przywracanie wodzie walorów pozwalających na jej spożycie, bądź użytkowanie. Podstawowym celem uzdatniania wód jest usunięcie z niej organizmów chorobotwórczych oraz nadanie wodzie odpowiednich walorów smakowych.

Przez odnowę wody należy rozumieć zespół procesów i metod oczyszczania ścieków w takim stopniu, że mogą być one ponownie użyte, jako wody do picia i potrzeb gospodarczych albo nadają im cechy wód naturalnych. Stosowane są następujące procesy jednostkowe: adsorpcja, destylacja, procesy membranowe, filtracja, mikrofiltracja i ultrafiltracja elektrodializa, odwrócona osmoza, wymiana jonowa.

Jako sorbentów używa się najczęściej popiołów lotnych, torfu, węgla, koksu i rudy darniowej, węgla aktywnego, żelu krzemionkowego, sorbentów syntetycznych. Rodzaje zanieczyszczeń usuwane w procesie adsorpcji: rozpuszczalniki aromatyczne, chlorowane związki aromatyczne i niearomatyczne oraz fenol, chlorofenole, pestycydy, węglowodory o dużej masie cząsteczkowej.

Do utleniania chemicznego stosuje się głównie chlor, wapno chlorowane, podchloryny i dwutlenek chloru, nadmanganian potasu, woda utleniona oraz ozon.

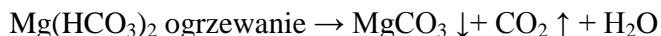
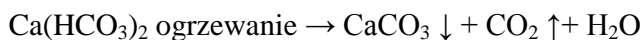
**Twardość wody** – cecha wody, będąca funkcją stężenia soli wapnia, magnezu, żelaza i innych metali, które są zdolne do tworzenia soli na wyższym niż pierwszym stopniu utleniania.

---

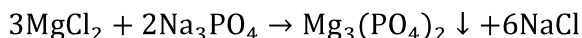
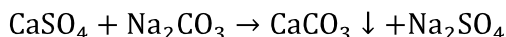
<sup>24</sup> <http://pl.wikipedia.org/wiki/Woda>

Przede wszystkim spowodowana solami wodorowęglanów, siarczanów i chlorków. Twardość wody dzieli się na nietrwałą i trwałą. Ogólna twardość wody jest sumą twardości węglanowej i trwałej.

Twardość nietrwała (przemijająca) jest generowana przez sole kwaśne kwasu węglowego – wodorowęglany, ze względu na rozkład podczas ogrzewania wody i uwolnieniu CO<sub>2</sub>



Twardość trwała jest generowana przez sole innych kwasów, głównie chlorki, ale też siarczany, azotany, krzemiany i inne. Nie daje się usunąć podczas ogrzewania i jest uzależniona od obecności np. siarczanu wapnia. Można ją usunąć przez dodanie do wody węglanu sodowego, czy fosforanu (V) trisodu – Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Fosforanów używa się do usuwania twardości szczytkowej, pozostałej po innych metodach ze względu na ich duże koszty.



Twardość wody zmniejsza się znacznie przez dodatek polifosforanów sodu, głównie Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(Calgon). Jony polifosforanowe tworzą z jonami wapnia i magnezu kompleksy nie ulegające wytrąceniu na włóknach tkanin po dodaniu mydła.

Do ilościowego oznaczania twardości zgodnie z polskimi normami powinno się stosować tzw. *stopnie milivalowe* [mval dcm<sup>-3</sup>] oraz używane są tzw. *stopnie niemieckie* [°n ] wody.<sup>25</sup> Typowa twardość wody użytkowej (wodociągowej) wynosi ok. 10°n stopni niemieckich:

- woda poniżej 3°n stopni niemieckich jest uważana za miękką,
- woda powyżej 30°n stopni niemieckich jest uważana za twardą.

#### Skale twardości wody

- w milivalach/dm<sup>3</sup> na liter (mval/ dm<sup>3</sup>) odpowiada:  
1mval = 1miligramórnoważnik (0,5milimoli) jonów Ca<sup>2+</sup>;  
1mval = 50mg CaCO<sub>3</sub> w 1 dm<sup>3</sup> wody; 1 milival = 28 mg CaO w 1 dm<sup>3</sup> wody;  
1milival/ dm<sup>3</sup> CaO = 2,8 (°n) stopni niemieckich
- w stopniach niemieckich (°n) odpowiada:  
1°n = 10,00mg CaO w 1 dm<sup>3</sup> wody;  
1°n = 17,86mg CaCO<sub>3</sub> w 1 dm<sup>3</sup> wody
- w stopniach francuskich (°f)odpowiada:  
1 °f = 10,00mg CaCO<sub>3</sub> w 1 dm<sup>3</sup> wody

<sup>25</sup> Val- to ilość substancji, która w danej reakcji chemicznej wymienia 1mol elektronów.

Twardą wodę powodują zwykle trudno rozpuszczalne związki wapnia, magnezu i żelaza i są odpowiedzialne za tworzący się kamień kotłowy, jego rodzaj zależy od wody zasilającej i warunków eksploatacyjnych urządzeń grzewczych. Rozróżnia się trzy podstawowe typy kamieni kotłowych:

- kamień węglanowy, zawierający głównie  $\text{CaCO}_3$
- kamień gipsowy, zawierający ok. 50%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- kamień krzemianowy o zawartości ok. 25% kwasu krzemowego ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ).

Szczególnie niebezpieczna jest obecność soli magnezu(II) w wodzie do zasilania kotłów. Oprócz wytrącania się kamienia może zachodzić (groźna z punktu widzenia korozji) reakcja hydrolizy termicznej, z wytworzeniem mocnego kwasu, zgodnie z reakcją:

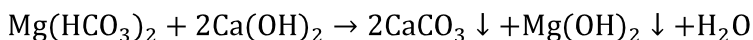
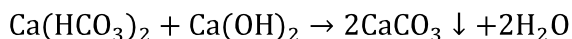


### **Chemiczne metody usuwania twardości wody**

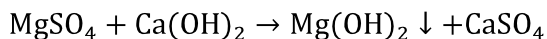
Metoda termiczna polega na podgrzewaniu wody, przez co naruszona zostaje równowaga węglanowa.



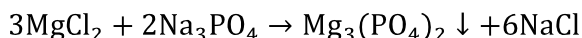
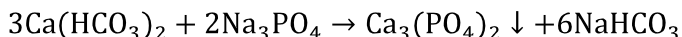
Metody strąceniowe polegają na dodaniu do wody odpowiednich substancji chemicznych wodorotlenek wapniowy (wapno, mleko wapienne), węglan sodu (soda amoniakalna), wodorotlenek sodowy (soda kaustyczna) i fosforany. Przykładowe reakcje strąceniowe z mlekiem wapiennym i fosforanem(V) trisodu. Dekarbonizacja mlekiem wapiennym (wodna zawiesina  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ).



Mlekiem wapiennym można też usunąć twardość magnezową stałą:

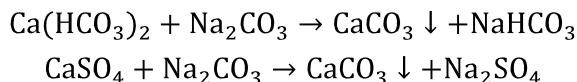


Zmiękczenie wody fosforanami (np. fosforan(V) trisodu), polega na strącaniu trudno rozpuszczalnych fosforanów wapnia i magnezu, dzięki czemu pozostaje w wodzie bardzo mała twardość tzw. szczytkowa.



$\text{Na}_3\text{PO}_4$  zapobiega też powstawaniu bardzo twardego kamienia krzemianowego. Do zmiękczenia wody (proszki do prania) stosowany jest

także polifosforan sodu ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub>, który wiąże jon  $\text{Ca}^{2+}$  tworząc związki kompleksowe. Zmiękczenie sodą (węglan sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Metodą tą można usunąć twardość węglanową jak i stałą;

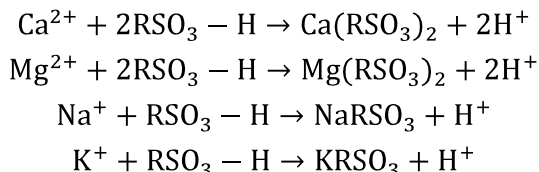


### **Demineralizacja wody**

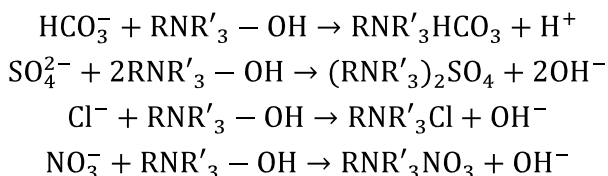
Proces demineralizacji polega na usuwaniu kationów i anionów soli rozpuszczonych w wodzie – można to realizować za pomocą: destylacji, wymiany jonowej lub odwróconej osmozy.

Najbardziej rozpowszechnionym i znanym sposobem demineralizacji wody jest metoda wymiany jonowej. Polega na kontaktowaniu wody zawierającej rozpuszczone sole z masami polimerowymi posiadającymi zdolność nietrwałego przyłączenia i wymiany kationów lub anionów. Maksymalna demineralizacja osiągnięta jest na silnie kwaśnych i silnie alkalicznych żywicach jonitowych, które oddają odpowiednio kation  $\text{H}^+$  za kation metalu i anion  $\text{OH}^-$  za anion reszty kwasowej.

Żywica kationitowa usuwa z wody wszystkie kationy, zastępując je kationem wodorowym:



Żywica anionitowa, wymienia zawarte w wodzie aniony na jon wodorotlenowy:



Zawarte w solach kationy i aniony osadzają się na żywicach jonitowych, a wydzielające się jony wodorowe i wodorotlenowe tworzą cząsteczkę czystej chemicznie wody  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

Po wyczerpaniu zdolności wymiennej żywic jonitowych, poddaje się je procesowi regeneracji. Żywice kationitowe regeneruje się kwasem takim jak na przykład  $\text{HCl}$  lub  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a żywice anionitowe przy pomocy ługu sodowego ( $\text{NaOH}$ ),  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### Ćwiczenie 3.1

#### Oznaczanie twardości wody oraz jej demineralizacja metodą wymiany jonowej

##### Instrukcja wykonania ćwiczenia

Pracę na stanowisku należy rozpocząć od przemywania wodą destylowaną kolumn ze złożem kationitu i anionitu, aby usunąć ewentualne pozostałości roztworów regeneracyjnych.. W tym celu wlewamy na obie kolumny po ok. 100cm<sup>3</sup> wody destylowanej aż do uzyskania w końcowej partii wycieku odczynu obojętnego. W przeciwnym przypadku przemywanie prowadzić w dalszym ciągu.

W tym samym czasie należy jednocześnie kontynuować jakościową część zadania sprawdzenie pH wody badanej, sprawdzenie obecności jonów Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oraz analityczną część, to jest wykonanie analizy oznaczania twardości wody metodą kompleksometryczną.



Fot.6 Stanowisko przedstawia dwie kolumny: wypełnioną żywicą jonowymienną stanowiącą kationit z grupą funkcyjną RSO<sub>3</sub>H (po lewej) i anionit z masą żywiczną z grupą funkcyjną RNR'<sub>3</sub>OH (po prawej); R - oznacza strukturalną jednostkę jonitu, R' - np. CH<sub>3</sub>

Po przepłukaniu kolumn natychmiast wlewamy na kolumnę z kationitem porcjami wodę badaną w celu pozbawienia kationów wapnia Ca<sup>2+</sup> zgodnie

z opisem (zadanie 4. demineralizacja wody). Zebrany wyciek z kationitu wlewamy na kolumnę z anionitem.

**Zadanie 1.** Sprawdzenie odczynu wody do badania i wycieku z kolumn po płukaniu. Pomiar pH wykonujemy zanurzając w próbce wody papierek wskaźnikowy na okres 1 sekundy i porównujemy w krótkim czasie ze skalą barw.

**Zadanie 2.** Sprawdzenie wody badanej na obecność jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Wykonujemy próby jakościowe – w tym celu do 2 probówek wlewamy po ok. 1cm wody do analizy i dodajemy odczynnika zgodnie z reakcją 56 i 57.

W jednej probówce badamy obecność jonów wapniowych a w drugiej obecność chlorków.

Obecność jonów  $\text{Ca}^{2+}$  sprawdza się przez dodanie do wody szczawianu amonowego. Jony szczawianowe tworzą z jonami wapnia trudno rozpuszczalny osad szczawianu wapnia zgodnie z reakcją:



Obecność jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  sprawdzamy przez dodanie do wody roztworu chlorku barowego. Jony siarczanowe reagują z barowymi tworząc trudno rozpuszczalny osad siarczanu barowego zgodnie z reakcją:



Praktycznie sprawdzanie obecności jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  przeprowadza się następująco:

- napełnia się probówki do około 2/3 objętości badaną wodą i dodaje po ok. 5 kropli odczynnika.
- po ok. 3 min można zaobserwować zmętnienie próbki wody, co potwierdza obecność tych jonów.

**Zadanie3.** Oznaczenie twardości ogólnej wody metodą kompleksometryczną. Do trzech kolb stożkowych odmierzyć pipetą jednomiarową po  $25\text{cm}^3$  badanej wody i rozcieńczyć próbki wodą destylowaną do objętości ok.  $50\text{cm}^3$ .

Do próbek dodać: po  $10\text{cm}^3$  buforu amonowego o  $\text{pH} = 10$  ( odmierzamy go cylindrem miarowym) i niewielką ilość (na koniec bagietki) wskaźnika metaloftaleiny.

Po dokładnym wymieszaniu miareczkować kolejne próbki mianowanym roztworem wersenianu sodowego (0,01M EDTA) do pierwszej zmiany barwy z fioletowej na niebieską (barwa niebieska jasna lub ciemna jest

uwarunkowana ilością dodanego wskaźnika). Z ilości zużytego wersenianu obliczyć ogólną twardość wody (w  $\text{mval dm}^{-3}$ ) wg wzoru:

$$T_w = \frac{a \cdot v_1 \cdot 2000}{v}$$

a – stężenie wersenianu sodowego [M]

$v_1$  – objętość wersenianu sodowego zużytego na zmiareczkowanie próbki wody [ $\text{cm}^3$ ]

v – objętość próby wody badanej użytej do zmiareczkowania [ $\text{cm}^3$ ]

#### **Zadanie 4.** Demineralizacja wody w procesie wymiany jonowej<sup>26</sup>

Do przygotowanej kolumny ze złożem kationitowym dodajemy porcjami wodę przeznaczoną do demineralizacji. Szybkość przepływu regulujemy, na ok.10 kropli na sekundę. Pierwsze porcje wycieku z kolumny ok.  $200 \text{ cm}^3$  (odrzucamy- należy wylać), a następne zbierać do zlewki w celu przepuszczenia tej wody przez kolumnę z anionitem.

Zmierzyć pH w wycieku z kationitu (zgodnie z zadaniem 2) i przeprowadzić reakcję na obecność jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  (zgodnie z zadaniem 3).

Następnie wyciek z kationitu wlewać porcjami do kolumny z anionitem. Pierwsze porcje wycieku z anionitu ok.  $200 \text{ cm}^3$  – także trzeba odrzucić (wylać), a następne zbierać do zlewki.

Zmierzyć pH w wycieku z anionitu (zgodnie z zadaniem 2), sprawdzić obecność jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  (zgodnie z zadaniem 3) oraz oznaczyć (w dwóch próbkach) twardość ogólną wycieku z anionitu (zgodnie z zadaniem 3).

Uzyskane wyniki analizy wody wpisać do tabeli sprawozdania zaznaczyć znakiem "+"obecność lub "-" brak obecności jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  w wycieku z kationitu i anionitu i przedstawić do akceptacji prowadzącemu ćwiczenia.

---

<sup>26</sup> Do kolumny wypełnionej anionitem nie wolno wlewać wody przeznaczonej do demineralizacji. Najpierw badaną wodę wlewamy na kationit.

**Tabela 25. Tabela pomiarów i wyników oznaczanie twardości wody i jej usuwanie metodą jonowymienną**

Rodzaj zadania	Woda twarda otrzymana do analizy	Woda z kationity wyciek	Woda z anionitu wyciek
<b>Wyniki oznaczeń jakościowych</b>			
pH			
Obecność jonów $\text{Ca}^{+2}$			
Obecność jonów $\text{SO}_4^{2-}$			
<b>Analiza ilościowa-oznaczanie twardości ogólnej</b>			
Objętość roztworu EDTA zużyta do miareczkowania wody	$V_1=$	Nie oznaczać wycieku po kationicie	$V_1=$
	$V_2=$		$V_2=$
	$V_3=$		
Wartość średnia	$V_{st}=$		
Twardość w $[\text{mval}/\text{dm}^3]$			
Twardość w $[\text{mmol}/\text{dm}^3]$	c		
Twardość w stopniach. $[\text{°}]$			



## 4. Spoiwa cementowe

### Wprowadzenie

Spoiwo jest to ten składnik, który w wyniku przemian fizycznych, chemicznych bądź fizykochemicznych twardnieje łącząc się w monolityczną całość ze składnikiem stałym. Spoiwa dzieli się na mineralne i spoiwa organiczne.

Do spoiw mineralnych zaliczamy spoiwa powietrzne takie jak: wapno palone i gaszone, gips i magnezja, anhydryt i spoiwa hydrauliczne (cement, wapno hydratyzowane, żużel, spoiwa popiołowo-wapienne, popiołowo-gipsowe, spoiwa żużlowo-siarczanowe, żużlowo-alkaliczne).

Do spoiw organicznych zaliczamy spoiwa żywiczne i bitumiczne:

- polikondensacyjne – asfalt;
- poliaddycyjne – bitum;
- polimeryzacyjne – smoła.

Spoiwa powietrzne to takie, które wiążą się tylko w powietrzu. Wykonane z nich betony są wrażliwe na wilgoć i nie są odporne na wodę przy stałym zetknięciu.

Spoiwa hydrauliczne to takie, które mogą wiązać się w powietrzu i pod wodą. Wykonane betony z takich spoiw są odporne na wodę. Woda powoduje wzrost ich wytrzymałości. Dotyczy to wody nieagresywnej. Woda nieagresywna to woda spełniająca normy dotyczące wody zarobowej. Podstawowym spoiwem tej grupy jest cement. Do zwykłych betonów stosuje się wyłącznie cement bez dodatków.

**Cement** – to spoiwo hydrauliczne z drobno zmielonego materiału nieorganicznego, który po zmieszaniu z wodą wiąże i po stwardnieniu pozostaje trwały pod wodą nieagresywną.

Ważniejsze określenia:

- kruszywo – materiał ziarnisty materiał mineralny;
- mieszanka betonowa – mieszanina wszystkich zmieszanych składników;
- beton – mieszanka betonowa od momentu rozpoczęcia twardnienia;
- zaczyn cementowy – mieszanina cementu i wody (kamień cementowy);
- urabialność – zespół cech określających właściwości mieszanki betonowej, zdolność zachowania kształtu po zagęszczeniu;
- konsystencja – stopień płynności mieszanki, charakteryzujący w pewnym stopniu urabialność;

- frakcja kruszywa – zespół ziaren o wymiarach zawartych pomiędzy normowo ograniczającymi wielkościami ich średnic.

Cement jest popularnym surowcem do produkcji zapraw i materiałów konstrukcyjnych w budownictwie. Nic więc dziwnego, że produkowany jest w większości krajów w ogromnych ilościach z powszechnie dostępnych surowców.

Podstawowymi surowcami stosowanymi do produkcji cementu są zwykle wapienie ( $\text{CaCO}_3$ ) i gliny lub margle – otrzymywany na drodze przeróbki termicznej (otrzymywanie klinkieru -półprodukt). Otrzymany klinkier miele się z dodatkiem od 1 – 3% gipsu (opóźnia wiązanie) dając cement.

Dobrej jakości cement portlandzki musi mieć odpowiednie właściwości rzutujące potem na określone parametry fizyko-mechaniczne gotowego wyrobu. Dlatego niezwykle ważne jest prawidłowe zestawienie składu surowców, ich ujednorodnienie i prawidłowy proces wytwarzania klinkieru.

Za prawidłowo zestawiony pod względem składu surowiec do produkcji cementu portlandzkiego uważa się mieszaninę zawierającą składniki podane w tabeli 25

**Tabela 26. Procentowy skład chemiczny składników w typowym wsadzie do wytwarzania klinkieru**

<b>SKŁAD CHEMICZNY w przeliczeniu na</b>	<b>Oznaczenie SKRÓTOWE SKŁADU</b>	<b>ZAWARTOŚĆ [%]</b>
$\text{SiO}_2$	S	21 – 25
$\text{CaO}$	C	62 – 67
$\text{Al}_2\text{O}_3$	A	3,5 – 6,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	F	1 – 6
$\text{MgO}$	M	1,0 – 1,7
$\text{SO}_3$	Š	1,0 – 1,8

Składniki te nie występują wolne, ale w postaci związanej w wapieniu, glinie, marglach.

Należy podkreślić, że skład chemiczny surowców a szczególnie składnika ilastego (gliny) bywa zróżnicowany i często trzeba go korygować przez wprowadzenie do naturalnych surowców materiału dodatkowego, którego zadaniem jest wzbogacenie mieszanki w odpowiedni tlenek. Sumaryczny skład tlenkowy mieszanki surowcowej nie wystarcza do prawidłowej jej oceny. Dlatego też dopiero obliczenie wzajemnych stosunków ilościowych

poszczególnych tlenków, czyli tzw. *modułów umożliwia wstępną orientację*, dotyczącą przydatności mieszanki do produkcji klinkieru.

W praktyce przygotowanie wsadu do pieca cementowego w celu jego produkcji jest korygowane wg następujących modułów:

**1. Moduł hydrauliczny** – jest to stosunek procentowej zawartości CaO do sumy procentowych zawartości SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$MH = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Wartość modułu hydraulicznego cementów portlandzkich zawarta jest w granicach 1,9 – 2,2.

**2. Moduł krzemianowy** wyraża stosunek procentowej zawartości krzemionki SiO<sup>+</sup> do sumy procentowych zawartości tlenku glinu i żelaza. Informuje o stosunku ilościowym w klinkierze krzemianów wapniowych do łatwiej topliwych (a więc powodujących spiekanie) glinianów i glinianożelazianów.

$$MK = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Większość produkowanych obecnie cementów portlandzkich ma wartości modułu krzemianowego w granicach 2,2 – 2,7. Mieszanki surowcowe o module krzemianowym powyżej 2,7 są trudno spiekalne i wymagają stosowania wyższej temperatury i dłuższego przebywania w piecu cementowym.

**3. Moduł glinowy** jest to stosunek procentowej zawartości tlenku glinowego do procentowej zawartości tlenku żelazowego

$$MG = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Wartość modułu glinowego waha się zwykle w granicach 1,5 – 2,5. Przy wyższych wartościach MG mieszanki surowcowe są trudno spiekalne. Małe wartości tego modułu świadczą o łatwej spiekalności wsadu surowcowego, co może doprowadzić nawet do zakłóceń w ruchu pieca cementowego. Należy podkreślić, że wartości modułów określonej mieszanki surowcowej są w zasadzie takie same jak w gotowym klinkierze tylko wtedy, gdy do opalania pieca stosuje się paliwo gazowe lub płynne. Przy stosowaniu paliwa stałego (np. pyłu węglowego) następuje zanieczyszczenie klinkieru popiołem

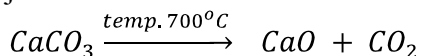
z paliwa, co zawsze należy uwzględnić przy zestawianiu wsadu (dodatek popiołu).

Projektując skład fazowy gotowego klinkieru należy również uwzględnić moduł nasycenia ujmujący ilościowo nie związany tlenek wapniowy CaO i wolną krzemionkę SiO<sub>2</sub>. Pozwala on korygować stechiometryczny skład związków powstających w klinkierze.

Przygotowana odpowiednio mieszanka surowcowa, starannie ujednorodniona przez dokładne zmielenie na sucho lub na mokro, ładowana jest do rurowego pieca obrotowego i tam poddawana procesom rozkładu i spiekania.

Piec o długości 30 – 60m przy metodzie suchej przygotowania wsadu i 80 – 150m przy metodzie mokrej oraz średnicy 2,5 – 3,5 m nachylony jest do poziomu pod kątem 2° – 5° tak, że podczas jego obrotów (0,5 – 2 na minutę) materiał przesuwają się stopniowo od zasypu do wylotu znajdującego się przy niższej położonym końcu. Surowce przesuwają się zwykle z taką szybkością, że cały proces trwa 2 – 3 godziny. Piece cementowe w Polsce opalane są pyłem węglowym przygotowanym z miazgi węgla wysuszonego i zmielonego w specjalnych młynach. Dmuchawa wdmuchuje pył węglowy przez specjalną dyszę u wlotu pieca, gdzie następuje zapłon i spalanie się węgla. Gorące spaliny przemieszczają się wzdłuż pieca i ochładzają się, nagrzewając przesuwający się w przeciwną stronę wsad. Najwyższą temperaturę osiąga się w najniższej części pieca.

Z chwilą wprowadzenia do pieca surowiec dostaje się do strefy suszenia. Strefa ta obejmuje około 24% długości pieca. Temperatura surowca w tej strefie nie przekracza 100°C. Po usunięciu wody materiał w postaci suchych granul przechodzi do strefy podgrzewania, gdzie na przestrzeni obejmującej około 40% długości pieca ulega ogrzaniu do ok. 700°C. W strefie tej odbywa się także rozkład materiałów ilastych (500°C – 600°C) przebiegający z wydzielaniem wody związanej chemicznie. Temperatura około 700°C powoduje endotermiczny rozkład węglanu wapniowego z jednoczesnym powstawaniem związków tlenku wapnia z powstałymi przy rozpadzie gliny tlenkami kwasowymi. Procesy te rozpoczynają się z chwilą wejścia materiału do strefy rozkładu węglanów obejmującej 28 – 30 % długości pieca i zwanej często strefą kalcynacji.



Wydzielający się dwutlenek węgla dołącza do gazów spalinowych. W środkowej części tej strefy zawartość wolnego CaO osiąga maksimum

i następnie maleje, choć przy końcu strefy jeszcze pewna jego ilość pozostaje. Koniec strefy kalcynacji przypada na temperaturę materiału nieco ponad 1200°C, w której zaczyna pojawiać się faza ciekła. Od tego momentu zaczyna się faza spiekania. Pojawienie się fazy ciekłej powoduje szybką reakcję pozostałego CaO i szybkie ukształtowanie się ostatecznego składu fazowego klinkieru. Strefa spiekania jest krótka i obejmuje zaledwie 9 – 10% długości pieca a temperatura najpierw wzrasta z 1250° do 1750°C a następnie maleje do 1200°C. Ze strefy spiekania klinkier o temperaturze 1000 – 1400°C przechodzi do urządzeń chłodzących.

Pod względem składu można w gotowym produkcie wychodzącym z pieca cementowego rozróżnić właściwie cztery fazy mineralogiczne. Są to alit, belit, glinian trójwapniowy i glinianożelazian czterowapniowy, czyli brownmilleryt.

**Tabela27. Nazwy i skład poszczególnych faz klinkierowych**

Nazwa	Skład chemiczny	Skrót składu chemicznego
Alit	3 CaO · SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S
Belit	2 CaO · SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S
Brownmilleryt	4 CaO; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF
Glinian trójwapniowy	3 CaO; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A

W celu uzyskania pełnego obrazu fazowego należy zwrócić uwagę na fazy dodatkowe, które mogą wystąpić w klinkierze ze względu na zanieczyszczenia surowców lub nieprawidłowy cykl produkcyjny. Może pojawić się wolny CaO, wskutek zbyt niskiej temperatury, zbyt krótkiego czasu spiekania lub nieprawidłowego zestawienia mieszanki. Obecność postaci wolnego CaO w cemencie jest bardzo szkodliwa, gdyż wyprażony do wysokich temperatur tlenek wapniowy jest mało aktywny i reaguje z wodą z dużym opóźnieniem, reakcji tej towarzyszy wzrost objętości, który może powodować rozsadzanie i niszczenie stwardniałego wcześniej zaczynu cementowego.

Zanieczyszczenie surowców magnezylem lub dolomitem powoduje pojawienie się w cemencie peryklazu MgO, działanie którego jest podobne jak CaO, i występuje jeszcze później. Aby temu zapobiegać otrzymany w procesie spiekania klinkier jest zsypywany na hałdy i tam dojrzewa przez

okres około dwóch tygodni. Proces dojrzewania polega głównie na kontakcie klinkieru z wilgocią atmosferyczną i wytworzeniu się wodorotlenku wapniowego z nieprzereagowanego CaO oraz dokończeniu procesów tworzenia się minerałów cementowych (niektórych procesów rekrytalizacji fazy szklistej).

Następnie klinkier poddawany jest starannemu zmieleniu. Podczas mielenia wprowadza się regulator szybkości wiązania (naturalny gips w ilościach 1 – 3%) oraz znaczne nieraz ilości materiałów o ukrytych właściwościach hydraulicznych (między innymi żużel wielkopiecowy otrzymywany w produkcji surówki żelaza). W Polsce często stosuje się nawet duże ilości żużla produkując tzw. *cementy hutnicze*.

Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna zaproponowała klasyfikację cementów hutniczych i podział na trzy odmiany różniące się między sobą stosunkami wagowymi żużla i klinkieru:

- cement hutniczy 35 – zawiera klinkier z dodatkiem 35 % żużla
- cement hutniczy 35/80 – zawiera klinkier z dodatkiem 35 – 80 % żużla
- cement hutniczy 85 – zawiera klinkier z dodatkiem 85 % żużla

Otrzymany w procesie mielenia cement portlandzki pakowany jest w potrójne worki papierowe lub przechowywany w specjalnych silosach.

Cement po zarobieniu wodą wykazuje właściwości wiążące. Procesy wiązania cementu są bardzo złożone i zależne od jego składu oraz zawartości wody w zaprawie.

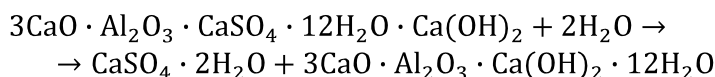
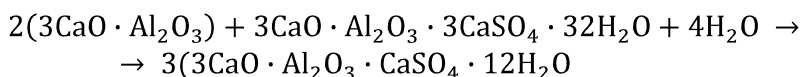
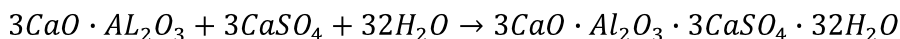
Mechanizm wiązania faz krzemianowych można przedstawić, jako procesy hydratacyjno-hydrolityczne, a więc reakcje tworzenia się hydroksykrzemianów z jednoczesnym wydzieleniem wolnej zasady wapniowej. Stechiometryczne modele hydratacji alitu i belitu wskazują na jakościową identyczność powstających produktów. Różna jest jednak ilość Ca(OH)<sub>2</sub> wydzielanego przez każdy z tych krzemianów w reakcji z wodą. Procesy te można przedstawić następującymi równaniami:



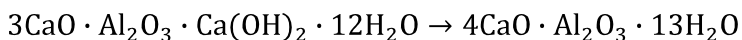
Hydratacja alitu prowadzi do wydzielenia trzykrotnie większej ilości (w molach) wodorotlenku wapniowego. W masie produktów hydratacji alitu zawarte jest około 39% wodorotlenku wapniowego, podczas gdy uwodnienie belitu daje produkty zawierające niecałe 18% Ca(OH)<sub>2</sub>. Każdy kilogram alitu daje po przereagowaniu z wodą 0,49 kg wodorotlenku wapniowego, a z 1kg belitu tylko około 0,21kg Ca(OH)<sub>2</sub>. Jeżeli faktem jest, że wodorotlenek

wapniowy nie wpływa w istotny sposób na właściwości wytrzymałościowe stwardniałych produktów hydratacji i zmniejsza odporność cementu na korozję chemiczną, to można przypuszczać, że materiał wiążący o dużej zawartości belitu może być pod pewnym względem bardziej ekonomiczny i odpowiedniejszy od cementu alitowego. Jednakże niezadowolająca jest szybkość wiązania wody przez belit, gdyż jest ona około sto razy wolniejsza niż w przypadku alitu. Ten fakt ogranicza zdecydowanie zastosowanie cementu belitowego.

Opisane reakcje hydratacji krzemianowych faz cementu są tylko modelowe. W praktyce skład powstałych hydratów jest bardziej złożony, zależy od zanieczyszczenia obydwu faz i ilości wody zarobowej. Procesy hydratacyjne faz glinianowych i glinianożelazianowych są jeszcze bardziej skomplikowane, szczególnie w obecności dihydratu siarczanu wapnia (gipsu) dodawanego do cementu. Między innymi zachodzą następujące reakcje:

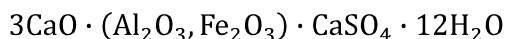
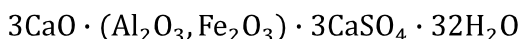


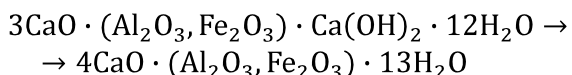
Ostateczny produkt hydratacji można przedstawić również wzorem:



Obecność gipsu wpływa hamująco na szybkość wiązania cementu. Cement pozbawiony gipsu wykazałby tak szybkie wiązanie, że użytkownikowi zabrakłoby czasu na przygotowanie mieszanki betonowej, jej transport i ułożenie w formach lub deskowaniach.

Fazy klinkierowe zawierające żelazo nie zmieniają zasadniczego schematu hydratacji. Znajdująca się w cemencie faza ferrytowa jest jednak przyczyną tego, że w produktach hydratacji jon glinowy może być w różnym stopniu zastępowany jonami żelazowymi. W takich przypadkach wzory przejściowych produktów hydratacji jak i produktu końcowego należałoby zapisać następująco:





Obecność w cemencie fazy brownmillerytu powoduje znaczne zmniejszenie szybkości hydratacji faz glinianowych.

Przedstawione procesy uwodnienia cementu odnoszą się do procesów hydratacji przebiegających w temperaturze około 20°C i dotyczą zaczynu cementowego zarobionego małą ilością wody (np. jedna część wody i dwie części cementu), której z czasem ubywa, gdyż wbudowuje się ona w sieć krystaliczną powstających faz stałych. Pod pojęciem *procesu dojrzewania* zaczynu cementowego zamiast wiązania i twardnienia cementu rozumiemy, że dany cement musi być w tym celu zarobiony wodą. Szybkość wiązania i kolejność procesów zależy od składu chemicznego cementu i zastosowanych domieszek. Większe różnice występują w przypadku cementu ekspansywnego i glinowego. Spośród kilku teorii wiązania cementu portlandzkiego najbardziej uzasadnioną przyjmuje się teorię krystaliczno koloidalną. Przyjęcie, że stwardniały zaczyn stanowi niejednorodny układ krystalicznych i żelowych (bezpостaciowych) produktów hydratacji minerałów cementu.

W procesie wiązania i twardnienia można wyróżnić trzy zasadnicze zjawiska:

- rozpuszczanie się niektórych minerałów w wodzie;
- hydroliza, czyli reakcje chemiczne minerału z wodą, które towarzyszą reakcjom rozpadu minerału;
- uwodnienie (hydratacja) chemiczne przyłączanie wody przez minerał.

Proces hydratacji trwać może nawet kilka lat. Niektóre minerały przyjmują formę kryształów, inne są amorficzne (bezpостaciowe). Można jednak ustalić zasadnicze reakcje i produkty.

**I okres** – woda wnika do pewnej głębokości (~1µm) ziarna cementu towarzyszy temu intensywne rozpuszczanie się w wodzie glinianu wapniowego w cemencie gipsie i alkaliach. Pojawiają się jony  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ . Jony  $\text{SO}_4^{2-}$  pochodzące z gipsu z regeneracji z  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i hydratacji  $\text{C}_3\text{A}$ . Powstaje żel krzemianowo-wapienny CSH. Towarzyszy wydzielanie się ciepła, wytrąca się  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  w postaci soli, znaczna część pozostaje w betonie.

**II okres** – następuje po całkowitym nasyceniu wody wapnem, warunek konieczny dla reakcji chemicznych prowadzących do wiązania cementu.

Powstają kryształy uwodnionych siarczanoglinianów wapnia –  $3\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,



$3\text{CaSO}_4, n \text{H}_2\text{O}$ , powstałych w reakcji glinianów i żelazioglinianów z gipsem.<sup>27</sup>

Okres wiązania charakteryzuje się głównie dalszym postępowaniem hydratacji. Umownie – koniec wiązania jest chwili, gdy narastające na ziarenka cementu kryształy etryngitu zaczną łączyć ze sobą poszczególne ziarna cementu, tworząc zaczątek sieci krystalicznej.

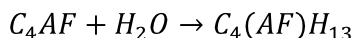
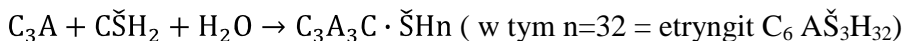
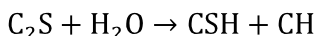
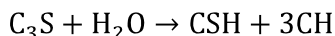
**III okres** – to okres tężenia masy, nabieranie większej wytrzymałości, Następuje przyśpieszenie hydratacji, uwidoczniają się warstwy żelu uwodnionych krzemianów CaSH wapniowych.

Główny przyrost wytrzymałości na ściskanie pochodzi od okresu hydratacji alitu ( $\text{C}_3\text{S}$ ). Duży udział w okresie twardnienia ma wchodząca z opóźnieniem belit.

Należy zwrócić uwagę, że przy hydratacji alitu ( $\text{C}_3\text{S}$ ) powstaje więcej  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  niż w belicie ( $\text{C}_2\text{S}$ ). Około 50%  $\text{C}_3\text{S}$  hydratyzowanego odrywa się od ziarna i przemieszcza w górę w strefę wody lub pustek między ziarnami.

**IV okres** – to proces hydratacji w tym okresie zależy głównie od gatunku cementu i warunków otoczenia. Cementy  $\text{C}_2\text{S}$  kosztem  $\text{C}_3\text{S}$  są w tym okresie aktywne i wykazują większy przyrost wytrzymałości. Środowisko silnie wilgotne sprzyja procesowi tworzenia struktury.

**Zjawiska fizykochemiczne** w czasie twardnienia cementu można przedstawić w formie skrótowej następująco;



Podany schemat dotyczy tylko głównych składników.

Z przedstawionych rozważań wynika jednoznacznie, że w całym procesie technologicznym produkcji cementu konieczna jest systematyczna kontrola analityczna surowców, klinkieru i gotowego cementu. Analizy te sprowadza się zwykle do ilościowego oznaczenia chemicznego  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$  oraz wolnego  $\text{CaO}$  w klinkierze.

---

<sup>27</sup> Ilość Portlandytu zmienia się

- 1. Dwutlenek krzemu** oznacza się zwykle metodą wagową, polegającą na roztworzeniu badanej próbki w kwasie, wydzieleniu nierozpuszczalnego kwasu krzemowego  $\text{SiO}_2$  oraz  $n\text{H}_2\text{O}$ , wyprażeniu go w temperaturze  $1050 - 1100^\circ\text{C}$  do stałej masy i zważeniu otrzymanego  $\text{SiO}_2$ .
- 2. Całkowitą zawartość tlenku wapniowego** oznacza się najczęściej metodą miareczkową kompleksometryczną. Roztworzona w kwasie próbkę sący się w celu oddzielenia wytrąconego kwasu krzemowego, rozcieńcza do znanej objętości, pobiera współmierną część i oznacza jony wapniowe miareczkując wersenianem sodowym (EDTA – sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego) 1:1 w silnie zasadowym środowisku w obecności trójetanoloaminy. Środowisko silnie zasadowe uniemożliwia reakcję EDTA z magnezem, a obecność trójetanoloaminy maskuje skutecznie wpływ żelaza i glinu.
- 3. Zawartości tlenku glinowego** w surowcach i gotowym cemencie można określić różnymi metodami. Najczęściej oznacza się sumaryczną zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  metodą miareczkowania kompleksometrycznego przy pomocy EDTA w środowisku kwaśnym. Następnie oznacza się zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a różnica wyników odpowiada zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- 4. Zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$**  można oznaczyć miareczkowo lub kolorymetrycznie.
- 5. Tlenek magnezowy** zazwyczaj oznacza się w surowcach i cemencie miareczkując przy pomocy EDTA sumę  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , a zawartość  $\text{MgO}$  wylicza z różnicy po oznaczeniu ilości  $\text{CaO}$ .
- 6. Wolny, niezwiązany  $\text{CaO}$**  w klinkierze oznacza się metodą miareczkowania alkacymetrycznego po ekstrakcji glikolem etylenowym, w którym tlenek wapniowy jest rozpuszczalny.

Metody oznaczania wszystkich składników mogących występować w surowcach, półproduktach i produkcie finalnym są zebrane w Polskiej Normie opisującej analizę cementu.

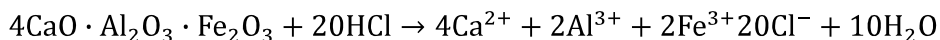
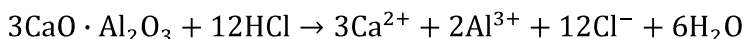
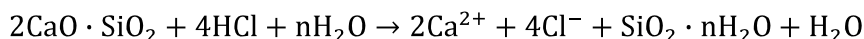
## Ćwiczenie 4.1.

### Oznaczanie zawartości procentowej tlenku wapnia w cemencie portlandzkim

#### Wprowadzenie

Cel ćwiczenia: zapoznanie się z metodami analizy cementu, oznaczenie jonów wapniowych w roztworze.

Kwas solny reaguje z cementem rozkładając związki w nim zawarte i tworzy połączenia rozpuszczalne w wodzie.



Podczas ogrzewania z kwasem nadchlorowym kwasy krzemowe przechodzą w formę trudno rozpuszczalną w wodzie i możliwą do oddzielenia na drodze filtracji. Większość kationów reaguje z wersenianem sodowym (sól dwusodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego, EDTA) w stosunku molowym 1:1 tworząc związki chelatowe. W ten sposób reagują również jony  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Jednakże w środowisku silnie zasadowym jony magnezowe wytrącają się w postaci wodorotlenku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a jony glinowe i żelazowe tworzą z trójetanoloaminą tak trwałe związki kompleksowe, że dobierając odpowiednie warunki można w otrzymanej do analizy mieszaninie oznaczyć tylko jony wapniowe metodą analizy kompleksometrycznej.

#### Instrukcja wykonania ćwiczenia

##### Przygotowanie próbki do analizy

Na wadze na małym szkiełku zegarkowym odważyć (z dokładnością do 1mg) około 500mg otrzymanego do analizy cementu. Odważoną próbkę przesywać do zlewki o poj. 250cm<sup>3</sup> i pod wyciągiem dodać odmierzone dozownikiem (lub cylindrem) 10cm<sup>3</sup> kwasu solnego 1 : 1. Zlewkę ustawić na płytce elektrycznej i po rozтворzeniu cementu dodać 10cm<sup>3</sup> stężonego kwasu nadchlorowego (również odmierzając dozownikiem lub cylindrem tę objętość kwasu). Nie dopuszczając do wrzenia odparować próbkę na płytce elektrycznej do pojawienia się obfitych białych dymów. Zlewkę zestawieć z płytki, przykryć szkiełkiem zegarkowym i odczekać aż wystygnie.

Dodać 50cm<sup>3</sup> wody destylowanej i wymieszać bagietką rozgniatając powstałe grudki. Dodać miazgi celulozowej, wymieszać i przez sącdek z bibuły umieszczony w lejku analitycznym przesączyć próbkę do kolby miarowej o poj. 250cm<sup>3</sup>. Przemycać wodą destylowaną z tryskawki zlewkę i sącdek z osadem aż do uzyskania około 200cm<sup>3</sup> przesączu. Osad z sączkiem odrzucić, a roztwór w kolbie miarowej rozcieńczyć do kreski, zamknąć korkiem i starannie wymieszać<sup>28</sup>.

*Roztwór ten służyć będzie do oznaczania wapnia i żelaza.*

### **Oznaczanie tlenku wapnia w roztworze**

Do trzech kolb stożkowych odmierzyć pipetą jednomiarową po 25cm<sup>3</sup> badanego roztworu i rozcieńczyć wodą destylowaną do około 100cm<sup>3</sup>. Dodać po 5cm<sup>3</sup> 10%-owego roztworu trietanolaminy, 10cm<sup>3</sup> 3 M roztworu NaOH, szczyptę wskaźnika o nazwie kalces. Roztwory w kolbach miarowych miareczkować z biurety 0,025M roztworem wersenianu sodowego (EDTA) do zmiany zabarwienia z fioletowego na jasno niebieskie (zanik fioletowego odcienia roztworu).

### **Podanie wyników**

Po wypełnieniu nagłówka arkusza sprawozdawczego wpisać w tabeli: wielkość naważki cementu w mg, ilości cm<sup>3</sup> roztworu EDTA zużytego na odmiareczkowanie kolejnych próbek oraz średnią arytmetyczną tych objętości.

Wyniki i obliczenia wpisać do tabeli kolejno: masę CaO w średniej próbce miareczkowanej (m), zawartość CaO w próbce cementu (m<sub>s</sub>) i procentową zawartość CaO w cemencie (c %).

### **Przykład obliczania wyników:**

Naważka cementu wynosiła przykładowo 504mg.

Na zmiareczkowanie zużyto 22,2cm<sup>3</sup>, 22,4cm<sup>3</sup> i 22,4cm<sup>3</sup>, 0,025M roztworu EDTA. Średnia objętość EDTA wynosi :

$$V_{\text{sr}} = (22,2 + 22,4 + 22,4) : 3 = 22,33\text{cm}^3.$$

1mol EDTA reaguje z 1 molem jonów wapniowych,

1cm<sup>3</sup> 0,025M EDTA zawiera 0,025 mmola (milimola)

$V_{\text{sr}}$  cm<sup>3</sup> x mmola

---

<sup>28</sup> Analizowany pozostały roztwór cementu należy zostawić do następnych ćwiczeń dla oznaczenia procentowej zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W tym celu kolbę należy podpisać i oddać na przechowanie prowadzącemu ćwiczenia.

$$x = V_{\text{sr}} \cdot 0,025 \text{ mmola EDTA}$$

masa mmola CaO = 56,08mg

roztwór miareczkowany zawiera więc  $m = V_{\text{sr}} \cdot 0,025 \cdot 56,08\text{mg CaO}$ .

$$m = 22,33 \cdot 0,025 \cdot 56,08 = 31,31\text{mg CaO}.$$

Do analizy wzięto 25 z 250cm<sup>3</sup> roztworu tj. 0,1 całej ilości, tak więc w próbce cementu było  $m_s = 10 \cdot 31,31 = 313,1\text{mg CaO}$ , a procentowa zawartość CaO w cemencie wynosi

$$\% c = \frac{313,1}{504} = 62,12\%\text{CaO}$$

**Tabela 28. Tabela pomiarów i wyników oznaczania tlenku wapnia w cemencie portlandzkim**

<b>Obliczenia danych</b>	<b>Obliczenia</b>			
Nadwyżka cementu	A		mg	
Objętość EDTA zużyta na miareczkowanie próbki	V <sub>1</sub>		cm <sup>3</sup>	
	V <sub>2</sub>		cm <sup>3</sup>	
	V <sub>3</sub>		cm <sup>3</sup>	
Objętość EDTA średnia $V_{\text{sr}} = \frac{(V_1 + V_2 + V_3)}{3}$	V <sub>sr</sub>		cm <sup>3</sup>	
Zawartość CaO w próbce miareczkowej $m = V_{\text{sr}} \cdot 0,025 \cdot 56,08$	m		mg-CaO w próbce	
Zawartość w naważce m <sub>10</sub>	m <sub>s</sub>		mg-CaO w naważce	
Procentowa zawartość CaO w cemencie $c \% = \frac{m_s}{a}$	c %		% w cemencie	

## Ćwiczenie 4.2.

### Oznaczanie rozpuszczalnych wodorotlenków w zaczynie cementowym

#### Cel ćwiczenia

W wyniku hydratacji krzemianów powstający wodorotlenek wapniowy i rozpuszczalne związki alkaliczne głównie,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , powodują wysoki odczyn zasadowy w zaczynie cementowym. Zawartość rozpuszczalnych wodorotlenków możemy określić odczytując pH roztworu i drugą metodą poprzez miareczkowanie mianowanym roztworem  $\text{HCl}$  w reakcji zobojętniania. Na podstawie objętości zużytego kwasu (o znanym stężeniu –  $c$ ) oblicza się liczbę moli kwasu –  $n$ , która jest w równowadze z jonami wodorotlenowymi. Na podstawie zależności:

$$n_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} ; \quad n_{\text{HCl}} = n_{\text{OH}^-}$$

Znając liczbę moli grup wodorotlenowych odniesioną do objętości roztworu, można obliczyć stężenie molowe i pH roztworu.

#### Instrukcja wykonania ćwiczenia

Pierwszą czynnością jest przygotowanie zaczynu cementowego. W tym celu odważyć na wadze 2 próbki po 20g cementu portlandzkiego. Przenieść każdą z nich do kolby stożkowej ok.  $300\text{cm}^3$  i jednocześnie dodać  $200\text{cm}^3$  wody destylowanej mocno wstrząsnąć, zanotować czas i poddać mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego.

Po upływie 20min roztwór jednej z nich przesączyć przez gęsty sącdek i określić pH papierkiem wskaźnikowym. Przesączony roztwór poddać analizie. W tym celu odmierzyć 2 razy po  $20\text{cm}^3$  roztworu do kolbek stożkowych i dodać ok.  $50\text{cm}^3$  wody destylowanej. Tak przygotowane próbki miareczkować 0.1M  $\text{HCl}$  wobec czerwieni krezolowej. Zawarta liczba moli odnosi się do objętości  $20\text{cm}^3$ . Po jednej godzinie przesączyć drugi roztwór i przeprowadzić oznaczenie w sposób analogiczny jak poprzednio.

Obliczyć stężenie jonów wodorowych i następnie pH zaczynu cementowego uwzględniając rozcieńczenie. Pomiar można przedstawić w formie słupków wykonanych metodą przybliżoną (papierkiem wskaźnikowym) oraz obliczoną na podstawie metody miareczkowej po 15 i 60 minutach hydratacji.

**Tabela 29. Tabela pomiarów i wyników oznaczanie rozpuszczalnych wodorotlenków w zacynie cementowym**

Metoda	Czas 15 [min]		Czas 60 [min]	
	miareczkowa	wskaźnikowa	miareczkowa	wskaźnikowa
$V_{1\text{ HCl}}$				
$V_{2\text{ HCl}}$				
$n_1$				
$n_2$				

### Ćwiczenie 4.3.

#### Analiza chemiczna rozpuszczalnych wodorotlenków w spoiwie wapiennym

##### Cel ćwiczenia

Zawartość rozpuszczalnych wodorotlenków możemy określić odczytując pH roztworu i drugą metodą poprzez miareczkowanie mianowanym roztworem HCl w reakcji zobojętniania. Na podstawie objętości zużytego kwasu (o znanym stężeniu – c) oblicza się liczbę moli kwasu – n, która jest w równowadze z jonami wodorotlenowymi. Na podstawie zależności:

$$n_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}; \quad n_{\text{HCl}} = n_{\text{OH}^-}$$

Znając liczbę moli grup wodorotlenowych odniesioną do objętości roztworu, można obliczyć stężenie molowe i pH roztworu.

##### Instrukcja wykonania ćwiczenia

Pierwszą czynnością jest przygotowanie ekstraktu wapiennego. W tym celu odważyć na wadze 2 próbki po 20g zaprawy wapiennej. Przenieść każdą z nich do kolby stożkowej ok. 300cm<sup>3</sup> i jednocześnie dodać 200cm<sup>3</sup> wody destylowanej mocno wstrząsnąć, zanotować czas i poddać mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego.

Po upływie 20min roztwór jednej z nich przesączyć przez gęsty sącdek i określić pH papierkiem wskaźnikowym. Następnie przesączony roztwór poddać analizie miareczkowej. W tym celu odmierzyć 2 razy po 20cm<sup>3</sup> roztworu do kolbek stożkowych i dodać ok. 50cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Tak przygotowane próbki miareczkować 0.1M HCl wobec czerwieni krezolowej. Zawarta liczba moli odnosi się do objętości 20cm<sup>3</sup>. Po jednej godzinie przesączyć drugi roztwór i przeprowadzić oznaczenie w sposób analogiczny jak poprzednio.

Obliczyć stężenie jonów wodorowych i następnie pH ekstraktu wapiennego uwzględniając rozcieńczenie. Pomiar można przedstawić w formie słupków wykonanych metodą przybliżoną (papierkiem wskaźnikowym) oraz obliczoną na podstawie metody miareczkowej po 15 i 60 minutach hydratacji.



**Tabela 30. Tabela pomiarów i wyników oznaczanie rozpuszczalnych wodorotlenków spoiwa wapiennego**

Metoda	Czas 15 [min]		Czas 60 [min]	
	miareczkowa	wskaźnikowa	miareczkowa	wskaźnikowa
$V_{1\text{ HCl}}$				
$V_{2\text{ HCl}}$				
$n_1$				
$n_2$				

## 5. Analiza Instrumentalna

### Wprowadzenie

Kolorymetria jest jedną z metod instrumentalnych analizy ilościowej opartą na selektywnej absorpcji (pochłanianiu) promieniowania świetlnego przez roztwór badanej substancji.

Metoda analityczna określania stężenia roztworów barwnych za pomocą wizualnego porównania intensywności barwy roztworu badanego z intensywnością barwy wzorca. W kolorymetrii wykorzystuje się liniową zależność absorbancji promieniowania widzialnego od stężenia roztworu (prawo Lamberta- Beera). Jest to metoda prosta szybka i uważana za dokładną. Ze względu na wykorzystywany zakres widma rozróżnia się spektrofotometrię w nadfiolecie UV (UltraViolet), świetle widzialnym VIS(Visible-widzialny) i podczerwieni IR (InfraRed).

*Spektrofotometria w świetle widzialnym nosi nazwę kolorymetrii.*

### Kolorymetria- metoda analityczna

Obecnie metody kolorymetryczne w znacznej mierze zostały wyparte przez analizę spektrofotometryczną za pomocą urządzeń optyczno-elektronicznych (spektrofotometr). Natomiast zestawy podręczne kolorymetryczne z tabelami barw są wykorzystywane w rolnictwie, medycynie, badaniach skażenia środowiska, żywności. Powszechnie stosowane do szybkiego określania pH roztworów za pomocą papierków wskaźnikowych.

Światło widzialne białe jest mieszaniną wszystkich barw, składa się z fal elektromagnetycznych o długościach ok. 380 – 780nm. Barwa roztworu świadczy o tym, że przepuszcza on lub absorbuje promieniowanie z zakresu widzialnego w sposób zróżnicowany. W poniższej tabeli przedstawiono zależność między absorpcją promieniowania i zabarwieniem roztworu.

Tabela 31. Barwy promieniowania widzianego

<b>Barwy promieniowania widzialnego</b>		
<b>Promieniowanie absorbowane</b>		<b>Zabarwienie obserwowane</b>
<b>Zakres długości fal elektromagnetycznych [nm]</b>	<b>Barwa</b>	<b>Barwa substancji pochłaniającej promieniowanie</b>
380 - 420	fioletowa	Zielonożółta
420 - 440	fioletowoniebieska	Żółta
440 - 470	niebieska	Pomarańczowa
470 - 500	niebieskozielona	Czerwona
500 - 520	zielona	Purpurowa
520 - 550	żółtozielona	Fioletowa
550 - 580	żółta	Fioletowo niebieska
580 - 620	pomarańczowa	Niebieska
620 - 680	czerwona	Niebieskozielona
680 - 780	purpurowa	Zielona

Zabarwienie obserwowane jest dopełnieniem barwy promieniowania absorbowanego i odwrotnie. Tak np. niebieski roztwór zawierający uwodnione jony miedzi (II) najsilniej absorbuje barwę żółtą i analizę należy prowadzić tak, żeby mierzyć absorpcję światła żółtego. Wiele bezbarwnych substancji można oznaczyć kolorymetrycznie dodając odczynniki tworzące z tymi substancjami związki barwne.

Na przykład jony żelaza (III), słabo zabarwione na kolor żółty po dodaniu jonów tiocyjankowych SCN<sup>-</sup> tworzą kompleksowy związek barwy czerwonej (wiśniowej). Podobnie jony niklu (II) (roztwór bladezielony) tworzą z dwumetyloglioksymem związek zabarwiony na jaskraworóżowo.

Jeżeli zjawisko pochłaniania (absorpcji) światła przez substancję znajdującą się w roztworze wykorzystujemy do celów analitycznych, to należy uwzględnić wszystkie zjawiska zachodzące przy przepuszczaniu wiązki światła przez naczynie z badanym roztworem. Wiązka światła w zależności od właściwości optycznych napotkanych substancji może ulegać częściowemu odbiciu, rozproszeniu i absorpcji, a pozostała jej część przechodzi przez roztwór.

Jeżeli natężenie strumienia świetlnego padającego na roztwór oznaczy się przez  $I_0$ , natężenie światła odbitego przez  $I_{odb}$ , natężenie światła rozproszonego przez  $I_r$ , natężenie światła pochłoniętego przez  $I_a$ , zaś natężenie światła przechodzącego przez  $I_t$  - wówczas można zapisać, że:

$$I_0 = I_{odb} + I_r + I_a + I_t$$

Jeśli obie strony równania powyższego podzieli się przez  $I_o$  to otrzymamy:

$$1 = \frac{I_{odb}}{I_o} + \frac{I_r}{I_o} + \frac{I_a}{I_o} + \frac{I_t}{I_o}$$

Kolejne wyrazy oznaczają zdolność odbijania, rozpraszania, absorpcji, i przepuszczalności (transmisji).

Suma zdolności odbijania i rozpraszania jest w danych warunkach pomiarowych wielkością stałą a tylko absorpcja i transmisja zależą od ilości substancji barwnej w roztworze.

Zapewnienie stałych warunków pomiarowych uzyskuje się przez:

- użycie jednakowych, co do wielkości i gatunku szkła naczyń pomiarowych (kuwet);
- dokładne mycie i czyszczenie powierzchni zewnętrznych kuwet, szczególnie tych, przez które przechodzi strumień świetlny;
- identyczne ustawienie kuwet, z roztworem wzorcowym i badanym na drodze strumienia świetlnego przy każdym pomiarze;
- badane roztwory powinny się różnić jedynie intensywnością zabarwienia (nie mogą być mętne, opalizujące ani zawierać osadów).

Przy spełnieniu tych warunków można przyjąć, że strata strumienia świetlnego  $I_r$  i  $I_{odb}$  jest identyczna we wszystkich pomiarach i może być pominięta w obliczeniach, zatem:

$$I_o = I_a + I_t$$

Na podstawie doświadczeń stwierdzono, że część strumienia świetlnego  $I_a$  pochłonięta przez dany roztwór zależy od:

- grubości jego warstwy  $-l$ ;
- stężenia badanej substancji  $-c$ ;
- współczynnika pochłaniania  $-a$  (stała wartość dla danej substancji).

Zależność pomiędzy tymi wielkościami podaje prawo Lamberta i Beera:

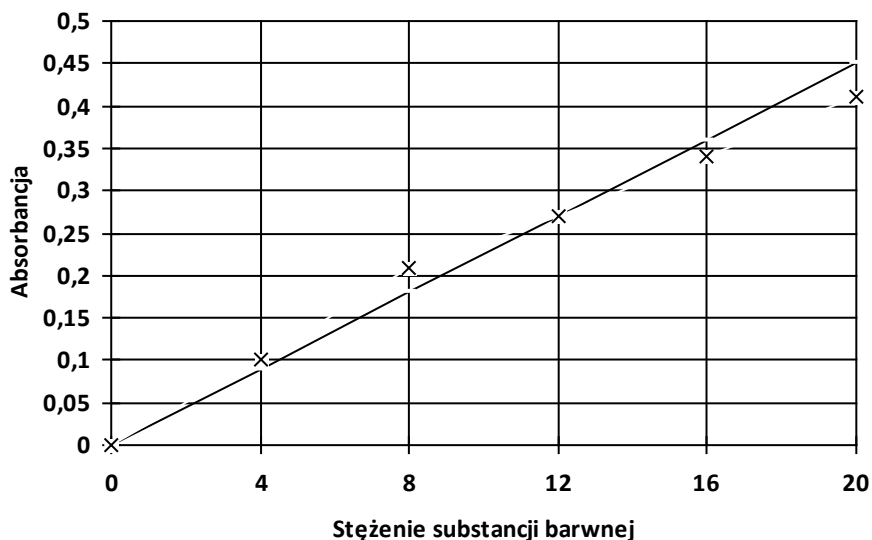
$$I_t = I_o \cdot 10^{-a \cdot l \cdot c}$$

Obliczanie stężenia substancji w oparciu o to równanie jest kłopotliwe, dlatego też wprowadzono pojęcie absorbancji (zwanej również ekstynkcją) oznaczanej literą  $A$  (lub  $E$ ). Absorbancja jest to logarytm stosunku natężenia strumienia światła padającego na roztwór do natężenia strumienia przechodzącego przez roztwór.

Zgodnie z prawem Lamberta i Beera absorbancję można opisać równaniem:

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = a \cdot l \cdot c$$

Zależność matematyczna absorbancji od stężenia jest linią prostą, ale roztwory substancji barwnych stosują się do prawa Lamberta i Beera tylko w ograniczonym zakresie. Liniowa zależność występuje tylko dla światła monochromatycznego i przy małych stężeniach substancji barwnej. Przy wyższych stężeniach obserwuje się ujemne (rzadziej dodatnie) odstępstwa. Przykładową krzywą wzorcową przedstawiono na wykresie Rys 3.



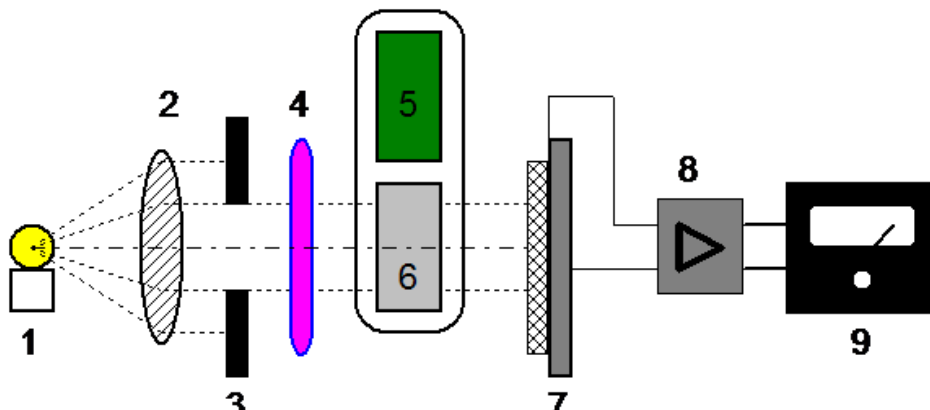
Rys. 3. Krzywa wzorcowa zależności absorbancji od stężenia substancji. X – punkty doświadczalne. (Przy największym stężeniu roztwór wykazuje ujemne odstępstwo od prawa Lamberta-Beera.)

Do pomiarów absorbancji (natężenie strumienia świetlnego  $I_t$  przechodzącego przez roztwór) używa się urządzeń zw. fotokolorymetrami (spektrofotokolorymetrami).

Zasada działania kolorymetru polega na pomiarze natężenia światła przechodzącego przez kuetwę wypełnioną roztworem barwnym w stosunku do natężenia światła przechodzącego przez identyczną kuetwę wypełnioną roztworem, którego przepuszczalność przyjęto jako wartość odniesienia. Promienie świetlne z żarówki przechodzą przez układ optyczny, filtr barwny

oraz kuetę z roztworem i padają na fotoelement, który jest włączony w obwód mikroamperomierza. Prąd wytworzony w fotoelemencie powoduje odpowiednie wychylenie miernika, przy czym prąd ten jest proporcjonalny do stężenia roztworu. W celu monochromatyzacji wiązki światła stosuje się filtry w kolorymetrach lub siatki dyfrakcyjne w spektrofotokolorymetrach przepuszczające promieniowanie w wąskim zakresie długości fal. Zakres największej przepuszczalności filtru powinien pokrywać się z obszarem długości fal o maksymalnej absorpcji w badanym roztworze. Od właściwego doboru filtru w dużej mierze zależy czułość pomiaru.

Schemat ideowy układu optycznego i elektrycznego typowego spektrofotokolorymetru przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Schemat ideowy spektrofotokolorymetru. 1 – źródło światła, 2 – układ optyczny, 3 – przesłona, 4 – monochromator (filtr), 5 – kuetę z roztworem badanym, 6 – kuetę z roztworem odniesienia, 7 – fotoelement (fotodetektor), 8 – wzmacniacz, 9 – miernik.

W celu wykonania oznaczenia ilościowego metodą wizualną porównuje się (przy pomocy oka - pomiar subiektywny) zabarwienie roztworu wzorcowego i badanego doprowadzając różnymi sposobami do zrównania intensywności zabarwień.

### Metoda skali wzorców.

W metodzie tej na ogół sporządza się serię roztworów wzorcowych zawierających znane ilości oznaczanej substancji barwnej. Roztwory te umieszcza się w jednakowych naczyniach z bezbarwnego szkła i przez porównanie barwy roztworu badanego z barwami wzorców określa się stężenie substancji oznaczanej. Można również substancją barwną nasycić paski bibuły i porównywać ich barwę ze skalą wzorców wykonaną techniką drukarską (pomiar pH przy pomocy papierków wskaźnikowych).

**Metoda zrównania intensywności barwy na drodze zmian grubości warstwy roztworu badanego.**

W metodzie tej (bardzo prostej do wykonania) patrząc z góry w dwa jednakowe cylindry pomiarowe porównuje się natężenie barwy w roztworze badanym i wzorcowym. Zmienia się ( np. przez dolewanie) grubość warstwy roztworu w jednym z cylindrów aż do momentu wyrównania barw w obu cylindrach. Znając stężenie roztworu wzorcowego ( $c_1$ ) i grubość jego warstwy ( $l_1$ ) oraz grubość warstwy roztworu badanego ( $l_x$ ) oblicza się stężenie roztworu badanego ( $c_x$ ) ze wzoru :

$$l_1 \cdot c_x = l_x \cdot c_2$$

**Metoda miareczkowania kolorymetrycznego i metoda rozcieńczeń praktycznie wychodzą już z użycia.**

Stosuje się metody spektrofotometryczne z wyznaczonym stałym współczynnikiem nachylenia krzywej kalibracyjnej dla poszczególnych jonów w roztworze przy odpowiedniej długości fali świetlnej. W laboratorium chemii budowlanej istnieje stanowisko pomiarowe z takim spektrofotometrem widok stanowiska przedstawia Fot.6.



**Fot. 7. Stanowisko spektrofotometryczne oznaczania stężenia jonów w roztworze z wyznaczonym stałym współczynnikiem nachylenia krzywej kalibracyjnej dla poszczególnych jonów.**

## Ćwiczenie 5.1.

### Fotokolorymetryczne oznaczanie tlenku żelazowego w cemencie- metodą spektroskopową

#### Cel Ćwiczenia:

Zapoznanie się z metodami analizy cementu, kolorymetrią i spektrofotometrią, oznaczaniem jonów żelazowych.

W technikach spektrofotometrycznych mierzy się, a także porównuje z wzorcem intensywność światła dla poszczególnych częstości (lub długości fali) widma spektroskopowego. Od zwykłej fotometrii różni się zaś tym, że umożliwia pomiar światła w zależności od długości światła. Przyjęło się, że pomiary wykonywane są w zakresie światła widzialnego, ultrafioletowego oraz bliskiej podczerwieni.

Do oznaczeń kolorymetrycznych stosuje się fenole i ich pochodne, które z jonami żelaza (III) tworzą związki kompleksowe o intensywnym zabarwieniu zależnym od pH roztworu. Z kwasem salicylowym i sulfosalicylowym jony żelaza (III) tworzą kompleksy trwałe o żółtym zabarwieniu w obecności wodorotlenku amonowego przy pH= 8 – 10.

W oznaczeniu nie przeszkadzają inne zawarte jony w roztworze przygotowanym w ćwiczeniu pt. *Oznaczanie tlenku wapnia w cemencie portlandzkim*.

Pomiaru dokonuje się przy użyciu Spektrometru Marcel Mini, przeznaczonym do fotometrycznych i spektrofotometrycznych pomiarów roztworów w zakresie światła widzialnego.

#### Wykonanie doświadczenia

Pobrać od prowadzącego ćwiczenia laboratoryjne przygotowany roztwór do badania zawartości tlenku żelazowego (III).

Do kolb miarowych o poj. 100cm<sup>3</sup> oznaczonych numerami 1, 2, 3, 4, 5 odmierzyć kolejno z biurety w ilości 4.0, 8.0, 12.0, 16 i 20cm<sup>3</sup> wzorcowego roztworu jonów żelazowych zawierających  $7.5 \cdot 10^{-2}$  mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w 1cm<sup>3</sup>.

Tabela 30. Sporządzanie roztworów do krzywej kalibracyjnej

Próbka- kolbka [cm <sup>3</sup> ]	0	1	2	3	4	5	X
Roztwór wzorcowy	0	4	8	12	16	20	0
10 % kwas	5	5	5	5	5	5	5
Bufor amonowy	10	10	10	10	10	10	10
Badany roztwór cementu	-	-	-	-	-	-	25



Do kolb miarowych oznaczonych: 0, 1, 2, 3, 4, 5 i X dodać kolejno pipetą wielomiarową po 5 cm<sup>3</sup> 10% roztworu kwasu sulfosalicylowego, a następnie po 10 cm<sup>3</sup> buforu amonowego o pH=10 cylindrem miarowym.

Na koniec do kolby miarowej oznaczonej X dodać pipetą jednomiarową 25cm<sup>3</sup> badanego roztworu cementu przygotowanego na poprzednich ćwiczeniach do analizy. Wielkości ilustruje powyższa tabela.

Otrzymane w kolbach miarowych roztwory rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski, zamknąć korkiem i starannie wymieszać. Przed pomiarem chwilę odczekać w celu ustalenia równowagi stężeń roztworu.

Pomiar przeprowadzany jest za pomocą polichromatora z linijką diodową (czujnikiem elektronicznym skali barw). Jednorazowo mierzone jest całe widmo analizowanego roztworu w zakresie 380 – 800nm. Spektrometr *Marcel Mini* wyposażony jest w pamięć, w której przechowywane są metodyki pomiarowe ze wszystkimi swoimi parametrami. Pamięć pracuje w systemie otwartym i przechowuje dane także po wyłączeniu zasilania prądu. Pamięć tego przyrządu zapisana jest wstępnie programami analitycznymi podstaw testów biochemicznych. W pamięci przyrządu znajdują się trzy stałe programy *Absorbancja*, *Transmitancja* i *Widmo*. Komunikacja z użytkownikiem odbywa się za pośrednictwem foliowej klawiatury i monochromatycznego wyświetlacza.

Zapoznać się z obsługą spektrofotometru znajdującą się na stanowisku. Włączyć urządzenie, odczekać chwilę, wybrać odpowiednią długość fali dla jonów żelaza i przystąpić do kalibracji - wykonać ślepą próbę wlewając do kuwety roztwór z kolby „0” wstawić do spektrofotometru i odczytać absorbancję. Podobnie postępować z wszystkimi roztworami wlewając do kuwety kilkakrotnie roztwór przed przystąpieniem do odczytu i wstawić kuwetę do pomiaru. Po pewnym czasie na ekranie monitora pojawi się liniowa zależność ekstynkcji  $E = f(\text{stężenia})$ , która powinna być linią prostą. Zmierzyć i zapisać wartości znalezionych absorbancji dla poszczególnych roztworów.<sup>29</sup>

---

<sup>29</sup> Umiejętnie trzymać naczynko pomiarowe, na krawędziach ścianek kuwety przez które nie przechodzi światło. W przypadku zabrudzenia lub zamoczenia ścianek kuwety należy je wytrzeć suchą, nie pozostawiającą smug ściereczką.

## Opracowanie sprawozdania

W sprawozdaniu z ćwiczenia wpisać w tabeli kolejno ilość  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego, wyliczyć i wpisać zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w poszczególnych kolbkach pamiętając, że  $1\text{cm}^3$  roztworu zawiera  $7.5 \cdot 10^{-2}\text{mg}$  tlenku żelazowego i wartości pomiarów ekstynkcji.

Sprządzić najlepiej na papierze milimetrowym w formacie A4 wykres (linia prosta przechodząca przez zero osi  $xy$ ) zależność ekstynkcji od stężenia  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w kolbkach (0, 1, 2, 3, 4, 5) odkładając na osi rzędnych ekstynkcję a na osi odciętych stężenie tlenku żelaza (III). Wykres sporządzić w formacie A4, oś odciętej i rzędnej powinny być w podobnej skali i zajmować 90% całego formatu dla dokładniejszego odczytu stężenia.

Z wykresu należy odczytać zawartość tlenku żelazowego w kolbce X. Obliczyć procentową zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w próbce cementu pobranego do analizy. Obliczenia i wykres można wykonać w dowolnym komputerowym arkuszu kalkulacyjnym np. Microsoft Excel.

### Przykład obliczeń

Z wykresu odczytano zawartość tlenku żelaza (III) zawartego w kolbce  $X = 0.72\text{mg}$ . Ze względu na to, że do badania pobrano 25 z  $250\text{cm}^3$ , a więc 0,1 część całej próbki roztworu cementu ilość tlenku żelazowego ( $m_s$ ) w naważce (a) wynosi:

$$m_s = 10 \cdot x \cdot 0,72 = 7,2\text{mg} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3,$$

$$\text{a procentowa jego zawartość } \% c = (m_s/a) \cdot 100 \% = \left(\frac{7,2}{504}\right)100\% = 1.43 \%$$

**Tabela32. Tabela pomiarów i wyników fotokolorymetrycznego oznaczanie tlenku żelazowego w cemencie- metodą spektroskopową**

Objętość roztworu wzorcowego [ $\text{cm}^3$ ]	Zawartość $\text{Fe}_2\text{O}_3$ w kolbie m [mg]	absorbancja/ekstynkcja
0	0	0,0
4		
8		
12		
16		
20		
0		
---		

Obliczenia:  $m_s = 10 \times m = \dots\dots\dots\text{mg Fe}_2\text{O}_3$

$\% c = (m_s/a) 100\% = \dots\dots\dots\% \text{Fe}_2\text{O}_3$

## Ćwiczenie 5.2.

### Fotokolorymetryczne oznaczanie niklu (II) przy pomocy dimetylogliksymu

#### Cel ćwiczenia:

Nikiel w postaci jonów  $\text{Ni}^{2+}$  tworzy z dimetylogliksydem (HONCH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>NOH) związek o intensywnie różowej barwie, który przy dużym stężeniu jonów można wytrącić w postaci osadu, a przy małym stężeniu tych jonów w obecności utleniacza otrzymuje się roztwory barwy czerwonej używane do kolorymetrycznego oznaczania niklu. Metoda szybka i bardzo dokładna.

#### Wykonanie doświadczenia

##### Sporządzenie roztworów pomiarowych

Napełnić biuretę roztworem wzorcowym  $\text{Ni}^{2+}$  zawierającym  $5 \cdot 10^{-6} \text{g cm}^{-3}$   $\text{Ni}^{2+}$ . Do kolb miarowych o poj.  $100 \text{cm}^3$  oznaczonych 0, 1, 2, 3, 4, 5 dodać kolejno z biurety 0, 4, 8, 12, 16 i  $20 \text{cm}^3$  roztworu wzorcowego. Do tych samych kolb i kolby oznaczonej X dodać kolejno po:

Tabela33. Sporządzanie roztworów do krzywej kalibracyjnej

Próbka- kolbka [ $\text{cm}^3$ ]	0	1	2	3	4	5	X
Roztwór wzorcowy	0	4	8	12	16	20	0
Roztwór jodu	5	5	5	5	5	5	5
Bufor amonowy	5	5	5	5	5	5	5
Badany roztwór do analizy	-	-	-	-	-	-	25

Dopełnić otrzymane roztwory w kolbkach wodą destylowaną do kreski pojemności  $100 \text{cm}^3$  i starannie wymieszać.

#### Pomiary absorbancji.

Zapoznać się z obsługą spektrofotometru znajdującą się na stanowisku. Włączyć urządzenie, odczekać chwilę, wybrać odpowiednią długość fali  $\lambda = 440 \mu\text{m}$  dla jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i przystąpić do kalibracji - wykonać ślepa próbę wlewając do kuwety roztwór z kolby „0” wstawić do spektrofotometru i odczytać absorbancję. Podobnie postępować z wszystkimi roztworami wlewając do kuwety kilkakrotnie roztwór przed przystąpieniem do odczytu i wstawić kuwetę do pomiaru. Po pewnym czasie na ekranie monitora pojawi się liniowa zależność ekstynkcji  $E = f(\text{stężenia})$ , która powinna być linią

prostą. Zmierzyć i zapisać wartości znalezionych absorbcji dla poszczególnych roztworów.<sup>30</sup>

Włączyć fotokolorometr i sprawdzić czy założony jest niebieski ( $\lambda = 440$   $\mu\text{m}$ ) filtr (W spektrofotokolorymetrze sprawdzić czy nastawiona jest odpowiednia długość fali).

Do jednej z kuwet wlać roztwór z kolby „0” i wstawić ją do przyrządu. Następnie wyjąć kuwetę opróżnić ją, przepłukać dwukrotnie roztworem z kolby „1”, nalać tego roztworu i zmierzyć jego absorbcję jak poprzednio. W podobny sposób zmierzyć absorbcję pozostałych roztworów.

### Opracowanie sprawozdania

Wypełnić arkusz sprawozdawczy wpisując w tabeli kolejno:

ilość  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego; zawartość  $\text{Ni}^{2+}$  w poszczególnych kolbkach ( $1\text{cm}^3$  roztworu zawiera  $5 \cdot 10^{-6}$  g niklu ) i wyniki pomiarów absorbcji.

Sporządzić na papierze milimetrowym w formacie A4 wykres (linia prosta przechodząca przez zero) zależności absorbcji od stężenia  $\text{Ni}^{2+}$  w kolbach (0, 1, 2, 3, 4, 5) odkładając: na osi rzędnych absorbcję, a na osi odciętych stężenie niklu.<sup>31</sup>

Obliczenia i wykres można również wykonać w dowolnym komputerowym arkuszu kalkulacyjnym np. programie Excel.

**Tabela34. Fotokolorymetryczne oznaczanie niklu (II) dimetyloglioksymem**

Lp. kolby	Objętość roztworu wzorcowego [ $\text{cm}^3$ ]	Zawartość $\text{Ni}^{2+}$ w kolbie (m) [mg]	Absorbancja/ekstynkcja
0	0	0	0.0
1	4		
2	8		
3	12		
4	16		
5	20		
X	0		

<sup>30</sup> Umiejętnie trzymać naczynko pomiarowe, na krawędziach ścianek kuwety przez które nie przechodzi światło. W przypadku zabrudzenia lub zamoczenia ścianek kuwety należy je wytrzeć suchą, nie pozostawiającą smug ściereczką.

<sup>31</sup> Wykres powinien zajmować 80-90% powierzchni formatu A4. Z wykresu odczytać zawartość jonów niklu (II) w kolbie X i wpisać wartość do tabeli.

## Ćwiczenie 5.3.

### Oznaczanie ilościowe miedzi w stopie

Instrukcja wykonania ćwiczenia

Wodne roztwory soli miedzi  $\text{Cu}^{2+}$  posiadają charakterystyczną niebieską barwę. Przy dużym rozcieńczeniu zabarwienie to jest jednak zbyt nikłe, by można było oznaczyć miedź metodą fotokolorymetryczną. W celu zwiększenia intensywności zabarwienia do roztworów dodaje się zasady amonowej, która z jonami miedzi tworzy kompleksowy jon  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  tetraaminomiedzi (II) o intensywnym szafirowoniebieskim zabarwieniu.

#### Przeprowadzenie stopu do roztworu

Odważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 1mg około 2g drobno pokruszonych wiórów mosiężnych. Naważkę przenieść do zlewki na  $150\text{cm}^3$ , dodać odmierzone cylindrem  $25\text{cm}^3$   $\text{HNO}_3$  1:1 i po przykryciu szkiełkiem zegarkowym postawić na kuchence elektrycznej pod wyciągiem. Po ustaniu burzliwej reakcji roztwarzania stopu zdjąć szkiełko i odparować zawartość zlewki do objętości  $5 - 10\text{cm}^3$ . Następnie ostrożnie dodać  $25\text{cm}^3$  wody destylowanej,  $2 - 3\text{cm}^3$  stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i odparowywać dalej aż do białych dymów. Po ostudzeniu do zawartości zlewki dodać  $50\text{cm}^3$  wody destylowanej i przenieść ją do kolby miarowej o pojemności  $500\text{cm}^3$  rozcieńczając do kreski wodą destylowaną.

#### Sporządzenie roztworów pomiarowych

Napełnić biuretę roztworem wzorcowym miedzi zawierającym  $5 \cdot 10^{-3} \text{g/cm}^{-3} \text{Cu}^{2+}$ . Do kolb miarowych na  $100\text{cm}^3$  oznaczonych 0, 1, 2, 3, 4, 5 dodać kolejno z biurety 0, 4, 8, 12, 16 i  $20\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego a do kolby X odpipetować  $20 \text{cm}^3$  roztworu zawierającego rozpuszczony stop. Do wszystkich kolb dodać po  $5\text{cm}^3$  roztworu amoniaku; rozcieńczyć wodą destylowaną do kreski i starannie wymieszać.

#### Pomiary absorbancji

Włączyć spektrofotometr i wybrać długość fali dla jonów miedzi  $\lambda = 610\mu\text{m}$ . Do kuwety pomiarowej wlać roztwór z kolby „0” i wstawić ją do przyrządu. Wiązka światła przechodzi przez roztwór i kalibruje się miernik na zero absorbancji (wartość absorbancji rozpuszczalnika z wszystkimi odczynnikami – ale bez substancji oznaczanej – przyjmuje się za zero). Następnie przeprowadzić pomiar dla wszystkich sporządzonych roztworów.

W tym celu napełnić kufetę roztworem z kolbki 1, wylać, ponownie napełnić, zrobić to dwukrotnie i zmierzyć jego absorbcancję.

Pomiar przeprowadzić dla wszystkich roztworów jak poprzednio z kolbką „1” mierząc absorbcancję pozostałych roztworów.

### Opracowanie wyników

Po wypełnieniu nagłówka arkusza sprawozdawczego wpisać w tabeli kolejno:

ilość  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego; zawartość  $\text{Cu}^{2+}$  w poszczególnych kolbach ( $1\text{cm}^3$  roztworu zawiera  $5 \cdot 10^{-3}\text{g}$  miedzi ) i wyniki pomiarów absorbcancji.

Sporządzić w programie Excel wykres (linia prosta) zależności absorbcancji od stężenia  $\text{Cu}^{2+}$  w kolbach ( 0, 1, 2, 3, 4, 5) odkładając na osi rzędnych absorbcancję, a na osi odciętych stężenie jonów miedzi (II). Z wykresu odczytać zawartość jonów miedzi(II) w kolbie X. Obliczyć procentową zawartość miedzi w stopie.

Obliczenia i wykres można wykonać w dowolnym komputerowym arkuszu kalkulacyjnym.

Przykład obliczeń:

Do analizy odważono 1,983g mosiądzu. Z wykresu odczytano, że zawartość  $\text{Cu}^{2+}$  w kolbce X wynosi 0,044g miedzi. Ze względu na to, że do badania pobrano 20 z  $500\text{cm}^3$ , a więc 1/25 całej próbki roztworu stopu,  $m_s$  – ilość miedzi w naważce stopu wynosi:

$$m_s = 25 \cdot 0,044 = 1,100\text{gCu}$$

a jej procentowa zawartość

$$p\% = \frac{m_s}{a} \cdot 100\% = \frac{1,100}{1,983} \cdot 100 = 55,47\%$$

Tabela 35. Oznaczanie miedzi w stopie

Lp. kolby	Objętość roztworu wzorcowego[ $\text{cm}^3$ ]	Zawartość $\text{Cu}^{2+}$ w kolbie (m) [g]	Absorbancja/ekstynkacja
0	0	0	0.0
1	4		
2	8		
3	12		
4	16		
5	20		
X	0		

## 6. Spoiwa gipsowe w budownictwie

### Wprowadzenie

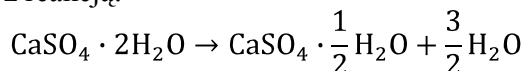
Każda współczesna technologia wymaga kontroli surowców wytworzonego produktu. W technice wszystkie materiały konstrukcyjne muszą spełniać określone wymagania. Są to zwykle parametry fizyczne np. wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie, twardość, sprężystość. Parametry te zależą zarówno od budowy wewnętrznej materiału, jak i jego składu. Nic więc dziwnego, że metody analizy chemicznej mają fundamentalne znaczenie w kontroli jakości materiałów. Przykładowo podano metodykę badań chemicznych niektórych materiałów budowlanych (np. gips budowlany). Oczywiście nie wykonuje się takich badań na placu budowy, lecz w wyspecjalizowanych laboratoriach. Wydaje się konieczne, żeby inżynierowie budowlani zdawali sobie sprawę z tego, że takie badania są niezbędne, szczególnie wtedy, gdy właściwości wytrzymałościowe materiałów budzą wątpliwości, co do ich stosowania.

### Gips budowlany

Gips budowlany, jeden z ważniejszych materiałów wiążących stosowanych w budownictwie – otrzymuje się z substancji naturalnych zawierających 2-hydrat siarczanu wapnia. Głównym surowcem jest kamień gipsowy będący skałą osadową pochodzenia chemicznego, którego głównym składnikiem jest  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – minerał gips.

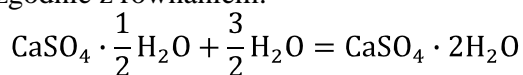
Gips (minerał) jest bardzo popularny w przyrodzie i w zależności od postaci krystalicznej i czystości znany jest, jako selenit, alabaster, gips włóknisty, promienisty, łuskowy. Jest to biały miękki minerał (w skali Mohsa twardość równa 2) występujący w postaci od przezroczystych tafli (selenit), poprzez przeświecającą litą masę (alabaster) aż do różnie zabarwionego kamienia gipsowego, zawierającego domieszki węgla wapnia i minerałów ilastych. W Polsce duże złoża gipsu występują w tzw. *Niecce Nidziańskiej* w dolinie rzeki Nidy. Występujący w przyrodzie minerał anhydryt, będący bezwodnym siarczanem wapnia ( $\text{CaSO}_4$ ) nie nadaje się do otrzymywania gipsu budowlanego.

Produkcja gipsu budowlanego polega na częściowym odwodnieniu surowca zgodnie z reakcją:



Reakcję należy prowadzić w dokładnie określonych warunkach, gdyż nawet miejscowe przegrzanie surowca powoduje tzw. *przepalenie* (całkowite odwodnienie) i powstanie anhydrytu. Przekroczenie dopuszczalnej temperatury odwadniania o 10 – 20<sup>0</sup>C, ma znaczący wpływ, na jakość wyrobu. W praktyce technologicznej proces *wypalania gipsu* prowadzi się w różnych warunkach. Najczęściej spotykaną metodą jest prażenie rozdrobnionego kamienia gipsowego w piecach przewalowych lub szybowych w temperaturze 140 – 160<sup>0</sup>C. Wysokowytrzymały gips otrzymuje się przy podwyższonym ciśnieniu w atmosferze nasyconej pary wodnej w zamkniętym autoklawie wygrzewając rozdrobniony kamień gipsowy w temperaturze niewiele wyższej od 100<sup>0</sup>C. Otrzymany produkt miele się starannie i pakuje w worki papierowe a okres jego trwałości zależy od warunków przechowywania. Produkt otrzymany z segregowanego, czystego kamienia gipsowego nosi nazwę gipsu modelowego i używany jest w rzeźbiarstwie oraz w medycynie do robienia tzw. *twardych opatrunków*.

Semihydrat gipsu zarobiony wodą na masę o konsystencji ciasta szybko twardnieje na powietrzu tworząc lity kamień. Podczas twardnienia masa zwiększa swoją objętość o ok. 1%, jest więc spoiwem ekspansywnym. Proces zachodzi zgodnie z równaniem:



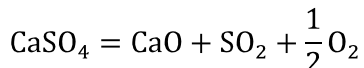
Gips budowlany jest rozpowszechnionym materiałem wiążącym w budownictwie. Służy do produkcji zapraw tynkowych, reperacji tynków, wyrobu prefabrykatów), sztukaterii, form w przemyśle ceramicznym, itd.

Zarobiona wodą masa zaczyna twardnieć już po ok. 3 min, a kończy po 15 – 20 minutach uzyskując po wyschnięciu pełną wytrzymałość. Proces wiązania można spowalniać przez dodanie do wody zarobowej lub proszku – niektórych substancji, zwykle o charakterze koloidów. Ma to znaczenie przy otrzymywaniu tzw. *szpachli gipsowych*.

Z kamienia gipsowego produkuje się również spoiwa wolno wiążące, zawierające tzw. *rozpuszczalne formy anhydrytu*. Otrzymuje się je wypalając gips naturalny w wysokich temperaturach (600 – 1000<sup>0</sup>C) i ewentualnie dodając aktywatory wiązania. Znacznie prostszym i bardziej ekonomicznym procesem jest otrzymywanie spoiwa z naturalnego anhydrytu. Produkcja w tym przypadku nie wymaga prażenia i polega na przemienieniu wysuszonego anhydrytu z odpowiednimi aktywatorami. Wśród spoiw anhydrytowych najpopularniejszym jest estrichgips, zwany również *gipsem jastrychowym*. Jest to spoiwo powietrzne, wykazujące jednak pewne



właściwości hydrauliczne. Estrichgips obok podstawowego składnika, jakim jest bezwodny siarczan wapnia zawiera ok. 3% wolnego CaO, który tworzy się podczas jego wypalania:



Gips jastrychowy w porównaniu z gipsem budowlanym charakteryzuje się większą odpornością na działanie wody, a dzięki zawartości wolnego wapnia nie działa korodująco na stalowe elementy zbrojeniove. Wykazuje również całkowitą odporność na działanie mrozu. Znane i stosowane są specjalne spoiwa anhydrytowe należące do grupy wysokogatunkowych spoiw gipsowych. Spośród nich warto wymienić cement Keene'a i cement Lohra [].

Otrzymuje się je przez wypalenie starannie wysortowanego kamienia gipsowego, nasycenie produktu roztworem aktywatora (stosuje się ok. 10% - owy roztwór ałunu glinowo potasowego lub boraksu), powtórne wypalenie w temp. ok. 800°C i staranne zmielenie.

### **Domieszki**

Domieszka – składnik dodawany podczas procesu mieszania betonu w małych ilościach w stosunku do masy cementu w celu modyfikacji właściwości mieszanki betonowej lub betonu stwardniałego.<sup>32</sup>

Domieszka – materiał dodawany podczas wykonywania mieszanki betonowej, w ilości nie większej niż 5% masy cementu w betonie, w celu zmodyfikowania właściwości świeżej mieszanki betonowej i/lub stwardniałego betonu.<sup>33</sup>

### **Wpływ domieszki na beton:**

Warunkiem efektywnego działania domieszek jest stosowanie ich do dobrze zaprojektowanego betonu. Żadne modyfikacje nie przyniosą oczekiwanych efektów w przypadku źle zaprojektowanego i wykonanego betonu. Przy ocenie wpływu domieszki na beton porównuje się wartości odpowiednich cech dla zaczynów i betonów wzorcowych – bez domieszek z odpowiednimi wartościami tych cech dla zaczynów i betonów z domieszkami.

### **Dozowanie:**

- zalecany zakres dozowania – dozowanie wyrażone w % masy cementu, zalecane przez producenta na podstawie doświadczeń;

---

<sup>32</sup> Wg Normy: PN-EN 206-1

<sup>33</sup> Wg Normy: PN-EN 934-2

- całkowita ilość domieszek nie powinna przekraczać 50g/kg (5,0%) masy cementu i nie powinna być mniejsza niż 2g/kg (0,2%) masy cementu w mieszance.

### **Ilość domieszki**

Stosowanie domieszek w ilościach mniejszych niż 2g/kg cementu dopuszcza się wyłącznie w przypadku wcześniejszego wymieszania z częścią wody zarobowej. Jeżeli całkowita ilość domieszek ciekłych przekracza 3litry/m<sup>3</sup> betonu, zawartą w nich wodę należy uwzględnić przy obliczaniu współczynnika woda/cement.

### **Domieszki do betonów można podzielić na kategorie według:**

- mechanizmu ich działania;
- składu chemicznego;
- podstawowego efektu technologicznego uzyskiwanego wskutek zastosowania odpowiedniej domieszki.

### **Klasyfikacja domieszek wg efektu ich działania:**

**Redukujące ilość wody** – są to domieszki modyfikujące cechy reologiczne mieszanki betonowej. Umożliwiają zmniejszenie zawartości wody w danej mieszance betonowej bez wpływu na jej konsystencję, lub bez zmniejszenia ilości wody powodują zwiększenie opadu stożka/rozpływu lub wywołują oba te efekty jednocześnie.

**1. Domieszki uplastyczniające** (redukuje ilość wody) – plastyfikatory, substancje organiczne, powierzchniowo czynne, zubożające częściowo ładunki elektryczne na powierzchni ziaren cementu – działanie dyspergujące, zwiększające ruchliwość ziaren, zwiększające płynność zaczynu. Dozowanie – 0,2–0,5% masy cementu (rozpuszczone w wodzie zarobowej).

#### **Efekty działania:**

- zmniejszenie ilości wody 5 – 12 % przy stałej konsystencji;
- wzrost ciekłości przy stałym wskaźniku w/c;
- zwiększenie wytrzymałości (5 – 20%);
- zmniejszenie zużycia cementu;
- wzrost mrozoodporności;
- obniżenie nasiąkliwości;
- poprawa wodoszczelności.

**2. Domieszki upłynniające** (znacznie redukuje ilość wody) – superplastyfikatory umożliwiają wytwarzanie betonów o bardzo niskim W/C.

Mechanizm upłynniania jest bardziej złożony niż w przypadku plastyfikatorów i można wyróżnić następujące mechanizmy działania:

- mechanizm smarny;
- mechanizm elektrostatyczny (dyspergujący);
- mechanizm hydrofilowy;
- mechanizm steryczny.

#### **Efekty działania:**

- redukcja wody 12 – 30% przy stałej konsystencji;
- intensywny wzrost ciekłości przy stałym w/c;
- zmniejszenie ilości cementu (10 – 20%) przy zachowaniu początkowej wytrzymałości;
- wzrost wytrzymałości;
- wzrost szczelności;
- poprawa mrozoodporności;
- poprawa odporności na ścieranie;
- zwiększenie trwałości betonu.

#### **Zastosowanie w budownictwie:**

- beton towarowy;
- prefabrykacja;
- betony sprężone;
- betony natryskiwane;
- betony pompowane;
- betony architektoniczne;
- fibrobetony;
- betony wysokowartościowe;
- betony samozagęszczalne.

**2.1. Betony zwiększające więźliwość wody** – domieszki zapobiegające utracie wody przez zmniejszenie jej samoczynnego wydzielania.

**2.2. Betony napowietrzające** – domieszki umożliwiające wprowadzenie podczas mieszania, określonej ilości bardzo drobnych (o średnicach 10 – 300  $\mu\text{m}$ ) pęcherzyków powietrza równomiernie rozmieszczonych (150 – 200  $\mu\text{m}$  od siebie) w świeżej mieszance betonowej, które również pozostają w stwardniałym betonie. Pęcherzyki powietrza w betonie przerywają ciągłość kapilar. Przerywają podciąganie kapilarne wody. Woda zamarzając w kapilarach zwiększa swoją objętość, a powstający lód zamiast rozsadzać beton wciska się do pustych pęcherzyków, pełniących rolę komór kompensujących naprężenia.

**2.3. Znaczna poprawa mrozoodporności** – dozowanie – od 0,05 do 0,5 % masy cementu.

**Zastosowanie:**

- gotowe, suche mieszanki zapraw;
- betony hydrotechniczne;
- betony i zaprawy wykonywane w warunkach zimowych;
- betony na nawierzchnie drogowe i lotniskowe;
- zaprawy tynkarskie;
- okładziny zewnętrzne.

**2.4. Przyspieszające wiązanie** – skracają czas do rozpoczęcia przechodzenia mieszanki ze stanu plastycznego w stan sztywny.

**3. Domieszki bezchlorkowe** (azotany, azotyny, fluorki, gliniany – zwłaszcza sodu).

**Efekty działania:**

- przyspieszenie czasu wiązania;
- skrócenie czasu urabialności;
- możliwe obniżenie końcowej wytrzymałości;
- korozja stali zbrojeniowej;
- niebezpieczeństwo dla zdrowia;
- silne trucizny.

**3.1. Przyspieszające twardnienie** – zwiększają szybkość narastania wytrzymałości betonu, z/lub bez wpływu na czas wiązania i bez ujemnego wpływu na wytrzymałość końcową.

**Efekty działania:**

- przyspieszenie procesu hydratacji cementu,
- skrócenie czasu wydzielania ciepła,
- obniżenie temperatury zamarzania wody,
- stymulacja reakcji chemicznych i w efekcie przyspieszenie twardnienia,
- przyspieszenie narastania początkowej wytrzymałości betonu,
- oddziaływanie na czas wiązania,
- korozja stali zbrojeniowej,
- duży skurcz.

**Zastosowanie**

- prefabrykacja;
- prace wymagające szybkiego tempa robót.

**3.2. Opóźniające wiązanie** – przedłużają czas do rozpoczęcia przechodzenia mieszanki ze stanu plastycznego w sztywny. Są to produkty zmniejszające

rozpuszczalność składników cementu, głównie krzemianów i glinianów wapieniowych i tym samym zmniejszają początkową szybkość wiązania cementu. Mechanizm działania tych domieszek polega przede wszystkim na ich osadzaniu się na ziarnach cementu i tworzeniu na pewien czas warstewek opóźniających moment kontaktu cementu z wodą.

**Zastosowanie:**

- betonowanie w czasie upałów;
- wydłużony transport mieszanki betonowej (beton towarowy) pompowanie mieszanki betonowej;
- beton hydrotechniczny (masywy betonowe);
- beton architektoniczny;
- układanie betonu na dużych powierzchniach i przy dużych objętościach.

**3.3. Zwiększające wodoodporność** – zmniejszają absorpcję kapilarną stwardniałego betonu. Utrudniają penetrację i przepływ wody w materiale (inaczej – domieszki uszczelniające). Działają fizycznie, wypełniając pustki i kanaliki kapilarne oraz chemicznie, reagując z niektórymi składnikami cementu (np. z  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

**4. Domieszki kompleksowe** – domieszki wielofunkcyjne, wpływają na kilka właściwości świeżego lub stwardniałego betonu powodując więcej niż jedno główne działanie spośród określonych w normie. Są to preparaty o kombinowanym działaniu dwu- lub trójfunkcyjnym:

- uplastycznienie/upłynnienie;
- przyspieszenie/opóźnienie;
- napowietrzenie/uszczelnienie.

**4.1. Przeciwmrozowe** – są to produkty umożliwiające przebieg reakcji cementu z wodą w temperaturach ujemnych, nawet poniżej  $100^\circ\text{C}$ . Zasadniczo są to związki stosowane, jako środki przyspieszające twardnienie.

**Efekty działania:**

- obniżenie temperatury zamarzania wody w mieszance betonowej,
- przyspieszenie hydratacji cementu,
- zwiększenie ilości wydzielanego ciepła,
- obniżenie ilości wody zarobowej, a więc i niższe w/c.

**5. Inne domieszki:** ekspansywne, barwiące, zwiększające odporność betonu na działanie czynników chemicznych i na agresję biologiczną oraz domieszki zwiększające przyczepność betonu.

## Ćwiczenie 6.1.

### Badanie wpływu warunków prażenia gipsu na jego strukturę

#### Wprowadzenie

Jednym z częstszych problemów analitycznych jest oznaczanie zawartości wody krystalizacyjnej lub sorpcyjnej w substancjach stałych mających zastosowanie techniczne. Woda wchodzi w skład wielu substancji naturalnych lub otrzymywanych syntetycznie, od jej zawartości zależy wiele właściwości i często trzeba ją oznaczać. Jednym z najprostszych sposobów oznaczania wody jest metoda wagowa polegająca na pomiarze masy naważki badanej substancji przed i po wysuszeniu w suszarce lub wyprażeniu w odpowiedniej temperaturze. Niekiedy wystarcza suszenie w ekсыkatorze nad bezwodnym chlorem wapnia, stężonym kwasem siarkowym, stałym KOH, NaOH lub P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### Instrukcja wykonania ćwiczenia

Przy pomocy szczypec wyjąć z suszarki naczynko wagowe i wstawić je na 10 min. do ekсыkatora. Wystudzone naczynko wagowe zważyć na wadze analitycznej z dokładnością 0.1mg nasypać do niego około 2g gipsu otrzymanego do badania i powtórnie zważyć.

Naczynko wstawić do suszarki i uchylwszy pokrywę suszyć próbkę w temp. 200°C przez 0.5 godziny. Następnie próbkę wyjąć z suszarki, wstawić do ekсыkatora, zamknąć pokrywę i studzić przez 10min. Zamknięte naczynko zważyć na wadze analitycznej i ponownie wstawić do suszarki (otwarte) i suszyć przez 15min. Po ostudzeniu w ekсыkatorze ponowić ważenie. Jeżeli różnica pomiędzy ważeniami nie przekracza 1%, za prawidłowy przyjąć wynik drugiego ważenia. Jeżeli różnica jest większa zasięgnąć porady u prowadzącego ćwiczenia. Błąd pomiaru jest uzależniony od wilgotności powietrza i wystarczającego czasu suszenia danej próbki.

#### Przykład obliczania

masa pustego naczynka	$m_1 = 18.2342\text{g}$
masa naczynka z próbką przed suszeniem	$m_2 = 20.4565\text{g}$
masa naczynka z próbką po suszeniu	$m_3 = 20.3186\text{g}$
naważka próbki	$m_2 - m_1 = 2.2223\text{g}$
masa próbki po wysuszeniu	$m_2 - m_3 = 0.1379\text{g}$

$$\%H_2O = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 = \frac{0.1379}{2.223} = 6,12 [\%]$$

### Opracowanie wyników

1. Z różnicy mas naczynka z nieodwodnioną próbką oraz pustego naczynka obliczyć wielkość naważki gipsu.
2. Z różnicy mas naczynka z nieodwodnioną próbką i próbką po wysuszeniu obliczyć masę wody zawartej w próbce pierwotnej.
3. Z otrzymanych wielkości obliczyć procentową zawartość wody w próbce gipsu.

Tabela 36. Obliczanie % zawartości wody w gipsie

Oznaczenia dotyczą	L.p.	Masa[ g ]
Masa pustego naczynka	$m_1$	
Masa naczynka z próbką przed suszeniem	$m_2$	
Masa naczynka z próbką po suszeniu	$m_3$	
Naważka próbki	$m_2 - m_1$	
Masa próbki po wysuszeniu	$m_2 - m_3$	
$\%H_2O = \left[ \frac{(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} \right] \times 100$		

## Ćwiczenie 6.2.

### Oznaczanie procentowej zawartości wody w gipsie budowlanym

#### Cel ćwiczenia

Oznaczanie ubytku wody krystalizacyjnej gipsu dwuwodnego w temperaturze dehydratacji (160°C) i w temperaturze powyżej 350°C, a ponadto oznaczanie czasu wiązania oraz obserwacja pod mikroskopem kształtu ziaren otrzymanych preparatów.

#### Oznaczenie ubytku wody krystalizacyjnej gipsu dwuwodnego w czasie prażenia w temperaturze 160°C

Otrzymałą wstępnie osuszoną do badania próbkę gipsu dwuwodnego (ok.10g) należy utrzyć w moździerzu na proszek, a następnie:

- zważyć tygiel porcelanowy;
- odważyć w tyglu 2,0g utartego uprzednio gipsu;
- tygiel z próbką wstawić do suszarki na 40 minut;
- tygiel po wyjęciu z suszarki ostudzić w ekscyktorze;
- oznaczyć masę tygla z próbką wyprażonego gipsu;
- obliczyć ubytek masy próbki w procentach;
- próbkę wyprażonego gipsu pozostawić do obserwacji pod mikroskopem.

#### Oznaczenie ubytku wody krystalizacyjnej gipsu dwuwodnego w czasie prażenia w temperaturze 350°C

Równolegle można na drugiej półce pieca wykonać oznaczenie ubytku masy gipsu dwuwodnego w temperaturze powyżej 350°C, w tym celu należy: oznaczyć masę tygla kwarcowego; odważyć w tyglu 2,0g uprzednio wysuszonego i utartego gipsu dwuwodnego; tygiel kwarcowy z próbką umieścić nad płomieniem palnika przy użyciu trójkąta porcelanowego: ogrzewać przez 40 minut, lekko wstrząsać; po zdjęciu z palnika tygiel należy ostudzić w ekscyktorze; oznaczyć masę tygla z próbką i poddać obserwacji.

Tabela 37. Cechy strukturalne i fizyczne badanych spoiw

Temperatura prażenia	Ubytek Wody %	Pokrój kryształów- obserwacja	Rodzaj otrzymanego spoiwa
160 °C			
T> 350°C			
160°C			
T> 350°C			



## 7. Tworzywa polimerowe w budownictwie

### Wprowadzenie

Tworzywa sztuczne – materiały składające się z polimerów syntetycznych (wytworzonych sztucznie przez człowieka i niewystępujących w naturze) lub zmodyfikowanych polimerów naturalnych oraz dodatków modyfikujących takich jak np. napełniacze proszkowe lub włókniste, stabilizatory termiczne, stabilizatory promieniowania UV, materiały niepalne, środki antystatyczne, środki spieniające, barwniki itp. Najbardziej poprawnym terminem obejmującym wszystkie materiały zawierające, jako główny składnik polimer, bez rozróżniania, czy jest on pochodzenia sztucznego czy naturalnego, jest określenie *tworzywa polimerowe*. Tworzywa polimerowe stanowią osobną grupę materiałów obok materiałów ceramicznych, metali i ich stopów oraz drewna, które ze względu na budowę cząsteczek celulozy, również należy zaliczyć do naturalnych materiałów polimerowych.

Zaletą tworzyw polimerowych jest: mała gęstość, odporność na korozję oraz łatwością przetwórstwa (niskie koszty wykonywania dużych serii gotowych wyrobów w porównaniu do innych grup materiałów). Ta ostatnia cecha głównie zadecydowała o wielkim rozwoju przemysłu tworzyw polimerowych w XX wieku i ich obecną wielką powszechnością w życiu codziennym człowieka.

Wadami tworzyw polimerowych jest: mała odporność na wysokie temperatury i mniejsze właściwości mechaniczne (np. twardość, podatność na pęcznienie) w porównaniu do np. metali lub ceramiki. Pomimo że właściwości mechaniczne większości tworzyw polimerowych są mniejsze w stosunku do metali, to włókna z niektórych tworzyw polimerowych (np. aromatyczne poliamidy – *Kevlar*) mogą wykazywać większą wytrzymałość na rozciąganie (powyżej 3500MPa), nawet w stosunku do wysokogatunkowych stali. Podobnie bardzo wysoką wytrzymałością charakteryzują się kompozyty polimerowe.

Do wad tworzyw polimerowych zalicza się bardzo długi czas rozkładu, jeśli człowiek dokonuje zaśmiecania nimi środowiska naturalnego, czy też podczas składowania ich na składowiskach odpadów. Tymczasem tworzywa polimerowe stanowią doskonałe materiały wtórne do ponownego przerobu w technologiach recyklingu, gdzie na samym końcu powinny one kończyć *swoje życie*, jako materiał opałowy, ze względu na wysoką wartość opałową, często porównywalną do węgla.

Pod pojęciem ang .recyklingu– recykliczacji *rozumie się taki odzysk, który polega na powtórny przetwarzaniu substancji lub materiałów zawartych w odpadach w procesie produkcyjnym w celu uzyskania substancji lub materiału o przeznaczeniu pierwotnym lub o innym przeznaczeniu, w tym też recycling organiczny, z wyjątkiem odzysku energii.*<sup>34</sup>

Jej celem jest ograniczenie zużycia naturalnych surowców oraz zmniejszenie ilości odpadów. Pomimo zaawansowanych technologii w spalarniach odpadów, które eliminują emisję szkodliwych związków do środowiska, wciąż obserwuje się wysoki opór społeczny podczas wyboru lokalizacji spalarni odpadów. Spalanie tworzyw polimerowych w gospodarstwach domowych jest zabronione, gdyż, m.in. ze względu na niską temperaturę spalania, może powodować to emisję do atmosfery silnie trujących związków.

#### **Podział oraz sposoby wytwarzania i modyfikacji polimerów.**

Pod względem właściwości użytkowych polimery możemy podzielić na:

- elastomery – podczas próby na rozciąganie (w temperaturze pokojowej) wykazują, wydłużenie powyżej 100%, np. kauczuki;
- plastomery – podczas próby na rozciąganie - wydłużenie jest mniejsze niż 100% i pod wpływem obciążenia tworzywo trwale odkształca się plastycznie

**Plastomery** (najliczniejsza grupa tworzyw) dzieli się na:

- termoplastyczne (termoplasty), które mięknią pod wpływem podwyższonej temperatury i ponownie twardnieją po ochłodzeniu.
- termoutwardzalne (duroplasty), które pod wpływem ogrzewania mięknią a następnie utwardzają się nieodwracalnie.
- chemoutwardzalne, które utwardzają się nieodwracalnie po dodaniu specjalnych substancji zwanych utwardzaczami. Po utwardzeniu tworzywa te pod wpływem ogrzewania początkowo trochę mięknią a potem ulegają destrukcji.

---

<sup>34</sup> Według ustawy o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 roku (Dz. U. z 2001 r. Nr 62, poz. 628)

## Modyfikowanie właściwości polimerów

Modyfikację polimerów można prowadzić następującymi sposobami:

### 1. Sposób polimeryzacji (bez lub w obecności katalizatora)

**1.1** Polimeryzacja tzw. *wysokociśnieniowa* (bez użycia katalizatora) prowadzi do powstania polimerów liniowych często z rozgałęzieniami. Pewne uporządkowanie struktury polimeru można otrzymać przy wytwarzaniu tą metodą tworzyw usieciowanych przestrzennie.



Rys. 3. Rodzaje struktury polimeru: a) liniowa; b) rozgałęziona; c) usieciowana

**1.2.** Polimeryzacja przy użyciu katalizatorów pozwala na uzyskanie bardzo regularnego ułożenia przestrzennego monomerów w cząsteczce polimeru (bez rozgałęzień łańcucha). Regularność ta powoduje otrzymanie tworzywa o podwyższonej wytrzymałości mechanicznej i zwiększonej odporności termicznej.

### 2. Kopolimeryzacja

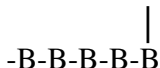
Polimeryzacji poddaje się dwa lub trzy rodzaje monomerów tworząc struktury:

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B- przemienne

-A-A-B-A-B-B-B-A-A-B- statystyczna

-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B- blokowa

-A-A-A-A-A-A-A-A-A- - szczepiona



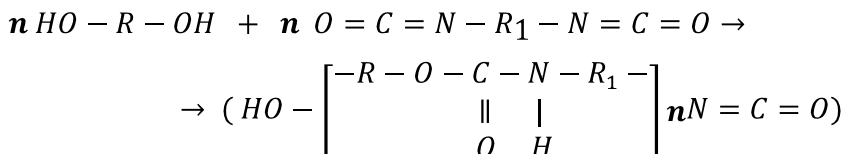
Na drodze kopolimeryzacji otrzymuje się jedno z popularniejszych tworzyw o nazwie ABS (akrylonitryl, butadien, styren) stosowane w przemyśle elektronicznym (obudowy) i motoryzacyjnym (listwy, osłony, kraty, klamki).

### 3. Stosowanie napelniaczy, pigmentów, barwników

Napelniacze – to włókna, skrawki materiału, proszki (szkło, mika, kreda, mączka drzewna) itp. substancje, które dodaje się do polimeru w celu

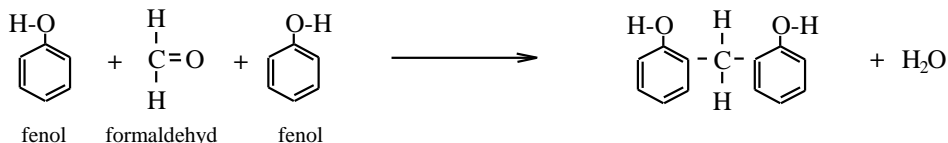


- monomery o różnej budowie, które łącząc się ze sobą zmieniają swoją strukturę przestrzenną. Mechanizm takiej reakcji polega na przemieszczeniu się atomu wodoru w cząsteczce monomeru. Przykładem może być synteza poliuretanu z diolu i diizocyjanianu, w której otrzymujemy polimer liniowy.<sup>35</sup>



diol + diizocyjanian  $\rightarrow$  poliuretan

**Polimeryzacja kondensacyjna** zachodzi, gdy jednakowe lub różne cząsteczki łączą się ze sobą tworząc polimer i wydzielą się produkt uboczny w postaci małej cząsteczki (np. wody). Przykładem takiej reakcji jest synteza żywic fenolowych z fenolu i aldehydu mrówkowego (formaldehydu).



symbol oznacza rodnik fenylowy.

Ponieważ fenol zawiera aktywne atomy wodoru również w innych położeniach przy pierścieniu aromatycznym, po utworzeniu się struktury łańcuchowej (jak w reakcji) polimeryzacja może przebiegać i w innych kierunkach i tworzą się struktury polimeryczne usieciowane przestrzennie.

**Polimeryzacja** to reakcja, w wyniku której związki o małej masie cząsteczkowej zwane monomerami lub mieszanina kilku takich związków reagują same ze sobą, aż do wyczerpania wolnych, grup funkcyjnych w wyniku czego powstają cząsteczki o wielokrotnie większej masie cząsteczkowej od substratów, tworząc polimer.

<sup>35</sup> symbol R we wzorach oznacza rodnik np. -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

## **Reakcje polimeryzacji można podzielić na:**

1. **Polimeryzacje stopniowe (polikondensacje)** – w których reakcja następuje *krok po kroku*, tj. najpierw reagują z sobą dwa monomery tworząc dimer a następnie dimery reagują z sobą tworząc tetramery itd.; w stopniowej polimeryzacji masa cząsteczkowa produktu bardzo silnie zależy od stopnia przereagowania monomerów zgodnie z równaniem Crothersa; aby uzyskać polimer o dużej masie cząsteczkowej należy osiągnąć wysoki stopień przereagowania monomerów

2. **Polimeryzacje łańcuchowe (addycyjne)** – w których reakcja następuje *lawinowo*, zaczyna się ona od reakcji inicjowania aktywnej formy monomeru, która jest w stanie przyłączać do siebie kolejne monomery w reakcji propagacji pozostając aktywna aż do momentu *śmierci* w wyniku reakcji terminacji. Reakcje terminacji i inicjacji przebiegają stosunkowo wolno, natomiast reakcja propagacji przebiega błyskawicznie, dzięki czemu można w tym procesie uzyskać polimery o dużych masach cząsteczkowych. W polimeryzacji łańcuchowej nie potrzeba osiągać wysokiego stopnia przereagowania monomerów; masa cząsteczkowa uzyskiwanego polimeru zależy głównie od stosunku szybkości reakcji inicjacji i terminacji do szybkości reakcji propagacji.

3. **Polimeryzacja żyjąca** – jest szczególnym przypadkiem polimeryzacji łańcuchowej. W zwykłej polimeryzacji łańcuchowej wszystkie trzy procesy – inicjowanie, propagacja i terminacja zachodzą cały czas równocześnie w trakcie jej trwania. Wszystko to powoduje, że w zasadzie stopień polimeryzacji powstającego polimeru jest w miarę stały w czasie trwania reakcji i niemal nie zależy od aktualnego stopnia przereagowania monomeru. W polimeryzacji żyjącej wszelkie reakcje terminacji są wyeliminowane, co znaczy, że raz powstałe centra aktywne mogą istnieć w nieskończoność.

Coraz więcej reakcji polimeryzacji wykorzystanych jest w przemyśle. Szybkość polimeryzacji uzależniona jest od temperatury, ciśnienia, ilości i rodzaju inicjatora lub katalizatora.

**Ze względu na techniczny sposób przeprowadzania polimeryzacji różni się:**

1. **Polimeryzacja w roztworze** (tzw. *polimeryzacja rozpuszczalnikowa*), w której środowiskiem polimeryzacji jest odpowiedni rozpuszczalnik, gdzie rozpuszczają się zarówno monomery jak i inicjator. Natomiast powstający polimer może się rozpuszczać (potem jest oddzielany od rozpuszczalnika lub też wykorzystywany w postaci roztworu), lub może się wytrącać (jest to tzw.

*polimeryzacja rozpuszczalnikowo-wytrąceniowa*). W przypadku ciekłych monomerów może się zdarzyć, że monomer jest jednocześnie rozpuszczalnikiem dla *swojego* powstającego polimeru, wówczas przyjmujemy, że jest to polimeryzacja blokowa.

2. **Polimeryzacja emulsyjną** – w której monomery tworzą micelle, zaś inicjator znajduje się w roztworze właściwym. Dla utrzymania odpowiedniej struktury miceli, do środowiska reakcji dodaje się związków pomocniczych, które regulują pH środowiska reakcji oraz napięcie powierzchniowe. Produktem polimeryzacji emulsyjnej jest lateks, który może stanowić gotowy produkt końcowy albo, z którego wyodrębnia się polimer poprzez proces koagulacji emulsji.

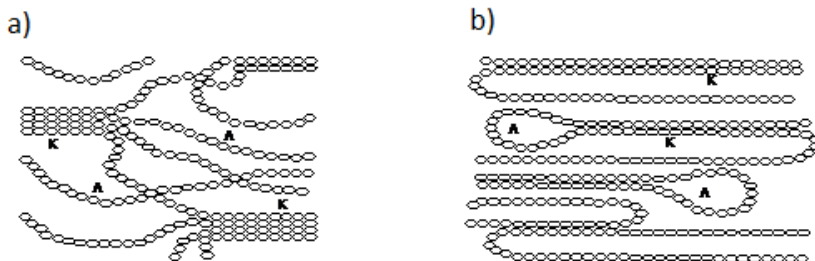
3. **Polimeryzacja w zawieszinie** (inne nazwy: polimeryzacja suspensyjna, perłkowa, mikroblokowa) – w której monomer tworzy dość spore krople zawieszone w roztworze a inicjator znajduje się w tych kropkach. Zawieszinę uzyskuje się poprzez intensywne mieszanie monomeru w substancji, w której monomer i inicjator są całkowicie nierozpuszczalne. W praktyce przemysłowej jest to zwykle woda. Polimeryzacja odbywa się wewnątrz kropli monomeru. W jej wyniku powstaje gotowy granulata polimeru.

4. **Polimeryzacja w bloku** – w którym do ciekłego monomeru dodaje się wprost inicjator. W wyniku polimeryzacji powstaje lity blok polimeru, który może stanowić produkt końcowy, lub który należy poddać granulacji. Podobnie jak przy polimeryzacji w roztworze polimer w miarę postępu reakcji może tworzyć jednolity roztwór i stopniowo się *zagęszczać* aż do litego bloku, lub może się wytrącać z mieszaniny reakcyjnej (wówczas trzeba go oddzielać od monomeru).

5. **Polimeryzacja w fazie gazowej** – w której monomerami są gazy o niskiej temperaturze krytycznej. Proces polimeryzacji prowadzony jest w adiabatycznych reaktorach rurowych lub autoklawach pod zwiększonym ciśnieniem. W wyniku tego rodzaju polimeryzacji powstaje zwykle pył polimeru, który odfiltrowuje się, a następnie stapia i granuluje.

6. **Polimeryzacja na granicy faz** – w której monomer znajduje się w jednej fazie ciekłej, zaś inicjator w drugiej. W przypadku polikondensacji każda z dwóch faz zawiera inny monomer (lub kilka monomerów w przypadku koopolikondensacji). Polimeryzacja odbywa się w punkcie styku obu faz. Powstający polimer jest natychmiast *wyciągany* z układu reakcji tak, aby utrzymać cały czas dużą powierzchnię styku faz. W wyniku tej polimeryzacji otrzymuje się włókna lub bardzo cienkie folie.

W praktyce przemysłowej najczęściej stosuje się polimeryzację perelkową i emulsyjną. Większość substancji polimerycznych w warunkach normalnych ma wygląd ciał stałych, ale pod wpływem ogrzewania przechodzi w stan elastyczny, następnie plastyczny, a później ulega rozkładowi termicznemu. Nie obserwuje się efektu topnienia, tak charakterystycznego dla ciał stałych. Jest to wynikiem specyficznej struktury substancji polimerycznych, która obok obszarów nieuporządkowanych (amorficznycch) zawiera obszary krystaliczne utworzone z wielu cząstek polimeru lub z jednej cząsteczki odpowiednio połałdowanej.

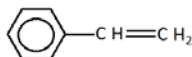


Rys. 4. Struktura krystalicznych obszarów w polimerach. krystaliczność międzylańcuchowa; b) krystaliczne fałdy łańcuchowe; K - obszar krystaliczny; A - obszar amorficzny.

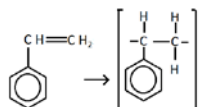
Ilość obszarów krystalicznych i ich wzajemne położenie wpływa na właściwości mechaniczne polimeru. Mała ilość obszarów krystalicznych będzie powodowała obniżenie temperatury mięknienia polimeru. Polimer taki będzie miał strukturę podobną do cieczy o dużej lepkości. Wytworzenie dużej ilości obszarów krystalicznych poprawi jego odporność termiczną, ale zwiększy kruchość. Będzie on miał właściwości bardziej podobne do ciała stałego. Dwa ważne tworzywa polistyren i polichlorek winylu w budownictwie zaliczane do plastomerów.

### Polistyren

Do termicznej i akustycznej izolacji ścian i stropów stosowane jest tworzywo sztuczne zwane polistyrenem. Płyty takie nazywają się styropianem. Polistyren to tworzywo sztuczne otrzymywane w wyniku polimeryzacji styrenu o wzorze strukturalnym:



Polimeryzacja styrenu zachodzi wg równania:

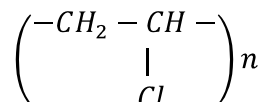




Tworzą się przy tym długie łańcuchy polimeru, w którym cząsteczki zawierają, co drugi atom węgla, przyłączone rodniki benzenu.

Styropian otrzymywany jest z półpłynnego polistyrenu, rozdmuchiwanego sprężonym dwutlenkiem węgla. Wytworzona pianka zastyga po ochłodzeniu na gąbczastą masę. Objętość styropianu jest wielokrotnie większa od użytego do jego otrzymywania polistyrenu.

Polichlorek winylu (PCV) powstaje przez polimeryzację chlorku winylu, jest polimerem o wzorze:

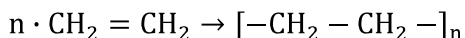


Odporny na chemikalia i rozpuszczalniki organiczne. W celu zmniejszenia kruchości w niskich temperaturach dodaje się do niego substancje modyfikujące (plastyfikatory). Samo gasnący, dobry izolator, stosowany szeroko w elektrotechnice, jako osłona przewodów. Służy do wyrobu: kształtek, rur, węży, folii i sztucznej skóry (folia PVC i sztuczna skóra przepuszczają niewielkie ilości pary wodnej).

Tworzywo to stosowane jest również do produkcji rur wodociągowych doprowadzających wodę do mieszkań. Polichlorek winylu z odpowiednim wypełniaczem odznacza się zróżnicowaną twardością. Wypełniacz, jako materiał tani, zmniejsza cenę takich wyrobów.

### Inne plastomery termoplastyczne

**Polietylen (PE)** – niskociśnieniowy (LDPE) i wysokociśnieniowy (HDPE). Otrzymywany jest przez polimeryzację etylenu:

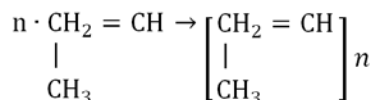


Zależnie od sposobu polimeryzacji otrzymuje się tworzywo o zróżnicowanych właściwościach. Zakres stosowalności cieplnej od 200 do 340K (-70° – 70° C).

Nie absorbuje wilgoci. Folia z polietylenu nie przepuszcza wody, ale łatwo przenikają przez nią składniki powietrza tlen i azot. Ze względu na niskie koszty i łatwość przeróbki polietylen posiada wszechstronne zastosowanie również jako izolator elektryczny.

**Polipropylen (PP)** – ma wyższy niż polietylen stopień krystaliczności i szerszy zakres stosowalności cieplnej 270 – 370K (0 – 100°C). Odporność chemiczna i dobre właściwości mechaniczne sprawiły, że polipropylen obok innych zastosowań jest obecnie szeroko stosowany do wyrobu części

w przemyśle motoryzacyjnym (np. zderzaki samochodów osobowych).  
Otrzymywany przez polimeryzację propylenu:

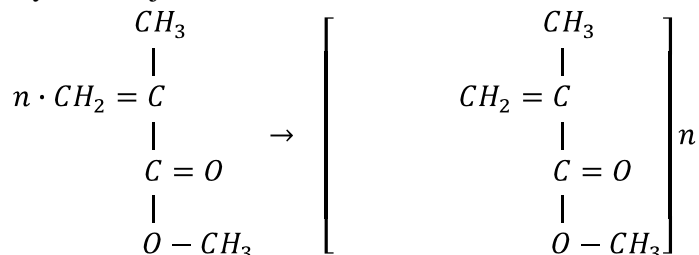


Wypiera on w tych zastosowaniach ABS, gdyż nadaje się dobrze do powtórnego przerobu (recyklingu). Bywa stosowany również w postaci włókna.

### **Polimetakrylan metylu (PMMA)**

Najpopularniejszy wśród polimerów pochodnych kwasu akrylowego. Dobry izolator, przezroczysty, odporny mechanicznie, ale dość kruchy zw. szkłem organicznym zw. szkłem organicznym. Polimery akrylowe są bazą do produkcji nowoczesnych wodnych lakierów emulsyjnych (bez rozpuszczalników organicznych) zw. szkłem organicznym

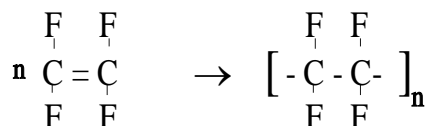
Otrzymywany w reakcji:



### **Politetrafluoroetylen (PTFE)**

Płyty, kształtki i powłoki powstają przez prasowanie i wygrzewanie proszku z PTFE( teflon) Dobry izolator ciepła i dielektryk. Może pracować do temperatury 530K (260°C), jest samosmarujący, ale płynie pod większymi obciążeniami mechanicznymi. Ze względu na technologię wytwarzania jest drogi i trudno jest uzyskać wyroby o nieporowatej, zwartej strukturze. Stosowany bywa w przypadku, gdy konieczne jest tworzywo o dużej odporności chemicznej i termicznej.

Otrzymywany na drodze polimeryzacji emulsyjnej tetrafluorku etylenu w postaci proszku:



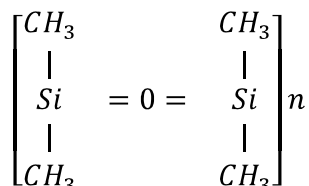


Wykazują dużą twardość i odporność na ścieranie. Stosowany do wyrobu kół zębatach i innych elementów trących. Dają się łatwo wyciągać w nić o dużej wytrzymałości używaną jako włókno do produkcji tkanin (produkcja pończoch i spadochronów).

## 1.2 Elastomery – tworzywa często stosowane w technice

### Kauczuk silikonowy (SI)

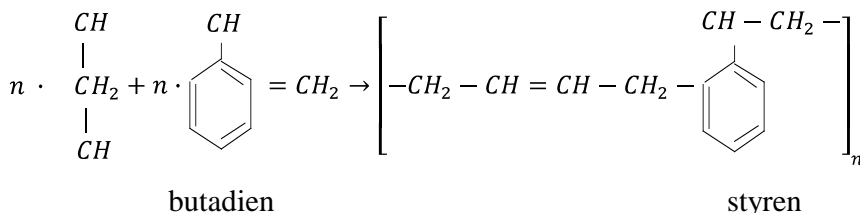
Łańcuchy polimeru łączone pomiędzy sobą w procesie wulkanizacji zawierają na przemian atomy tlenu i krzemu np.



Przez zmianę podstawników przy atomie krzemu można modyfikować właściwości otrzymanych polimerów nadając im np. elastyczność w niskich temperaturach. Polimer jest odporny na temperatury do 473K (200°C). Tworzywa tego typu mogą być również wytwarzane, jako usieciowane przestrzennie i w tej postaci używa się ich do wyrobu lakierów.

### Kauczuk butadienowo-styrenowy (SB)

Polimer ten wulkanizuje się na gorąco z dodatkiem siarki, która w miejscu podwójnych wiązań tworzy mostki między łańcuchami. W tej postaci stosowany jest w połączeniu z kauczukiem naturalnym do wyrobu dętek i opon. Otrzymywany przez kopolimeryzację butadienu ze styrenem.



### Kauczuk silikonowy (SI)

Łańcuchy polimeru łączone pomiędzy sobą w procesie wulkanizacji zawierają na przemian atomy tlenu i krzemu np.

Przez zmianę podstawników przy atomie krzemu można modyfikować właściwości otrzymanych polimerów nadając im np. elastyczność w niskich temperaturach. Polimer jest odporny na temperatury do 473K (200°C).

Tworzywa tego typu mogą być również wytwarzane, jako usieciowane przestrzennie i w tej postaci używa się ich do wyrobu lakierów.

### **Kauczuki poliuretanowe (PU)**

Są szczególnie odporne na ścieranie i działanie chemikaliów. Otrzymuje się je w procesie polimeryzacji addycyjnej z dioli (alkoholi z dwiema grupami -OH) i diizocyanianów lub triizocyanianów. Polimeryzując diole z triizocyanianami otrzymujemy polimery usieciowane przestrzennie. Szczególne znaczenie mają poliuretany spienione (pianki sztywne lub elastyczne), które dzięki dużej odporności na starzenie, małej gęstości i słabemu pochłanianiu wody stosuje się jako materiały termoizolacyjne.

**Równanie Carothersa (szybkość polaryzacji) – zależność wiążąca stopień przereagowania** grup funkcyjnych pochodzących od monomerów z stopniem polimeryzacji w reakcjach polimeryzacji stopniowej.

Stopień przereagowania grup funkcyjnych dany jest wzorem:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

gdzie:

$N_0$  – liczba grup funkcyjnych na początku reakcji,

$N$  – liczba grup funkcyjnych na koniec reakcji.

Z drugiej strony stopień polimeryzacji ( $I$ ) w reakcji polimeryzacji stopniowej jest równy:

$$I = \frac{N_0}{N}$$

Łącząc oba powyższe równania w jedno W. Carothers otrzymał prostą zależność:

$$I = \frac{1}{1 - p}$$

To proste równanie opisuje zasadniczą cechę procesów polimeryzacji stopniowej, która powoduje trudności w otrzymywaniu polimerów o dużym stopniu polimeryzacji. Na przykład przy 98% przereagowaniu stopień polimeryzacji wynosi 50. Aby osiągnąć stopień polimeryzacji rzędu 1000 potrzeba osiągnąć stopień przereagowania 99,9%, przy 99,99% przereagowania stopień polimeryzacji wynosi dopiero 10000.

W przypadku polimerów syntetycznych duży stopień polimeryzacji ma kluczowe znaczenie dla własności użytkowych tworzyw sztucznych opartych na tych polimerach.

Z równania tego wynika też, że aby osiągnąć wysoki stopień polimeryzacji w reakcjach polimeryzacji stopniowej, w których stosuje się dwa monomery, istnieje konieczność bardzo dokładnego, równo-molowego dozowania obu monomerów.

Tego rodzaju problemy nie występują w przypadku polimeryzacji łańcuchowej i dlatego w przemyśle preferuje się stosowanie polimeryzacji łańcuchowej zamiast stopniowej o ile to tylko jest możliwe.

## Ćwiczenie 7.1.

### Analiza płomieniowa wybranych tworzyw polimerowych

#### Instrukcja wykonania ćwiczenia

1. Otrzymałą próbkę obejrzyć i ocenić jej twardość, przez przeciągnięcie po niej bokiem stalowego kolca. Przeprowadzić próbę zadrapania ostrzem kolca i próbę wbicia kolca na głębokość ok. milimetra. Jeżeli wbicie kolca jest łatwe i nie powstaje wyraźna rysa przy zadrapaniu, to prawdopodobnie badane tworzywo jest termoplastyczne.
2. Posługując się pęsetą zanurzać próbkę w przygotowanych roztworach wodnych z dodatkiem detergentu o gęstościach:  $\rho = 1,0; 1,1; 1,15; 1,2$  [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] i na podstawie obserwacji o pływaniu czy tonięciu określić przybliżoną gęstość tworzywa.
3. Oplukaną w wodzie i osuszoną próbkę ująć pęsetą i zbliżając ostrożnie do bocznej części płomienia palnika ogrzewać. Jeżeli stwierdzimy, że próbka mięknie i ulega deformacji, podgrzewamy ją mocniej i próbujemy wyciągnąć z tworzywa nić. Z tworzyw termoplastycznych (używanych do wyrobu włókien) wyciągnięta nić jest bardzo cienka jak pajęczyna.
4. Brzeg tworzywa trzymanego w pęsecie wprowadzić do bocznej części płomienia palnika. Obserwować sposób spalania w płomieniu i poza płomieniem.

Tworzywo :

- niepalne – nie pali się w płomieniu.
  - samogasnące – pali się w płomieniu i gaśnie po wyjęciu.
- Płomień:
- świecący – zewnętrzna część płomienia jest żółto-biała
  - silnie kopcący – czarny dym lub kłaczki sadzy (można wnioskować o obecności polistyrenu)
5. Określić zapach powstający przy spalaniu:
    - ostry – formaldehydu, fenolu lub chlorowodoru (można wnioskować obecność polichloreku winylu lub poliwęglanu)
    - słodkawy mdlący – kwiatowy lub owocowy (może polimetakrylan metylu)

Dopiero na podstawie i porównaniu wszystkich cech możemy wyciągać ostateczne wnioski. Na podstawie danych z obserwacji wszystkich cech badanego tworzywa po porównaniu ich z danymi w Tabeli 37 i przeprowadzeniu prób porównawczych z próbkami wzorcowymi możemy określić

grupe, do której należy badany polimer. Ostateczne wnioski wyciągamy po przeprowadzeniu prób dodatkowych podgrzewając tworzywo w próbówce i badając odczyn oparów zwilżonym papierkiem wskaźnikowym.

**Tabela 38. Cechy charakterystyczne wybranych polimerów**

Lp.	Polimer	Wygląd próbki	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Palność	Płomień	Zapach
1	Polietylen	mleczny, miękki tłusty w dotyku	0.9	po zapaleniu pali się dalej sam	świecący z niebieskim wnętrzem	łagodny, palonej świecy
2	Polichlorek winylu	elastyczny twardy lub miękki	1.3	w płomieniu palny poza płomieniem gaśnie	żółty, po brzegach zielony, białe dymy	ostry, duszący chlorowodoru
3	Polistyren	twardy, kruchy, łatwy do zadrapania	1.0	po zapaleniu pali się dalej sam	świecący na żółto, w dymie kłaczkowaty	mdły, słodko kwiatowy
4	Polimeta-krylan metylu	twardy, kruchy, łatwy do zadrapania	1.2	po zapaleniu pali się dalej sam, obok części spalonej powstają bańki	świecący na żółto trzeszczący	słodko owocowy
5	Policzterofluoetylen (teflon)	mleczny, miękki tłusty w dotyku	2.1	nie pali się, silnie ogrzany rozkłada się	—	—
6	Poliformaldehyd	mleczny, twardy, lekko tłusty w dotyku	1.4	po zapaleniu pali się dalej sam, kapie	świecący, na niebiesko trzeszczący	ostry – formaldehydu
7	Poliwęglan	twardy, nie modyfikowany lekko żółty lub przezroczysty	1.2	w płomieniu pali się, gaśnie po wyjęciu, zwęglając tworząc pęcherze	świecący, kopący	ostry, zbliżony do fenolu
8	Poliuretan	elastyczny	1.2	po zapaleniu pali się dalej sam	świecący	charakterystyczny ostry, słaby
9	Poliamid	miękki, tłusty w dotyku	1.1	zapalony pali się dalej sam, powstają bańki, topi się i można wyciągnąć nić.	świecący, niebieskawo żółty brzegiem	podobny do palonych włosów



10	Żywica epoksydowa	twarda, koloru bursztynu, trudna do zarysowania	1.3	po zapaleniu pali się dalej sama	świecący, kopcający	Nieprzyjemny charakterystyczny, słodko ostry
11	Żywica poliestrowa	twarda, ciężka, biała rysa	1.3	po zapaleniu pali się dalej sama	świecący żółto	podobny do polistyrenu ale bardziej słodki
12	Aminoplasty	biały lub kremowy, trudny do zarysowania	1.3	nie pali się ale zwęгла i pęka, czysto białe brzegi nadpalonej próbki		rybi
13	Fenoplasty	czarny lub brązowy, twardy, rysa żółta	1.4	nie pali się lub pali się słabo, w płomieniu pęka	jeżeli pali się to płomień jest jasny i kopcający	ostry zapach fenolu i formaldehydu

**Tabela 39**Próby dodatkowe

<b>Aminoplasty</b>	Próbkę ogrzewać w probówce i badać odczyn oparów papierkiem wskaźnikowym. Odczyn alkaliczny potwierdza ich obecność.
<b>Poliamidy</b>	Jak wyżej, lecz próbka się topi
<b>Polistyren</b>	Powstają prawie wyłącznie lotne produkty zapach charakterystyczny (słodko kwiatowy)
<b>Polimetakrylany</b>	Jak wyżej, lecz odczyn oparów lekko kwaśny
<b>Polichlorek winylu</b>	1. Wprowadzić próbkę do płomienia na druciku miedzianym. Zielona barwa płomienia potwierdza obecność PCV 2. Ogrzewać próbkę w probówce i badać odczyn wydzielających się oparów wilgotnym papierkiem wskaźnikowym, odczyn silnie kwaśny potwierdza obecność PCV

**Tabela 40.** Tabela obserwacji zachowania się polimeru podczas analizy płomieniowej

Cechy próbki	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
Termoplastyczność			
Palność			
Wygląd płomienia			
Zapach			
Elastyczność			
Przezroczystość			
Możliwość do zarysowania			
Gęstość			
Odczyn utleniających się gazów			
Pozostałość po całkowitym spaleniu			
<b>Rodzaj tworzywa</b>			

## Ćwiczenie 7.2.

### Analiza tworzyw zmodyfikowaną metodą Liebermanna-Storcha-Morawskiego

#### Instrukcja wykonania ćwiczenia

Część próbki umieszczona na szkiełku zegarkowym dodaje kilka kropli bezwodnika octowego oraz jedną kroplę stężonego kwasu siarkowego i po upływie ½ godziny obserwuje zabarwienie roztworu polimeru.

Próbkę też można umieścić w probówce w obecności kilku mililitrów bezwodnika octowego ogrzać i po ochłodzeniu dodać kilka kropel stężonego kwasu siarkowego, następnie zaobserwować zabarwienie roztworu. Na podstawie barwy roztworu można zidentyfikować niektóre polimery wg tabeli poniżej (Tab.40.)

Tabela41. Identyfikacja polimerów metodą Liebermanna-Storcha-Morawskiego

Polimer	Barwa polimeru
Polistyren	brak zabarwienia
Poliamid	
Poltetrafluoroetylen	
Polizobutylen	
Kauczuk wulkanizowany	
Kauczuk chlorowany	
Żywica mocznikowo-formaldehydowa	
Żywica melaminowo- formaldehydowa	
Polichlorek winylu	Niebieska
Polichlorek winylidenu	Żółta
Poliocetan winylu	Zielona
Koopolimer chlorek winylu/octan winylu	zielona od niebieskiej do brązu
Polichloropren	Czerwonobrazowa
Azotan celulozy	wydziela się NO <sub>2</sub>
Żywica fenolowo- formaldehydowa	Różowa

Tabela 42. Obserwacja reakcji barwnych- po dodaniu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wyniki

Nr próbki	Zabarwienie roztworu	Rodzaj reakcji
Próbka 1		
Próbka 2		
Próbka 3		

## 8. Spoiwa żywiczne w budownictwie

### Wprowadzenie

Spoiwa żywiczne są stosowane w budownictwie do celów specjalnych, zwłaszcza w warunkach zwiększonej agresji chemicznej. Spoiwa żywiczne możemy podzielić w zależności od reakcji ich utwardzania, które są otrzymywane na drodze polimeryzacji (epoksydowe, poliuretanowe, silikonowe, akrylowe, styrenowe) i na drodze reakcji polikondensacji (furanowe, mocznikowe, fenolowe, czy melaminowe). Z wykorzystaniem spoiw żywicznych otrzymujemy kompozyty (kity, zaprawy, laminaty, betony), jako połączenie dużej odporności chemicznej z dużą wytrzymałością mechaniczną i szczelnością tych materiałów. Dużą zaletą tych materiałów jest krótki czas potrzebny do osiągnięcia sprawności użytkowej, dobrej przyczepności i szczelności. Podział spoiw wynika także z różnicy sposobu tężenia.

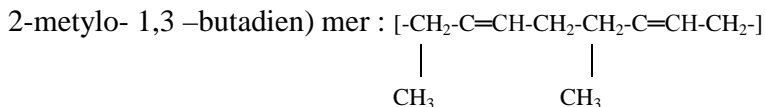
Największe wykorzystanie mają żywice epoksydowe, poliestrowe, akrylowe oraz furanowe i fenolowe. Przy doborze żywicy należy zwrócić uwagę na warunki tworzenia kompozycji spoiwa: temperaturę, wilgotność.

Żywice syntetyczne po utwardzeniu tworzą substancje o specyficznej budowie zwane polimerami, związki o dużej masie cząsteczkowej – produkty reakcji polimeryzacji monomerów ( patrz rozdział poprzedni).

- Homopolimer – to polimer zbudowany z identycznych monomerów.
- Heteropolimer- to polimer zbudowany z różnych monomerów.

Wyróżnia się polimery naturalne takie jak:

Kauczuk naturalny, polisacharydy → skrobia → celuloza, białka.  
Monomer kauczuku – nazwa izopren  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$  - naturalny



Zastosowanie kauczuku do produkcji opon, ebonitu.

Kauczuki syntetyczne

Polibutadien (PB, PBA)

Monomer:



but-1,3-dien (1,3-butadien)

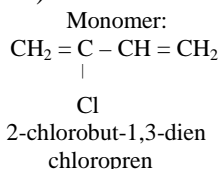
Polimer:  $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$

polibutadien

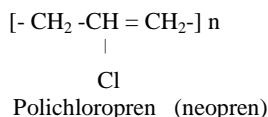
Właściwości: odporny na wysoką temperaturę, nieprzepuszczalny dla wody, elastyczny w szerokim zakresie temperatur, wytrzymały na rozciąganie, palny (wydziela się gryzący dym).

Zastosowanie: sztuczna guma (uszczelki, opony, artykuły gospodarstwa domowego, itd.), elastyczne żele, farby lateksowe, elastyczne tkaniny, liny, kleje.

Polichloropren (Neopren)



Polimer:



Właściwości: większą odporność na oleje i inne rozpuszczalniki organiczne, niż kauczuki polibutadienowe, wolniej ulega starzeniu, palny, samogasnący.

Zastosowanie: jak kauczuki butadienowe, ponadto tkaniny podgumowane (pontony ratunkowe), skafandry nurkowe, odzież ochronna do uprawiania sportów wodnych, opaski rehabilitacyjne.

Żywice epoksydowe – tworzywa chemoutwardzalne (duroplasty) otrzymywane w wyniku polikondensacji epichlorohydryny lub dwuchlorohydryny gliceryny z fenolami dwuwodorotlenowymi. Charakteryzują się doskonałą przyczepnością. Mogą być stosowane z napełniaczami, np. kaolinem, talkiem, grafitem, sproszkowanymi metalami (napełniacze modyfikują własności z odpowiednim napełniaczem przewodzą prąd). Żywice stosowane są w postaci lanej (do hermetyzacji elementów urządzeń elektrochemicznych, odlewania), laminatów na podłożu włókien szklanych do produkcji klejów do łączenia metali oraz produkcji lakierów antykorozyjnych. Przez przyłączenie kwasu akrylowego lub metakrylowego do żywic epoksydowych otrzymuje się żywice epoksyakrylowe (estrowinyłowe), stosowane jako kleje i lakiery.

Duroplasty, żywice utwardzalne, grupa tworzyw polimerowych (plastomery) przechodzących nieodwracalnie ze stanu plastycznego w stan utwardzony w wyniku działania podwyższonej temperatury (tworzywa termoutwardzalne), pod wpływem czynników chemicznych (tworzywa chemoutwardzalne), bądź w wyniku łącznego działania temperatury i czynników chemicznych. Duroplast stosowane są w postaci mieszanek (żywica + napełniacz) do tłoczenia laminatów, tworzyw piankowych, żywic technicznych, klejów, lakierów. Najważniejszymi duroplastami są: fenoloplasty, aminoplasty, żywice polimerowe nienasycone, żywice epoksydowe i część żywic silikonowych.

Zaletami, które wpływają na ich powszechne zastosowanie są sztywność, stabilność struktury, nierozpuszczalność oraz dobre cechy elektroizolacyjne. Wady to kruchość ( w wyniku dodawanych napełniaczy) oraz niemożność powtórnego formowania.

Żywice poliestrowe – ogólna nazwa wielkocząsteczkowych estrów wielozasadowych kwasów i wielowodorotlenowych alkoholi, otrzymywanych w wyniku polikondensacji dwuzasadowych kwasów lub ich bezwodników z dwuwodorotlenowymi alkoholami. Żywice poliestrowe dzieli się na: żywice alkidowe, poliestry nienasycone (żywice poliestrowe nienasycone) i poliestry nasycone (żywice poliestrowe nasycone). Stosowane są jako żywice do laminatów, lakiernicze i lane (np. budowy łodzi, zbiorników) do wyrobu maszyn, sprzętu sportowego, galanterii, elementów wyposażenia w samochodów.

Utwardzacze – do żywic epoksydowych są to związki chemiczne, które w wyniku reakcji powodują przestrzenne usieciowanie żywic nadając jej cechy kleju lub tworzywa chemoutwardzalnego. Wyróżnia się utwardzacze typu pierwszorzędowe i drugorzędowe dwumiany, wieloaminy alifatyczne i aromatyczne, polimerkaptany zawierające aktywne centra wodorowe, które reagują tylko grupami epoksydowymi. Natomiast bezwodniki kwasowe reagują także z grupami wodorotlenowymi zwiększając gęstość usieciowania utwardzonej żywicy. Mogą być także stosowane utwardzacze, które nie zawierają czynnych atomów wodoru są to kwasy i zasady typu Lewisa, które powodują polimeryzację jonową, np.: fluorek boru i aminy trzeciorzędowe.

Utwardzacze do żywic można podzielić na grupy:

- I. Utwardzacze aminowe (aminy alifatyczne, aminy cykloalifatyczne, aminy aromatyczne)
- II. Utwardzacze poliamidowe

III. Utwardzacze amidowe

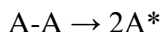
IV. Utwardzacze bezwodnikowe

V. Utwardzacze typu kwasów i zasad, które powodują polimeryzację jonową.

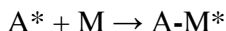
Inicjator – to związek chemiczny lub zjawisko fizyczne zapoczątkowujące lub przyspieszające reakcję chemiczną. W odróżnieniu od podobnie działających katalizatorów, inicjatory chemiczne zużywają się bezpowrotnie w trakcie reakcji.

Inicjatory chemiczne ulegają zazwyczaj rozkładowi z wydzieleniem aktywnych cząsteczek (jonów lub rodników), które następnie reagują z jednym z substratów, trwale się do niego przyłączając, co modyfikuje własności tego substratu tak, że jest on zdolny dalej reagować.

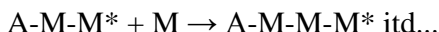
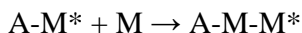
Przykładem tego rodzaju procesu jest m.in. reakcja polimeryzacji rodnikowej. W pierwszym etapie inicjator ulega samorzutnemu rozpadowi (zwykle pod wpływem ciepła lub światła) na dwa rodniki:



w drugim etapie rodniki pochodzące z inicjatora przyłączają się do monomeru, na skutek czego powstaje jego aktywna forma:



Która w dalszym etapie jest zdolna do przyłączania kolejnych monomerów:



W efekcie powstaje polimer posiadający na jednym z końców fragment inicjatora, pochodzący z pierwotnego jego rozpadu:

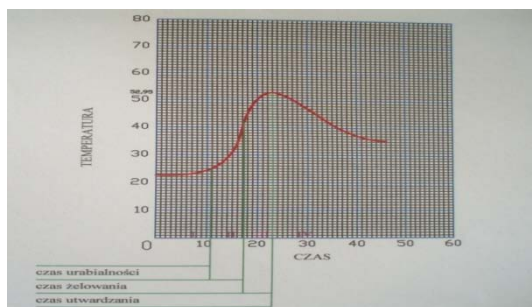


### **Instrukcja wykonania ćwiczenia**

Utwardzanie spoiwa żywicznego jest procesem egzotermicznym i towarzyszy mu stopniowa zmiana właściwości mieszanki. Można wyróżnić zasadnicze fazy w zależności od zmiany temperatury spoiwa podczas utwardzania:

- I – fazę ciekłą, okres (czas urabialności), właściwości składników po zmieszaniu zachowują pierwotną konsystencję;
- II – fazę żelowania, okres (czas żelowania), cząsteczki łączą się z przegrupowaniem, rośnie temperatura i lepkość układu;

- III – faza utwardzania, okres (czas utwardzania), wzrasta gęstość mieszanki, żel przechodzi w formę elastyczną, temperatura układu osiąga maksimum;
- IV – dotwardzania, skurcz i relaksacja naprężeń. okres (czas dojrzewania), następuje dalsze przegrupowanie wzrost usieciowania makrocząsteczek, temperatura maleje, lepkość wzrasta, w końcu tworzywo przechodzi w stan szklisty Rys.6



**Rys.6. Wykres zależności temperatury w czasie procesu**

W praktyce zahamowuje się niekiedy proces utwardzania przez ochłodzenie, zanim nastąpi żelowanie: uzyskuje się wtedy topliwą rozpuszczalną półprodukt, który nadaje się do dalszego przerobu przez utwardzanie w podwyższonej temperaturze np. w postaci tzw. *preimpregnatów*.

W zadaniu określa się charakterystykę procesu utwardzania dwóch rodzajów żywic syntetycznych: żywicy poliestrowej i żywicy epoksydowej. Te żywice w zależności od ich właściwości mają różny charakter zastosowania, jako spoiwa betonopodobnych kompozytów.

Żywice poliestrowe ze względu na podatność działaniu alkaliów, ze względu na swoją budowę łatwo hydrolizują się i nie powinny być stosowane bezpośrednio z betonami cementowymi (z tego względu są wykorzystywane do prefabrykatów z betonów żywicznych).

Żywice epoksydowe są odporne na kwasy i alkalia, mogą być stosowane do wykonywania posadzek, a także napraw i ochrony przed korozją. Pod warunkiem zapewnienia suchej powierzchni posadzek z betonów cementowych, w chwili nakładania kompozytów epoksydowych.

## Ćwiczenie 8.1.

### Badanie szybkości utwardzania (żelowanie) tworzyw polimerowych

#### Cel ćwiczenia

Pomiar przeprowadza się w celu określenia reaktywności spoiw żywicznych na podstawie krzywych żelowania tj. zmian temperatury w czasie procesu utwardzania. Należy także określić wpływ utwardzacza na właściwości spoiw.

Stosowane odczynniki:

- Żywica epoksydowa, utwardzacz do żywicy epoksydowej
- Żywica poliestrowa, inicjator do żywicy poliestrowej

Sprzęt potrzebny do wykonania zadania to waga automatyczna i zestaw do określania krzywej utwardzania (żelowania) składa się: termometr cyfrowy, próbówki szklane, gliceryna, izolacja termiczna, pojemniki polietylenowe, izolacja w postaci naczyń, strzykawki do odmierzania składników mieszanki, bagietki do mieszania.

Żywice poliestrowe są podatne na działanie alkaliów (łatwo ulegają hydrolizie), z tego też względu są wykorzystywane przede wszystkim do wytwarzania prefabrykatów z betonów żywicznych.

*Próbki nie wolno dotykać po rozpoczęciu pomiaru, grozi poparzeniem*

#### Opis poszczególnych etapów zadania

Zadanie polega na badaniu przebiegu polimeryzacji żywicy poliestrowej i wpływu ilości inicjatora na proces utwardzania. Probówkę napełnić do połowy gliceryną. Odważyć ok. 20g żywicy poliestrowej z dokładnością 0,1g i zapisać dokładną wagę w formularzu sprawozdania. Następnie odważyć od 1% do 4% inicjatora (wg wskazówek prowadzącego ćwiczenia) z dokładnością 0,1g i wymieszać z żywicą.

W próbce umieścić termometr cyfrowy zanurzony w próbówce zawierającej glicerynę. Przystąpić do pomiaru i odczytywać zmiany temperatury z dokładnością 0,1°C, początkowo co 5min. Częstotliwość odczytu temperatury zwiększyć wraz ze wzrostem temperatury (co 1min) tak aby zanotować maksimum temperatury. Pomiar zakończyć, gdy nastąpi spadek temperatury o ok. 10°C. Pomiar powtórzyć ze zmienioną ilością inicjatora. Zadanie to można także analizować z żywicą epoksydową i różną zawartością utwardzacza (wg wskazówek).



Wykonanie pomiaru I:

- a) odmierzanie odpowiednich porcji w jakich powinny zostać zmieszane żywica i utwardzacz / inicjator (podać rzeczywistą zawartość  $m_1$  – masa żywicy,  $m_2$  – masa z utwardzaczem/inicjatorem);
- b) mieszanie substancji;
- c) umieszczanie próbki z gliceryną w pojemniku z próbką,
- d) zanurzenie czujnika temperatury w próbówce po 60 sekundach,
- e) odczyty temperatur po okresie 5-10 min co 1min.

Próbki utwardzonych żywic względnie pozostawia się na następne zajęcia związane z pomiarem twardości żywic poliestrowych i epoksydowych.

### Opracowanie wyników:

Na podstawie uzyskanych wyników przeanalizować wpływ ilości inicjatora na przebieg procesu utwardzania. Sporządzić wykres przedstawiający zmiany temperatury podczas procesu utwardzania, wyznaczyć czas urabialności, żelowania i utwardzania. Wyciągnąć wnioski na podstawie własnych pomiarów wpływu zawartości inicjatora na wyżej wymienione parametry.

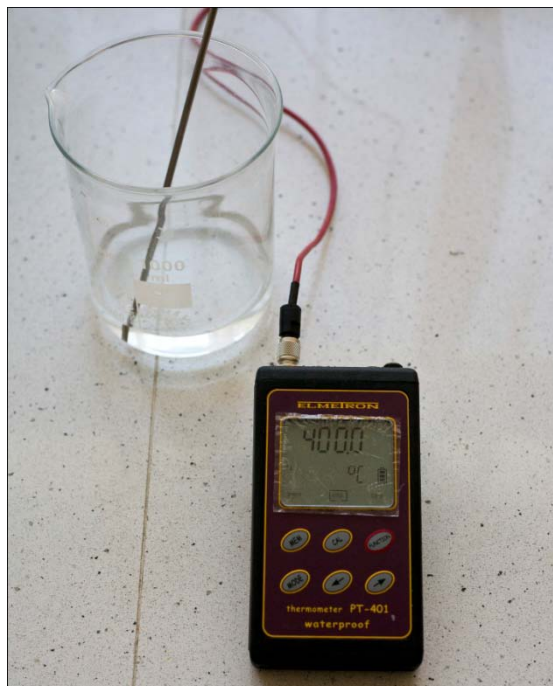
**Tabela 43. Tabela pomiarów i wyników badanie szybkości utwardzania (żelowanie) tworzyw poliestrowych**

	Żywica poliestrowa		Żywica epoksydowa	
	inicjator		utwardzacz	
	1%.	2%	4%	8%
Lp. czas [min]	Po 5 – 10 min Temperatura [°C]	Po 5 – 10 min Temperatura [°C]	Po 5 – 10 min Temperatura [°C]	Po 5 – 10 min Temperatura [°C]
11				
12				
13				
14				
...				
itd.				

Tabela44. Parametry reakcji zachodzące podczas utwardzania

Parametr	Żywica poliestrowa		Żywica epoksydowa	
	inicjator		utwardzacz	
	1%	2%	4 %	8 %
	m1 =	m 2 =	m1 =	m2=
Czas/ temperatura				
Czas urabialności [min]				
Czas urabialności [min]				
Czas utwardzania [min]				
Maksymalna temp. [°C]				

Wyznacz szczyt egzotermiczny w formie wykresu.



Fot. 5. Cyfrowy miernik temperatury

## Ćwiczenie 8.2.

### Badanie twardości polimerów

#### Wprowadzenie

Twardość można określić, jako opór jaki stawia tworzywo, gdy wciska się odpowiedni wgłębnik z materiału o wiele większej twardości aby wywołać odkształcenie. Istota metod pomiaru twardości polega na wciskaniu znormalizowanego wgłębnika w powierzchnię badanego tworzywa. Obciążenie może być wywierane w sposób statyczny lub dynamiczny. Istnieje wiele metod pomiaru, w których stosuje się o różnych kształtach wgłębniki, takich jak kulki, stożki, lub ostrosłupy. Mimo wielu niedogodności pomiar ma wiele zalet:

Jedną z zalet jest możliwość przeprowadzenia pomiaru w warunkach, w których badanie właściwości mechanicznych nie może być przeprowadzone, szybkość i dokładność wykonywania. Prosty sposób ustalania związków między innymi pomiarami. Istnieje grupa metod stosowanych do pomiaru tworzyw w stanie szklistym i do tworzyw bardzo miękkich. W grupie metod do tworzyw szklistych najszersze zastosowanie znalazła metoda wciskania kulki. Metoda polega na jej wciskaniu w płaską powierzchnię badanego tworzywa pod obciążeniem prostopadłym. Z definicji twardość jest obliczana jako stosunek działającego obciążenia ( $F$ ) [ N] do powierzchni odcisku ( $A$ )[ $\text{mm}^2$ ] pole odcisku. W metodzie wciskania kulki wzór przyjmuje postać;

$$T = \frac{F}{\pi Dh}$$

gdzie:

D – średnica kulki [mm];

h – głębokość odcisku w [mm];

F – obciążenie siła [ N].

Do górnej części przyrządu mocuje się czujnik mikrometryczny do odczytu wartości zagłębienia kulki, oprawka wgłębnika oraz mechanizm dźwigniowy do wywierania obciążenia. W dolnej części przyrządu znajduje się nakrętka służąca do ponoszenia i opuszczania stolika pomiarowego. Twardościomierz posiada obciążenie wstępne oraz obciążenia podstawowe w kilku zakresach. W skład wyposażenia pomiarowego do pomiaru twardości tworzyw polimerowych wchodzi także suwmiarka do pomiaru grubości i sekundomierz do pomiaru czasu trwania obciążenia.

Pomiar twardości można przeprowadzić *metodą Shore'a*. Podstawowym elementem twardościomierza jest wgłębnik w kształcie iglicy z zakończeniem mającym postać stożka ściętego bądź z zakończeniem stożkowym z zaokrągleniem. Na dolnej części korpusu przyrządu umieszczony jest przycisk, który przez mechanizm dźwigniowy powoduje naciśnięcie stolika przedmiotowego z próbką do iglicy. Stanowisko pomiaru twardości ilustruje Fot.6.



Fot. 6. Stanowisko do pomiaru twardości tworzyw polimerowych

### Wykonanie pomiaru<sup>36</sup>

Kolejność czynności przy przeprowadzaniu pomiarów jest następująca:

- ułożyć próbkę z tworzywa na stoliku;
- podnieść stolik przy pomocy nakrętki do zetknięcia się z kulką pomiarową;
- nałożyć wgłębnik obciążenie wstępne, w tym celu należy w dalszym ciągu podnosić stolik pomiarowy do momentu, kiedy strzałka wskaźnika pokryje się z czerwonym punktem skali pomocniczej;
- wyrzucić na wgłębnik obciążenie podstawowe o wartości podanej przez prowadzącego dobranej, w taki sposób aby zagłębienie się kulki w badane

<sup>36</sup> Wskazówki – przed przystąpieniem do pomiaru twardości, próbki przechowuje się w temperaturze  $20 \pm 0^{\circ}\text{C}$  i wilgotności względnej powietrza  $65 \pm 5\%$ .

tworzywo, wskazywane przy nałożonym obciążeniu po 1min działania tego obciążenia wynosiło od 0,15 do 0,36mm;

- odczytać na czujniku mikrometrycznym po czasie 1min wartość zagłębienia wgłębnika w próbkę – h;
- zdjąć z wgłębnika obciążenie podstawowe;
- opuścić stolik;
- wykonać co najmniej pięć pomiarów.

Próbki do pomiaru twardości powinny mieć pole powierzchni wystarczające do pomiaru, co najmniej pięciu pomiarów. Wskazane jest, aby odległość punktu od krawędzi próbki wynosiła, co najmniej 6mm i o grubości nie mniejszej niż 5mm. Próbkę należy położyć na gładkiej płaszczyźnie, po czym ustawić przyrząd pomiarowy tak, aby wsporniki przylegały do powierzchni próbki. Następnie docisnąć próbkę do iglicy pomiarowej za pomocą przycisku i po 3s odczytać wskazania przyrządu. W przypadku próbek, dla których zaobserwowano dalsze zagłębienie się iglicy twardość należy odczytać po 15s. Pomiary wykonać przynajmniej w pięciu punktach. na powierzchni próbki.

**Tabela 45. Tabela pomiarów i wyników twardości żywic polimerowych**

Lp.	Material próbki	Twardość [ $^{\circ}\text{Sh}$ ]	$^{\circ}\text{Sh}_{sr}$
1			
2			
3			
4			$S_{Sh}$
5			
6			
7			
...			

- Opis sposobu przygotowania i wymiary próbek
- Charakterystykę próbek
- Warunki pomiaru
- Wnioski

## Ćwiczenia 8.3.

### Badanie szybkości utwardzania modyfikowanych tworzyw poliestrowych

#### Cel ćwiczenia

Pomiar przeprowadza się w celu określenia reaktywności modyfikowanych spoiw żywicznych na podstawie krzywych żelowania tj. zmian temperatury w czasie procesu utwardzania. Należy także określić wpływ ilości modyfikatora na właściwości spoiw (twardość).<sup>37</sup> Stosowane odczynniki to dodatki modyfikujące (np. cięte włókno szklane) i żywica poliestrowa, inicjator do żywicy poliestrowej

Sprzęt potrzebny do wykonania zadania to waga automatyczna i zestaw do określania krzywej utwardzania (żelowania) składa się: termometr cyfrowy, próbówki szklane, gliceryna, izolacja termiczna, pojemniki polietylenowe, izolacja w postaci naczynia, strzykawki do odmierzenia składników mieszanki, bagietki do mieszania.

#### Opis poszczególnych etapów zadania

Zadanie polega na badaniu przebiegu polimeryzacji żywicy poliestrowej i wpływu ilości modyfikatora na proces utwardzania. Probówkę napełnić do połowy gliceryną. Odważyć ok. 20g żywicy poliestrowej z dokładnością 0.1g i zapisać dokładną wagę w formularzu sprawozdania. Następnie odważyć 1% inicjatora i dodać od 1% i 4% włókna szklanego (wg wskazówek prowadzącego ćwiczenia) z dokładnością 0,1g i wymieszać z żywicą łącznie w czasie 60 s.

W próbce umieścić termometr cyfrowy zanurzony w próbówce zawierającej glicerynę. Przystąpić do pomiaru i odczytywać zmiany temperatury z dokładnością 0,1°C, początkowo co 5min. Częstotliwość odczytu temperatury zwiększyć wraz ze wzrostem temperatury (co 1min) tak aby zanotować maksimum temperatury. Pomiar zakończyć, gdy nastąpi spadek temperatury o ok. 10°C. Pomiar powtórzyć ze zmienioną ilością włókna.

#### Wykonanie pomiaru I:

- a) odmierzenie odpowiednich porcji w jakich powinny zostać zmieszane żywica inicjator + włókno (podać rzeczywistą zawartość  $m_1$  – masa żywicy,  $m_2$  – masa z inicjatorem+ włókno);

---

<sup>37</sup> Próbkę nie wolno dotykać po rozpoczęciu pomiaru, grozi poparzeniem

- b) mieszanie substancji;
- c) umieszczanie próbki z gliceryną w pojemniku z próbką
- d) zanurzenie czujnika temperatury w próbce po 60 sekundach
- e) odczyty temperatur po okresie 5-10 minut co 1 minutę

Próbki utwardzonych żywic względnie pozostawia się na następne zajęcia związane z pomiarem twardości żywic poliestrowych, epoksydowych i modyfikowanych.

### Opracowanie wyników:

Na podstawie uzyskanych wyników przeanalizować wpływ ilości dodawanego włókna szklanego na przebieg procesu utwardzania. Sporządzić wykres przedstawiający zmiany temperatury podczas procesu utwardzania, wyznaczyć czas urabialności, żelowania i utwardzania. Wyciągnąć wnioski na podstawie własnych pomiarów wpływu zawartości dodatków na twardość tworzywa. Wyznacz szczyt egzotermiczny w formie wykresu.

Tabela 46. Tabela pomiarów i wyników badania szybkości utwardzania modyfikowanych tworzyw poliestrowych

	Żywica poliestrowa		
	inicjator 1%		
	włókno 0 %.	włókno 1%	włókno 4%
Lp. czas [min]	Po 5 – 10 min Temperatura [°C]	Po 5 – 10 min Temperatura [°C]	Po 5 – 10 min Temperatura [°C]
11.			
12.			
13.			
14.			
...			
itd.			

Tabela 47. Parametry reakcji zachodzące podczas utwardzania

Parametr	Żywica poliestrowa		
	inicjator 1%	inicjator 1 % + włókno szklane	
	0 %	1 %	4 %
	$m_1 =$	$m_2 =$	$m_3 =$
Czas/ temperatura			
Czas urabialności [min]			
Czas urabialności [min]			
Czas utwardzania [min]			
Maksymalna temp. [°C]			

## 9. Korozja materiałów

### Wprowadzenie

Korozja (łac. *Corrosio*) – jest to proces niszczenia materiałów w wyniku reakcji chemicznych i elektrochemicznych zachodzących podczas zetknięcia się materiału z otaczającym je środowiskiem gazowym lub ciekłym. Proces zaczyna się na powierzchni.<sup>38</sup> Szybkość korozji (ubytek masy) przelicza się na jednostkę powierzchni metalu i jednostkę czasu (np.  $\text{g/m}^2 \cdot \text{godz.}$ ). Ze względu na przyczyny zjawiska rozróżnia się dwa rodzaje korozji: chemiczną i elektrochemiczną.

Korozję chemiczną (utlenianie) – zachodzi w suchych gazach, przy wysokich temperaturach, oraz w cieczach niebędących elektrolitami (np. ropa naftowa, benzen, fenol<sup>39</sup>, korozja zbiorników, przewodów, powodowana działaniem gazów:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Korozję elektrochemiczną, która zachodzi w środowisku elektrolitu na skutek przepływu prądu elektrycznego z jednej części materiału do drugiej (tworzą się ogniwa korozyjne), np. korozja morska, atmosferyczna, ziemna.

Ogniwem nazywamy układ dwóch elektrod, katody i anody w elektrolicie. Elektrodami są najczęściej metale czyste, stopy metali czy węgiel<sup>40</sup>. Wówczas na granicy faz powstaje potencjał elektrochemiczny albo w skutek reakcji metalu typu redox albo orientacji polarnych cząsteczek przy powierzchni metalu. Wielkości tej w zasadzie nie potrafimy zmierzyć, natomiast potrafimy określić różnicę potencjałów pomiędzy elektrodami. Przyjmując potencjał tzw. *normalnej elektrody wodorowej* (NEW) o umownym zerowym potencjale, istnieje możliwość porównywania potencjałów różnych metali w różnych środowiskach elektrolitycznych. Jeśli zatem rozpatrywać ogniwo (układ dwóch elektrod), typowe ogniwo np. Volty zapisane schematycznie o różnym potencjale, to stosując miernik napięcia możemy zmierzyć różnicę potencjałów obu elektrod:



Ogniwa otwarte, czyli SEM- siła elektromotoryczna tego ogniwa. Po włączeniu w obwód zewnętrzny ogniwa oporu ( $R$ ) np. żaróweczki-żarzenie włókna będzie związane z wymuszeniem określonych reakcji chemicznych

---

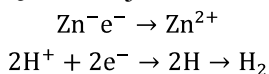
<sup>38</sup> Według PN-69/H-04609

<sup>39</sup> Niszczenie łopatek turbin w zetknięciu z gorącymi gazami spalinowymi

<sup>40</sup> Grafit – przewodniki wykazujące przewodnictwo elektronowe pozostające w kontakcie z elektrolitem



w elektrolicie reakcji utleniania anody i reakcji redukcji na katodzie. W omawianym ogniwie będą to reakcje:



Po zmierzeniu różnicy potencjałów elektrod w tym ogniwie, zwartym żarówką o oporze R, okaże się, że jest ona mniejsza od SEM ogniwa. Zwierając ogniwo oporem o coraz mniejszej wartości (różnica potencjałów będzie maleć zapewne w różnym stopniu dla obu elektrod, proporcjonalnie do polaryzowalności elektrod) i przy oporze równym zero otrzymamy ogniwo krótko-zwarte. Stosując prawo Ohma:

$$U = I \cdot R$$

Dla danej różnicy potencjałów w ogniwie przy oporze R płynie prąd o wartości natężenia I. Przepływowi ładunków w obwodzie zewnętrznym towarzyszą równoważne procesy w obwodzie wewnętrznym ogniwa i ilości (m) zredukowanego, bądź utlenianego pierwiastka pozostają w relacji do przeniesionego ładunku (Q) zgodnie pierwszym prawem Faradaya:

$$\Delta m = k \cdot Q$$

gdzie:

k – równoważnik elektrochemiczny,

$\Delta m$  - zmiana masy reagenta[g]

$$k = \frac{M}{z \cdot F}$$

gdzie

M –masa molowa reagenta;

z- liczba elektronów elementarnej reakcji;

F- stała Faradaya ( 96500 C)

$$Q = It$$

gdzie:

t [s] to czas procesu;

I [A]- natężenie prądu.

Wracając do korozji elektrochemicznej metali wiemy już, że zniszczenia korozyjne powstają w wyniku pracy krótko-zwartego ogniwa korozyjnego. Zatem o szybkości korozji będzie decydować różnica potencjałów składników, elementów makro- i mikrostruktury metalu, rodzaj elektrolitu – ośrodka, w którym zachodzi korozja, i oporu w ogniwie.<sup>41</sup> W stanie krótko-zwartym ogniwa o szybkości procesu korozji będzie również decydować polaryzowalność elektrod, czyli różnica pomiędzy potencjałem metalu katody i anody w ogniwie otwartym oraz krótko-zwartym.

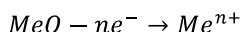
---

<sup>41</sup> Przewodność ośrodka korozyjnego – zazwyczaj dobra.

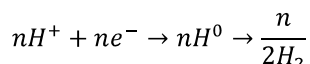
Metal, stop należy uważać za zbiór mikroogniw krótko-zwartych powstałych z elementów strukturalnych takich jak ziarna, kryształy stopu, wydzielenia różnych faz czy nawet segregacji składników stopowych. W tym przypadku potencjał metalu w danym ośrodku mierzony względem elektrody porównawczej jest potencjałem wypadkowym spolaryzowanych, krótko-zwartych ogniw i potencjał ten nazywamy potencjałem mieszanym lub korozyjnym metalu.

Potencjał mieszany jest równocześnie potencjałem, przy którym zachodzą reakcje krótko-zwartego ogniwa związane z procesami utleniania – reakcją anodową, utraty metalu, korozji i reakcją redukcji – reakcją katodową, właściwą dla danego ośrodka korozyjnego. Procesy korozji metalu w roztworze kwasu można zapisać reakcjami:

Procesem utleniania, anodowym jest reakcja:



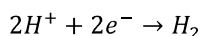
Procesem redukcji, katodowym, jest reakcja



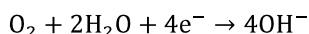
Zjawisko polaryzacji elektrod w ogniwie jest ilustrowane w postaci zależności potencjału i prądu dla reakcji utleniania metalu i redukcji wodoru.

- rzeczywisty prąd anodowy i katodowy I;
- mierzony zewnątrz I<sub>a</sub> i I<sub>k</sub>;
- E<sub>kor</sub>- potencjał korozyjny;
- I<sub>kor</sub> prąd korozji.

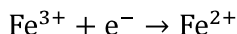
Potencjałowi korozyjnemu odpowiada prąd korozyjny, który jest jednakowy dla reakcji na anodzie, jaki na katodzie oraz wielkość tego prądu decyduje o szybkości korozji. Prąd wypadkowy I<sub>K</sub> - I<sub>A</sub> = 0, zatem jest niemierzalny. Można Go jednak oszacować z I prawa Faradaya znając szybkość korozji, np. w wyniku pomiarów grawimetrycznych ( utraty masy metalu).O szybkości korozji decydują obie reakcje, katodowa i anodowa, zatem szybkość korozji będzie zależeć od rodzaju metalu, ośrodka a także zdolności polaryzacji.W procesach katodowych najczęściej występują reakcje: – redukcji, wydzielania wodoru w ośrodkach korozyjnych kwaśnych (depolaryzacja wodorowa):



Redukcji tlenu, który występuje rozpuszczony w większości ośrodków wodnych (depolaryzacja tlenowa):



Redukcji utleniających jonów metali np.  $\text{Fe}^{3+}$ :<sup>42</sup>

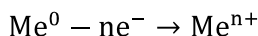


Przypadek korozji z redukcją tlenu (tzw. *depolaryzacja tlenowa*) jest znacznie powszechniejszy, niż z depolaryzacją wodorową. Tlen jest obecny w ośrodku jako tlen gazowy, rozpuszczony w ilości pozostającej w równowadze z zawartością tlenu w atmosferze. Pojawia się czynnik – polaryzacja stężeniowa – wynikający z ograniczonej ilości rozpuszczonego tlenu. Szybkość korozji będzie w tym przypadku ograniczona, kontrolowana przez szybkość dyfuzji tlenu. Zwiększając koncentrację tlenu możemy spowodować zwiększenie szybkości korozji (większa dyfuzja).

Mimo różnych potencjałów dwóch metali szybkość korozji jest taka sama dla danego stężenia tlenu. Wynika to z faktu, że prąd korozyjny  $I_{\text{kor1}}$  i  $I_{\text{kor2}}$  posiada tę samą wartość. Szybkość dyfuzji oraz polaryzacja stężeniowa zależą w znacznym stopniu od ruchu cieczy, przepływu. Zwiększając ruch cieczy ograniczamy grubość warstwy, w której procesy zachodzą na drodze dyfuzji i z tej przyczyny szybkość korozji wzrasta.

### **Kontrola procesu korozji anodowej**

Procesami anodowymi są reakcje utleniania, które w przypadku korozji prowadzą do niszczenia materiału. Można je zapisać równaniem:



Kontrola anodowa procesów korozji jest związana z hamowaniem procesów utleniania metali. Szybkość utleniania metali jest oczywiście różna i jak to wynika np. z szeregu aktywności elektrochemicznej metali (szereg napięciowy metali), pozostaje w związku z termodynamiczną aktywnością metali. W bardzo dużym przybliżeniu można powiedzieć, że metale o wyższym potencjale normalnym będą metalami o mniejszej podatności na korozję. Sam proces utleniania metalu wiąże się z przejściem metalu z jego sieci krystalicznej w stan jonowy w elektrolicie.

Przejście metalu do elektrolitu związane jest z:

- opuszczeniem pozycji w stanie krystalicznym;
- reakcją jonizacji metalu – utleniania;
- transportem jonu metalu od powierzchni do roztworu;
- hydratacją jonu (jon jako element obdarzony ładunkiem podlega oddziaływaniu z polarnymi cząsteczkami wody).

---

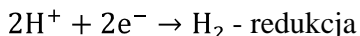
<sup>42</sup> Procesy katodowe, reakcji redukcji są zawsze sprzężone z reakcjami anodowymi, reakcjami korozji metali.

Sama reakcja jonizacji może być komplikowana poprzez zmianę energii aktywacji, np. oddziaływania katalityczne lub w przypadku metali tworzących jony na różnych stopniach utlenienia – przez kolejne reakcje oddawania elektronu.

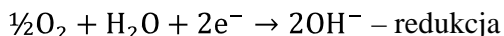
Dalszym czynnikiem limitującym szybkość korozji – utleniania metali – jest istnienie na powierzchni metalu warstewek o charakterze tlenkowym albo solnym (trudno rozpuszczalnych soli) – tzw. *warstewki pasywne*. Tworzące się w tych warunkach jony metalu muszą w drodze do elektrolitu pokonać również tę barierę<sup>43</sup>.

### **Korozja stali.**

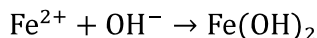
W przypadku żelaza (stali) korozję w ośrodkach kwaśnych można przedstawić reakcjami:



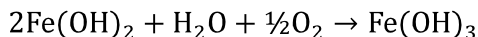
Tlen jako główny czynnik korozyjny obecny we wszystkich ośrodkach wodnych ulega redukcji według reakcji, sprzężonej z utlenianiem żelaza:



W pierwszym etapie tworzy się wodorotlenek żelaza (II).



W dalszym etapie w wyniku utleniania tlenem z powietrza tworzy się wodorotlenek żelaza(III) - rdza:



### *Pasywność metali*

Pasywne warstewki tworzą się na metalach, jak np. chrom, nikiel, molibden, tytan, glin, żelazo i stopach tych metali, jak, np. stalach Fe-Cr-Ni. Pojęcie pasywności rozszerzono na warstewki solne trudno rozpuszczalne w danym. Ośrodku korozyjnym i spełniające rolę warstewek barierowych. Przykładem może być w przypadku ołowiu warstewka siarczanu(VI) ołowiu(II) w kwasie siarkowym(VI). Tworzenie warstewek pasywnych jest w pewnych warunkach procesem samorzutnym, np. warstewka  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , która istnieje na powierzchni glinu także na powietrzu i decyduje o jego odporności korozyjnej.

---

<sup>43</sup> Procesy anodowe – reakcje utleniania, korozji metali są zawsze sprzężone z odpowiednimi reakcjami katodowymi w ośrodku korozyjnym

W większości przypadków warstewki te otrzymuje się sztucznie. Jako przykład można podać pasywację żelaza czy aluminium w kwasie azotowym(V), stężonym kwasie siarkowym(VI) lub roztworach chromianów(VI). Innym ze sposobów uzyskania stanu pasywnego jest wytworzenie warstewki poprzez polaryzację metalu pasywującego się w odpowiednim ośrodku. Przedstawimy zjawisko na przykładzie żelaza pasywującego się w rozcieńczonym 1M kwasie siarkowym(VI). Już wcześniej używaliśmy pojęcia polaryzacja i termin ten oznaczał przesunięcie potencjału metalu od potencjału własnego w danym środowisku.

Do pomiaru niezbędny jest specjalny układ elektrochemiczny, tzw. *potencjostat*, w którym obok możliwości zadawania potencjału pomiędzy żelazem i obojętną elektrodą platynową istnieje konieczność kontroli potencjału elektrody żelaznej za pomocą trzeciej elektrody. Ze wzrostem potencjału wzrasta stopniowo gęstość prądu, a przy powierzchni elektrody powstaje  $\text{FeSO}_4$  o rosnącym stężeniu. Przy potencjale roztwarzania około +0,6V względem normalnej elektrody wodorowej. (NEW) gęstość prądu spada, obniża się szybkość wymuszanego utleniania żelaza w związku z powstawaniem pasywnej warstewki  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Warstewka ta istnieje na powierzchni do potencjału ok. 1,4 V, po czym ulega rozpuszczeniu, a szybkość roztwarzania ponownie wzrasta. Żelazo jest podatne na anodową pasywację w ośrodku o własnościach utleniających. Przy małych stężeniach kwasu własności utleniające są zbyt małe, aby zaszła pasywacja. Zagięcie krzywej polaryzacji (gęstości prądu) jest efektem hamowania procesów w pobliżu elektrody.

Pasywacja chromu jest łatwiejsza tzn. zachodzi przy niższej wartości potencjału i przy niższej gęstości prądu. Możliwa jest, zatem pasywacja tego pierwiastka w ośrodkach o mniejszej zdolności utleniającej. Na tej zasadzie powstały stale nierdzewne i kwasoodporne, w których obok żelaza stosuje się ok. 18% Cr i 8% Ni. Są to stale łatwo pasywujące się i dlatego dobrze odporne na działanie dość agresywnych kwaśnych środowisk korozyjnych.

Lokalne ogniwa korozyjne mogą powstawać:

- wskutek zetknięcia dwóch różnych metali;
- w wyniku zetknięcia metalu z wtrąceniami niemetalicznymi;
- wskutek częściowej pasywacji metalu, tj. częściowego pokrycia go tlenkami;
- w rezultacie naprężeń mechanicznych, występujących w metalu;
- jako ogniwa stężeniowe tworzące się wówczas, gdy kawałek metalu styka się z roztworami o różnych stężeniach soli lub tlenu.

Ze względu na mechanizm niszczenia korozję chemiczną można podzielić:

- I rodzaju – polega ona na wymywaniu rozpuszczalnych składników betonu, głównie wodorotlenku wapniowego, pod wpływem miękkich wód. Zjawisko to jest potęgowane, jeśli np. w wodzie jest agresywny dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$ ;
- II rodzaju – polega ona na reakcjach wymiany jonowej między związkami wapnia a składnikami środowiska. Podczas nich powstają nowe związki o małej wytrzymałości bez cech wiążących. Reakcje takie wywołują związki magnezu, niektóre sole nieorganiczne oraz kwasy, a także niektóre związki organiczne, np. oleje
- III rodzaju – związana jest z procesami w wyniku, których tworzą się i gromadzą w betonie słabo rozpuszczalne sole, które krystalizując zwiększają swoją objętość w wyniku reakcji między środowiskiem zawierającym jony siarczanowe oraz składnikami stwardniałego zaczynu, prowadzące do pęcznienia betonu, pojawiają się rysy i pęknięcia (korozja wewnętrzna).

### **Korozja wewnętrzna**

Ten typ korozji jest związany z reakcjami występującymi w betonie, w okresie kilku lub kilkunastu lat po stwardnieniu. Przyczyną jest niewłaściwy dobór składników mieszanki betonowej pod względem jakościowym, jak i ilościowym. Aby korozja wystąpiła niezbędne jest zaistnienie szczególnych warunków (podwyższona temperatura, duże zawilgocenie) oraz użycie cementu o dużej zawartości alkaliów (powyżej 0,8% w przeliczeniu na  $\text{Na}_2\text{O}$ )

Głównym mechanizmem niszczenia betonu korozją wewnętrzną jest pęcznienie (prowadzi do spękania betonu)

Zjawisko pęcznienia jest konsekwencją :

- nadmiernej zawartości wolnego  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  i ich opóźnioną hydratacją z wytworzeniem brucytu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  i portlandytu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- alkalicznej reakcji kruszywa w przypadku kruszyw węglanowych (dolomitowych) bądź reaktywnej krzemionki (np. opal)

## Ćwiczenia 9.1.

### Wyznaczanie wskaźników szybkości korozji stali węglowej i kwasoodpornej

#### Cel ćwiczenia

1. Porównanie szybkości korozji stali węglowej i kwasoodpornej w 1M lub 0,1M kwasie siarkowym(VI) przez wyznaczenie wskaźników szybkości korozji.
2. Wyznaczenie potencjałów korozji stali węglowej i kwasoodpornej w kwasie siarkowym(VI) o stężeniu 1M lub 0,1M.
3. Porównanie podatności do pasywacji stali węglowej i kwasoodpornej na podstawie przebiegu polaryzacji anodowej oraz porównanie zdolności utleniających kwasu siarkowego(VI) w zależności od stężenia kwasu (roztwór 1M i 0,1M).

Aparatura i odczynniki:

- 1M , 0,1 M –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- waga;
- suszarka;
- potencjostat;
- bibuła;
- alkohol etylowy skażony;
- 2 blaszki ze stali kwasoodpornej;
- 2 blaszki z stali węglowej;
- papier ścierny(400).

#### Instrukcja wykonania ćwiczenia

1. Wyznaczenie wskaźników szybkości korozji. Zmierzyć wymiary geometryczne próbek ze stali węglowej i kwasoodpornej przy pomocy suwmiarki. Oczyszczyć powierzchnie stali papierem ściernym, odtłuścić alkoholem i wysuszyć suszarką. Następnie próbki zważyć na wadze analitycznej z dokładnością 0,0001g i umieścić w zlewce zawierającej kwas siarkowy(VI) o stężeniu 1M lub 0,1M. Po upływie określonego czasu 0,5 – 1h próbki wyjąć, przemyć wodą, alkoholem, wysuszyć suszarką i ponownie zważyć. Wyniki zapisać w formularzu sprawozdawczym 1
2. Pomiar potencjału (stały), korozji stali Próbki (elektrody) ze stali węglowej i kwasoodpornej oczyszczyć papierem ściernym, przemyć wodą,

odtłuścić alkoholem i umieścić w naczyniu pomiarowym. Do naczynia włożyć także elektrodę odniesienia, którą jest elektroda kalomelowa lub chlorosrebrowa. Elektrodę odniesienia połączyć z gniazdem miernika potencjału oznaczonym COM. Badaną próbkę podłączyć do gniazda oznaczonego V mierząc przemiennie potencjał stali węglowej i kwasoodpornej. Pomiar wykonywać co 3min do czasu ustalenia potencjału na przykład w ciągu 15 – 30min. Wyniki wpisać do formularza nr 2.

3. Wyznaczenie polaryzacji katodowej i anodowej stali węglowej i kwasoodpornej. W naczyniu do pomiarów polaryzacyjnych zawierającym kwas siarkowy(VI) o stężeniu 1M lub 0,1M umieścić oprawioną w teflon próbkę stali węglowej lub kwasoodpornej, przygotowaną jak w punkcie 2, elektrodę odniesienia – kalomelową lub chlorosrebrową i elektrodę polaryzującą – siatkę platynową. Krzywą polaryzacji (zależności  $\log I$  od  $V$ ), należy wykonać dla stali węglowej i kwasoodpornej dla jednej wartości stężenia kwasu wg wskazań prowadzącego. Po zakończeniu pomiaru wyjąć elektrodę badaną, którą należy przemyć wodą i wysuszyć.
4. Opracowanie wyników:
  - Wyznaczyć wskaźniki szybkości korozji  $V_c$  [ $g/(m^2doba)$ ] znając  $\Delta m$  próbki, czas pomiaru i powierzchnię korodującej próbki.
  - Porównać graficznie przebieg zależności potencjału korozyjnego od czasu dla stali węglowej i kwasoodpornej na podstawie wyników formularza nr 2. Wyjaśnić zależność potencjału korozji od stężenia kwasu siarkowego (VI).
  - Na podstawie krzywych polaryzacji wyjaśnić podatność do pasywacji stali węglowej i kwasoodpornej oraz własności utleniające kwasu siarkowego (VI) – zdolność do pasywacji metali, która zależy od stężenia kwasu.

**Tabela 48. Tabela pomiarów i wyników Korozja i pasywacja stali**

	Czas [min]	$m_1$ [g]	$m_2$ [g]	$\Delta m$ [g]	Wymiar [d/h]	S pow. [mm]	$V_c$ [g/m <sup>2</sup> doba]
<b>Stal węglowa</b>							
<b>Stal Kwaso odporna</b>							



Tabela 49 Pomiar potencjału w czasie

Czas [min]	Potencjał wzgl.[NEK] [V]
0	
3	
6	
9	
12	
15	
18	
21	

Potencjostat – pomiar napięcia pomiędzy elektrodą badaną i elektrodą odniesienia za pomocą kapilary Habera – Ługgina i pomiar prądu pomiędzy elektrodą badaną i elektrodą polaryzującą. Układ pomiarowy zaopatrzone jest w wzmacniacz i oprogramowanie komputerowe.



Fot. 7. Potencjostat – układ elektrochemiczny do pomiaru polaryzacji metali metodą potencjostatyczną.

## Ćwiczenie 9.2.

### Badanie przebiegu korozji kwasowej betonu cementowego i jego skażenia

#### Cel ćwiczenia

Ocena wpływu różnych kwasów ich stężenia na przebieg korozji próbek betonu

Sprzęt i odczynniki: waga o dokładności 0,01g, zlewki 250cm<sup>3</sup> (6szt); lignina, kolby stożkowe 300cm<sup>3</sup>, HCl (3%, 5 %, 6%), wkrapłacz, HCl 2M, CH<sub>3</sub>COOH (3%,5% i 6%), grys wapienny, próbki betonu (6szt), próbka betonu (przełam), sproszkowany beton, fenoloftaleina, AgNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

#### Instrukcja wykonania ćwiczenia

Próbki betonu cementowego przechowywanych w wodzie, należy dokładnie osuszyć ligniną i zważyć. Poszczególne próbki wkłada się do zlewek oznaczonych od 1 – 6, a następnie do zlewek wlewa się kwas solny (3%,5%, 6 %) do 1 – 3 oraz do zlewek 4 – 6 kwas octowy. Poziom kwasu w zlewce powinien sięgać jeden cm powyżej górnej powierzchni próbki. Zlewki należy przykryć szkiełkami zegarkami. Po upływie godziny próbki należy opłukać wodą osuszyć ligniną i ponownie zważyć. Ubytek masy poszczególnych próbek jest wynikiem korozji. Ocenić wpływ różnych kwasów oraz ocenić wpływ stężenia na intensywność procesu korozji.

Dla określenia skażenia betonu jonami chlorkowymi należy sporządzić wyciąg wodny (ekstrakcję próbki). W tym celu sproszkowany beton o masie 20g umieszcza w kolbie stożkowej i zalewa 100cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Zawiesinę miesza się przez ok.10 min mieszadłem magnetycznym, a następnie przesącza. Z klarownego przesącza pobiera się dwie próbki o objętości 20cm<sup>3</sup> i umieszcza w kolbie stożkowej do której dodaje się 3 – 5 kropli wskaźnika, którym jest dwuchromian potasu. Następnie za pomocą pipety dodaje się jedną kroplę 0,5m roztwór AgNO<sub>3</sub>, a następnie stale mieszając dalsze krople aż zaobserwuje się zabarwienie żółtego na trwałe brunatne po czym odczytuje się przybliżoną zawartość chlorków na podstawie Tabeli 49.

**Tabela 50. Zawartość rozpuszczalnych chlorków w badanej próbce betonu w stosunku do objętości AgNO<sub>3</sub>**

<b>Objętość AgNO<sub>3</sub> dodana do zmiany barwy [cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Zawartość jonów chlorkowych w betonie % mas.</b>
0	0
0.5 kropli	0.1
1 kropla	0.2
1.5	0.3
2.0	0.4
2.5	0.5
3.0	0.6

**Tabela 51. Badanie przebiegu korozji kwasowej betonu cementowego i jego skażenia**

<b>Czas trwania pomiaru t [min]</b>	<b>Masa skażonej próbki betonu Δm [g]</b>	<b>Masa próbki skażonej na jednostkę powierzchni S [g/ cm<sup>2</sup>]</b>
15		
35		
50		

Masa próbki przed pomiarem [g] =

Masa próbki po pomiarze [g] =

Ubytek masy [g] =

S<sub>p</sub> – powierzchnia prostopadłościanu próbki betonu [cm<sup>2</sup>] liczona jako:

S<sub>p</sub> = 2(wysokość x długość) + 2(grubość x długość) + 2(grubość x szerokość) próbki

S<sub>w</sub> – powierzchnia walca próbki betonu [cm<sup>2</sup>] liczona jako:

S<sub>w</sub> = 2πr<sup>2</sup> + 2πrh (h – wysokość; r – promień podstawy)

Zawartość procentowa rozpuszczonych chlorków w betonie określa skażenie betonu spowodowane chlorkami.

## 10. Ochrona metali przed korozją

### Wprowadzenie

Ochrona przed korozją stali w betonie o odczynie alkalicznym polega na tym, że przy wartości pH zawartej między 9 a 13 tworzy się mikroskopijnie cienką warstwę ochronną, która nie pozwala na odrywanie się anionów żelaza od stali i w ten sposób zapobiega powstawaniu rdzy. Poprzez reakcję alkalicznego betonu z oddziałującym na niego dwutlenkiem węgla zawartym w powietrzu (bezwodnikiem kwasu węglowego), ta naturalna osłona chroniąca zbrojenie przed korozją neutralizuje się (karbonizuje) i po jej zniszczeniu dochodzi do korozji stali.

Przebiega tu elektrochemiczny proces zachodzący między dwoma środowiskami stali zbrojeniowej umieszczonej w alkalicznym środowisku betonu: strefą z tlenkową warstwą ochronną oraz strefą, w której ta warstwa została zneutralizowana. Powierzchnia stali pasywowana (katoda) oraz powierzchnia stali depasywowana (anoda) w obecności (pełniącej funkcję elektrolitu) wody zawartej w porach betonu, zwilżającej obydwie powierzchnie, umożliwiają przepływ prądu. Zachodzący między dwoma biegunami słaby przepływ prądu wystarcza, aby w strefie depasywowanej (anoda) jony żelaza mogły przechodzić do roztworu. Żelazo (Fe) oddaje dwa elektrony i staje się jonem dodatnim, wówczas łączy się z obecnymi tam wodorem i tlenem, tworząc rdzę. Wskutek nacisku na otaczający beton powiększającej swą objętość stali (pęczniejącej wskutek korozji), otulina zbrojenia odpada.

Na szybkość korozji zbrojenia decydujący wpływ ma skład betonu. Stymulujące korozję roztwory wodne wypełniają układy porów w betonie, większa jego szczelność zmniejsza, zatem tempo korozji. Z drugiej strony obecność związków chloru i siarki może korozję wydatnie przyspieszyć. W niekorzystnych warunkach, np. gdy stal z powodu silnych zarysowań lub odpadnięcia otuliny jest bezpośrednio narażona na działanie zanieczyszczonego, agresywnego powietrza, postęp tworzenia się rdzy może wynosić od 0,05 do 0,1mm rocznie.<sup>44</sup>

### Pomiar potencjału

Norma porządkuje jedną z najważniejszych kwestii związanych z ochroną katodową – symbolikę i nazewnictwo związane z potencjałem. Potencjał

---

<sup>44</sup> Wg Normy: PN-EN 12954:2004

został zdefiniowany poprzez opis zasady jego pomiaru. Definicję należy odczytać ją tak: potencjał konstrukcji, liczbowo równy jest sile elektromotorycznej ogniwa zbudowanego z tej konstrukcji i z elektrody odniesienia. Jest oczywiste, że w ogniwie obie te elektrody muszą stykać się z tym samym środowiskiem elektrolitycznym (ziemią, wodą), przy czym elektroda odniesienia powinna być umieszczona blisko elektrody (konstrukcji), której potencjał jest mierzony.

Wartość potencjału musi się odnosić zawsze do elektrody odniesienia, względem, której pomiar został dokonany. W normie przyjęto odpowiednią symbolikę, która ułatwia ten zapis. Jeśli w całym opisie (dokumentacji) używa się wartości potencjału względem jednej elektrody odniesienia, możliwe jest uproszczenie – jednokrotne, ale jednoznaczne odwołanie się do użytej /stosowanej elektrody odniesienia.

Wartość potencjału powinna odnosić się do obiektu, a nie punktu w ziemi, zatem prawidłowe jest *określenie potencjał rurociągu względem elektrody odniesienia, a nie względem ziemi*

Również konsekwentnie – spadek napięcia  $IR$  traktowany jest, jako błąd pomiaru potencjału i określony jako napięcie wywołane dowolnym prądem w określonym miejscu w czasie pomiaru pomiędzy elektrodą odniesienia a metalem konstrukcji.

Z podobną konsekwencją wprowadzono także symbol potencjału  $E$ . Można to zinterpretować następująco: do wszystkich mierzonych wartości potencjału (w rzeczywistości – napięć prądu stałego), gdzie jedną z elektrod jest elektroda odniesienia, stosuje się symbol potencjału  $E$  z odpowiednim indeksem, określającym rodzaj elektrody odniesienia lub sposób wykonania pomiaru. Przy innych pomiarach napięć (różnic potencjałów – pomiędzy dwiema konstrukcjami lub dwiema elektrodami odniesienia) powinno się, zatem używać symbolu  $U$ . To rozróżnienie nie jest chyba przypadkowe i stosowane jest w literaturze specjalistycznej od szeregu lat. Symbol  $E$  wyróżnia te wartości, dla których przy ich interpretacji ważniejszy jest ich sens lub charakter elektrochemiczny.

### **Kryterium ochrony**

Norma wprowadza zasadniczo inne pojęcie kryterium ochrony katodowej. Co prawda kryterium to nadal odnosi się do potencjału konstrukcji chronionej i liczbowo odpowiada przyjętym powszechnie kanonom technologii ochrony katodowej, to jednak jego definicja jest inna. Otóż wg normy jako potencjał ochronny uważa się taki, przy którym szybkość korozji

jest mniejsza niż 0,01mm na rok. Jednocześnie stwierdza się, że *taka szybkość korozji jest dostatecznie mała, żeby nie dochodziło do uszkodzeń korozyjnych*. Odczytując, więc zawarte w takiej definicji intencje można przyjąć, że jedynie brak możliwości bezpośredniego pomiaru szybkości korozji skłania do posługiwania się jeszcze kryterium potencjałowym. Oczywiście występuje związek pomiędzy szybkością korozji a potencjałem korodującego metalu, jednakże w zdecydowany sposób zależy on od rodzaju środowiska oraz samego metalu, w tym takich elementów jak stan i rodzaj rozwinięcia jego powierzchni. Ten związek jest raczej jakościowy niż ilościowy.

W normie podejście do tej kwestii zawarte jest w zdaniach: *Szybkość korozji metalu w glebie lub wodzie jest funkcją potencjału,  $E$ , tego materiału w otaczającym środowisku. Ogólnie biorąc, szybkość korozji maleje przy przesunięciu potencjału w kierunku bardziej ujemnym. To ujemne przesunięcie potencjału uzyskuje się przez przepływający prąd stały z anod, poprzez glebę lub wodę, do powierzchni metalu chronionej konstrukcji. W przypadku konstrukcji z powłokami prąd płynie głównie do powierzchni metalu w miejscach defektów lub w porach tej powłoki*. Można się zatem domyślić, że autorzy normy założyli, na podstawie wieloletniego doświadczenia, iż przy stosowanych od lat kryteriach ochrony katodowej, szybkość procesów korozyjnych jest mniejsza od przyjętej w normie wartości. Jest ono słuszne przy korozji równomiernej.

Jakie są konsekwencje takiego podejścia? Po pierwsze uznanie, że istnieje technicznie uzasadniona granica dopuszczalnej szybkości korozji, poniżej której uzyskuje się zadawalający efekt ochrony przed korozją. To podejście widoczne jest także w innych normach europejskich z zakresu ochrony przeciwkorozyjnej. Pozwala ono na bardziej ekonomiczne stosowanie środków ochrony przeciwkorozyjnej.

Kolejną konsekwencją, którą łatwo przewidzieć, będzie bez wątpienia wzrost zainteresowania technikami pomiarowymi, które umożliwiają bezpośrednie określenie szybkości korozji konstrukcji polaryzowanych katodowo. Już dzisiaj stosowane są z dużym powodzeniem różnego rodzaju czujniki korozymetryczne pozwalające na pośrednie lub bezpośrednie badanie na ich powierzchni kinetyki procesów korozyjnych. Także elektrody symulujące, sondy korozyjne mogą być wykorzystywane do tego celu. Wobec szeregu trudności, ciągle występujących pomimo blisko 100 lat doświadczeń, z samym pomiarem oraz interpretacją wyników pomiaru potencjału konstrukcji w warunkach polaryzacji katodowej czy w obecności

prądów błędzących, należy prognozować rozwój tego kierunku, również z tego powodu, że nie wymagać będzie tak specjalistycznej wiedzy od personelu obsługi ochrony katodowej, jak jest to obecnie. Ponadto wynik pomiaru ubytku masy próbek jest znacznie bardziej przekonywujący i namacalny niż pomiar potencjału, stąd zaufanie do takich rezultatów było i będzie zawsze większe. Należy uznać, że zawarty zapis w normie w sprawie kryterium jakby sankcjonował takie podejście.

Podane w normie kryteria potencjałowe uwzględniają nie tylko rodzaj metalu, ale w odniesieniu do zwykłej stali także rezystywność środowiska, temperaturę oraz dostęp tlenu. W konsekwencji zakres potencjałów ochronnych dla stali w ziemi zawarty jest w przedziale od  $-0,65$  do  $-0,95$  V względem elektrody siarczano-miedziowej (oczywiście są to wartości bez spadku napięcia IR), a wybór konkretnej wartości musi być poprzedzony odpowiednim rozeznaniem sytuacji terenowej i warunków eksploatacji konstrukcji.

W odniesieniu do poprzednich wymagań szeroko uwzględniono w normie problematykę ochrony katodowej stali stopowych.

Norma zwraca uwagę na ewentualność wystąpienia szkodliwych efektów oddziaływania ochrony katodowej (przy nadmiernej polaryzacji katodowej) na powierzchni chronionego obiektu. Zwraca się uwagę na możliwość odwarstwienia i wydzielanie wodoru. Dla stali węglowych z tych powodów nie zaleca się większej polaryzacji niż do  $-1,1$  V względem elektrody siarczano-miedziowej.

Norma zwraca uwagę na szkodliwe oddziaływanie prądu przemiennego na konstrukcje chronione katodowo formułując to w następujący sposób: *W przypadku długotrwałego oddziaływania prądu przemiennego na konstrukcje metalowe należy wziąć pod uwagę możliwość korozji wywołanej prądem przemiennym. W ślad za tym stwierdzeniem nie idą żadne wymagania. Jedynie w informacyjnym załączniku do normy zawarte są wskazówki: Prawdopodobieństwo korozji można zaniedbać, jeżeli gęstość prądu na  $1 \text{ cm}^2$  odsłoniętej powierzchni (np. sondy pomiarowej potencjału z próbką) jest niższa niż  $30 \text{ A/m}^2$ , a potencjał konstrukcji spełnia kryteria ochrony katodowej. Bardziej narażone na korozję wywołaną przez prąd przemienny mogą być konstrukcje z małą liczbą niewielkich uszkodzeń izolacji.* Fakt zwrócenia w normie uwagi na możliwość szkodliwego oddziaływania prądów przemiennych na chronione katodowo obiekty stanowi bez wątpienia nową kwestię w normach dotyczących ochrony

katodowej i odzwierciedla obserwowaną w ostatnich latach praktykę techniczną.

Norma obejmuje, niejako pośrednio, szereg kwestii związanych z budową konstrukcji (rurociągu), połączeń z innymi obiektami, urządzeniami elektrycznymi i systemami zabezpieczającymi. Umieszczenie tych wymagań w normie dotyczącej ochrony katodowej zapewne utrudni dostęp do nich projektantom branży budowlanej, ale istnieje szansa ich egzekwowania na etapie uzgodnień.

Jako przykład można podać następujące stwierdzenia: *Rury ochronne mogą mieć szkodliwy wpływ na ochronę katodową rur przewodowych. W związku z tym, o ile to możliwe, należy unikać stosowania rur ochronnych, Jeżeli przejścia przez ściany, umocowania, podpory i zakotwienia są wykonane z betonu, to nie powinno być żadnego kontaktu metalicznego między stalą zbrojeniową a chronioną konstrukcją. Konstrukcje chronione katodowo mogą być dołączone do systemu ochrony odgromowej lub do konstrukcji połączonej z tym systemem tylko poprzez odpowiednie urządzenie (np. iskiernik ochronny).* Korzyści z zastosowania takiego elementu są ewidentne.

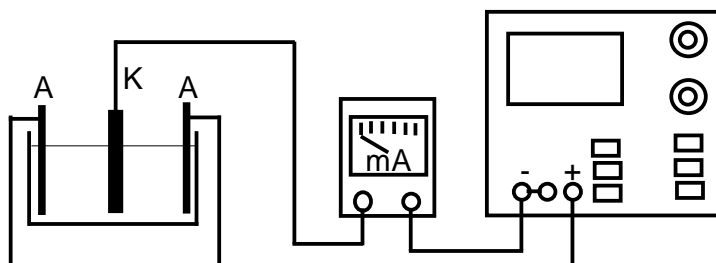


## Ćwiczenie 10.1.

### Elektrolityczne nakładanie powłok cynkowych stali

#### Przygotowanie zestawu do cynkowania elektrolitycznego

Zestaw składający się z wanny galwanizerskiej, miliamperomierza i stabilizowanego zasilacza prądu stałego połączyć w sposób pokazany na rysunku.



Rys. 7. Zestaw do cynkowania elektrolitycznego

Wannę galwanizerską napełnić kąpielą do poziomu zaznaczonego kreską. W skład kąpieli wchodzi:  $ZnSO_4$  – dostarczający jonów cynku,  $Na_2SO_4$ , i  $KAl(SO_4)_2$  – regulujące przewodność i pH, dekstryna (dodatek blaskotwórczy).

Załączyć zasilacz prądu stałego i przełącznikiem klawiszowym ustawić zakres stabilizowanego natężenia prądu na wartość podaną przez prowadzącego ćwiczenia. Cynkowe anody zanurzyć w kąpieli.

#### Instrukcja wykonania ćwiczenia

Przygotowanie próbki stalowej do nakładania powłoki cynkowej

Próbkę z blachy stalowej należy przed nałożeniem pokrycia przygotować w następujący sposób:

- oczyścić papierem ściernym,
- zważyć próbkę na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001g.

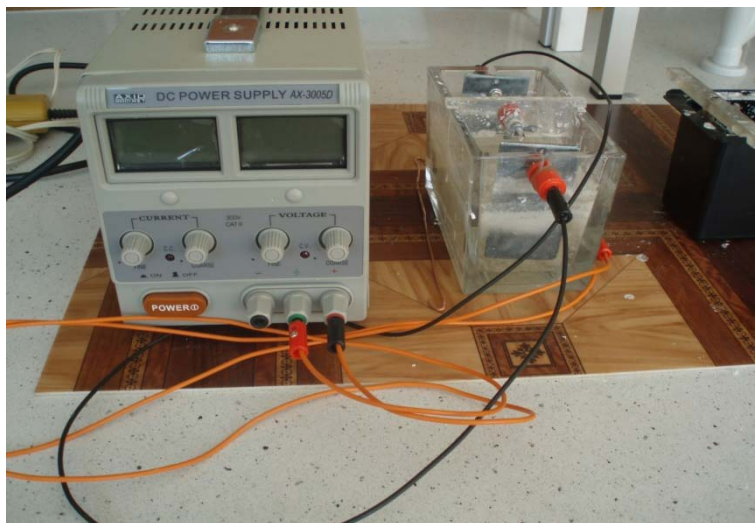
Następnie posługując się wyłącznie pęsetą poddać próbkę odtłuszczeniu i trawieniu:

- odtłuścić przez zanurzenie w trójchloroetylenie (30s);
- przemyć przez zanurzenie alkoholem metylovym;<sup>45</sup>
- opłukać bieżącą zimną wodą z kranu;

<sup>45</sup> Alkohol metylovym jest bardzo silną trucizną,

- trawić przez zanurzenie w 15% roztworze kwasu siarkowego (15s);
- opłukać bieżącą wodą i niezwłocznie po zamocowaniu w uchwycie zanurzyć do wanny.

Cynkowanie elektrolityczne, obliczanie parametrów procesu i grubości pokrycia. Podłączyć przewody zgodnie z rysunkiem anoda (+) dodatnia, katoda elektroda (-) ujemna.



Fot. 8. Stanowisko do elektrolitycznego nakładania powłok

Ustawić pokręteł *Regulacja prądu* wartość natężenia prądu podaną przez prowadzącego ćwiczenia, przełączyć zakres regulacji natężenia prądu na wartość podaną i rozpocząć odmierzenie czasu elektrolizy.

Po upływie wskazanego czasu wyłączyć zasilacz przełącznikiem *sieć*, ocynkowaną próbkę wyjąć z wanny galwanizerskiej, opłukać bieżącą zimną wodą i osuszyć w strumieniu powietrza. Próbkę ponownie zważyć i z różnicy masy próbki po cynkowaniu i przed cynkowaniem obliczyć masę wydzielonego cynku.

Przyjmując średnia masę właściwą cynku  $\rho = 7,13 \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{]}$  obliczyć objętość wydzielonego metalu. Posługując się suwmiarką zmierzyć łączną powierzchnię poddawaną cynkowaniu i obliczyć grubości  $d \text{ [mm]}$  uzyskanej powłoki cynkowej.

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S}$$

Z natężenia prądu  $I \text{ [A]}$ , płynącego przez wannę podczas elektrolizy i pokrytej powierzchni  $S \text{ [dm}^2 \text{]}$  obliczyć katodową gęstość prądu wg wzoru:

$$\delta = \frac{I}{S} \frac{[A]}{[dm^2]}$$

Obliczyć katodową wydajność prądową posługując się wzorem:

$$\eta = \frac{m \cdot z \cdot F \cdot 100}{Q \cdot M}$$

gdzie:

Q – ładunek elektryczny, który przepłynął przez katodę – I[A]. t[s] = [C] w kulombach,

M – masa molowa osadzanego metalu M = 65,37 [g · mol<sup>-1</sup>]

z – stopień utlenienia osadzanego metalu w elektrolicie - 2

F – stała Faraday'a – F = 96500 [C · mol<sup>-1</sup>]

Cynk osadzony w elektrolitycznych powłokach cynkowych może mieć różną strukturę i w związku z tym wykazywać zróżnicowaną masę właściwą 7,2 – 7,8 [g · cm<sup>-3</sup>], stąd obliczona grubość powłoki może różnić się w stosunku do pomiarów przeprowadzonych innymi metodami.

Obliczyć grubość powłoki uwzględniając całkowitą powierzchnię powłoki jej masę i średnią masę właściwą podaną przez prowadzącego (ρ = 7.13 g/cm<sup>3</sup>). Powierzchnie S obliczamy na podstawie:

S –powierzchnia w cm<sup>2</sup> liczona jako S = 2 ( wys x długość) + 2(grubość x długość)+2(grubość x szerokość) próbki

**Tabela 52 Tabela pomiarów i wyników nakładanie powłok cynkowych stali**

Dane do obliczeń Warunki prowadzenia pomiaru	Parametry	Wyniki	Jednostki
	Natężenie prądu		[ A ]
	Czas elektrolizy		[min]
Wymiary powierzchni cynkowania	Gęstość prądu		[A/dm <sup>2</sup> ]
	Wysokość		[mm]
	Szerokość		[mm]
	Grubość		[mm]
Pole powierzchni pokrytej powłoką – S			[dm <sup>2</sup> ]
Masa płytki po naniesieniu – m <sub>2</sub>			[g ]
Masa płytki przed naniesieniem – m <sub>1</sub>			[g ]
Masa wydzielonego cynku – Δm			[g ]
Obliczona grubość powłoki – d			[μm]
Wydajność prądowa – η			[%]

## Ćwiczenie 10.2.

### Ocena skuteczności wpływu inhibitorów na szybkość korozji

#### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie wpływu tiomocznika  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  na kinetykę roztwarzania stali w kwasie siarkowym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Określenie skuteczności inhibitora (O inhibitora,  $0,001\text{g/dm}^3$ ,  $0,01\text{g/dm}^3$ ,  $0,1\text{g/dm}^3$ ). Określenie wpływu stężenia inhibitora.

#### Aparatura i odczynniki:

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10%, 20%),
- 4 blaszki stalowe,
- papier ścierny,
- bibuła 1%  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  inhibitor: metanol

#### Zasada pomiaru

Określa się zmianę masy próbek metalowych o znanej powierzchni w kąpeli kwasu siarkowego w obecności trzech różnych stężeń inhibitora w porównaniu do próbki zanurzonej w tej samej kąpeli przy braku inhibitora. Cztery próbki stali oczyszczonej papierem ściernym i odtłuszczonej po osuszeniu w ligninie zważyć i oznaczyć. Poszczególne próbki wkłada się do zlewek oznaczonych odpowiednio zgodnie z Tabelą 52, w których znajduje się 10 % roztwór kwasu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z różną zawartością inhibitora. Żądane stężenie inhibitora uzyskuje się wprowadzając do roztworu kwasu ilość 1% roztworu tiomocznika odmierzoną za pomocą pipety.

Tabela 53. Sporządzanie roztworów z różną zawartością inhibitora

	Zlewka 1	Zlewka 2	Zlewka 3	Zlewka 4
Inhibitor [ $\text{g/dm}^3$ ]	0	0,001	0,01	0,1
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 10 %	+	+	+	+

Poziom kwasu w zlewce powinien sięgać jeden cm powyżej powierzchni próbki. Zlewki należy przykryć szkiełkami zegarkowymi. Po upływie ok.1 godziny, próbki należy wyjąć, opłukać wodą, alkoholem, osuszyć ligniną i ponownie zważyć. Ubytek masy poszczególnych próbek jest miarą korozji. Określanie skuteczności działania inhibitora, czyli procentowe zmniejszenie procesów korozyjnych.

$(m_0 - m_{kor, inh} / m_0) 100 \% = E;$  dla próbek z inhibitorem

$(m_0 - m_{kor} / m_0) 100\%$  próbka bez inhibitora

E – określa % zmniejszenie procesów korozyjnych

**Tabela 54. Tabela pomiarów i wyników oceny skuteczności wpływu inhibitorów na szybkość korozji**

Masa próbki start przed pomiarem	Stężenie Inhibitora [g/dm <sup>3</sup> ]	Masa próbki po pomiarze m, [g]	Masa próbki przekorod. żelaza $\Delta m$ , ubytek masy [g]	Masa próbki przekorod. żelaza na jednostkę powierzchni S [g/ cm <sup>2</sup> ]
1.m <sub>0</sub>	0			
2. m <sub>0</sub>	0,001			
3.m <sub>0</sub>	0,01			
4.m <sub>0</sub>	0,1			

Wykreślić zależność  $E = f(c_{inh})$  wykres blokowy,

gdzie:

E – określenie skuteczności działania inhibitora,

m – masa próbki .

S – powierzchnia liczona w cm<sup>2</sup>.

### Ćwiczenie 10.3.

#### Wyznaczanie liniowej szybkości korozji i stopnia odporności

##### Wprowadzenie

Określa się zmianę masy próbek metalowych o znanej powierzchni w kąpeli utleniającej 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. W procesie roztwarzania rozpuszczania się metalu w reakcji anodowej, towarzyszy proces wydzielania się wodoru. Z reakcji tej wynika, że rozpuszczeniu jednego mola żelaza towarzyszy wydzielanie się jednego wodoru (22,4dm<sup>3</sup> przy ciśnieniu 1 atmosfery i w temperaturze 25°C. Mierząc objętość wydzielonego wodoru można obliczyć ubytek masy danej próbki. Znając powierzchnię i czas można obliczyć szybkość korozji. Na podstawie szybkości korozji wyrażonej w mm/rok można obliczyć liniową szybkość korozji i określić stopień odporności korozyjnej metali <sup>46</sup>

Tabela 55. Skala odporności metali na korozję

Liniowa szybkość korozji V <sub>p</sub> , mm/rok	Stopień odporności °k	Liniowa szybkość korozji V <sub>p</sub> , mm/rok	Stopień Odporności °k
V <sub>p</sub> ≤ 0,001	1	0,1 < V <sub>p</sub> < 0,5	6
0,0001 < V <sub>p</sub> ≤ 0,005	2	0,5 < V <sub>p</sub> < 1,0	7
0,005 < V <sub>p</sub> ≤ 0,01	3	1,0 < V <sub>p</sub> < 5,0	8
0,01 < V <sub>p</sub> ≤ 0,05	4	5,0 < V <sub>p</sub>	9
0,05 < V <sub>p</sub> ≤ 0,1	5	10 ≥ 10	10

$$V_c = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \left[ \frac{g}{m^2 \text{ doba}} \right]$$

$$V_p = \left( \frac{365}{1000} \cdot \rho \right) V_c \left[ \frac{mm}{rok} \right]$$

gdzie:

$\rho$  - gęstość właściwa metalu [g/cm<sup>3</sup>]

$\Delta m$  - różnica mas przed i po badaniu próbki [g]

S - czynna powierzchnia próbki [m<sup>2</sup>]

t - czas [doba]

Parametry: V<sub>c</sub>, V<sub>p</sub>, stanowią podstawę opracowania tzw. *skali odporności* metali na korozję. Skala ta powinna być uwzględniana przy doborze środków ochrony czasowej metali.

<sup>46</sup> Norma PN-78/H-04608.

## 11. Budowa materii – obliczenia kwantowo-chemiczne

### Elementy chemii kwantowej

Istnieje ścisła współpraca między teorią a eksperymentem. Teoria pozwala zrozumieć wyniki eksperymentu i dokonać ich interpretacji. Eksperyment z kolei umożliwia sprawdzenie poprawności i dokładności hipotez teoretycznych. Współczesne spektroskopowe techniki eksperymentalne takie jak spektroskopia w podczerwieni (Infra Red = IR), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądowego (Nuclear Magnetic Resonance = NMR) czy też mikroskopia sił atomowych (Atomic Force Microscopy =AFM) to bardzo wygodne i efektywne narzędzie badania struktury materii. Jednakże pomimo ogromnych możliwości tych technik, wymagają one wsparcia ze strony teorii. Jest to szczególnie ważne dla interpretacji uzyskanych wyników doświadczalnych, a często także do ukierunkowania badań eksperymentalnych. W tym względzie szczególną rolę odgrywa chemia kwantowa. W obecnym czasie obliczeniowe metody chemii kwantowej są na tyle efektywne i dokładne, że mogą być z powodzeniem stosowane do rozwiązywania realnych problemów chemicznych. Jest tak dzięki niebywałemu rozwojowi (wręcz rewolucji) technologii komputerowych i informatycznych. Jedynym praktycznym ograniczeniem zastosowań współczesnych metod chemii kwantowej jest czas trwania obliczeń wynikający z wielkości badanego układu molekularnego. Można przyjąć, że realny maksymalny czas obliczeń to tydzień-miesiąc. Obliczenia wymagające więcej czasu należy uznać za niepraktyczne. W obecnym czasie praktyczne obliczenia kwantowo-chemiczne można wykonywać dla molekuł zbudowanych z nawet kilkuset atomów.

W celu porównywania teoretycznych wyników obliczeń kwantowo-chemicznych z eksperymentem konieczne jest obliczanie własności, które są dostępne z doświadczeń. Rozwiązanie równania Schrödingera daje nam wartości energii i funkcje falowe. Porównanie z eksperymentem może być dokonane na podstawie:

- różnic energetycznych tj. energii reakcji chemicznych, energii atomizacji, dysocjacji, różnic energetycznych między izomerami. Własności tego typu wymagają informacji o energii w różnych punktach powierzchni energii potencjalnej Borna-Oppenheimera;
- własności molekularnych specyficznych dla danego stanu elektronowego, np. moment dipolowy, polaryzowalność, częstości drgań, magnety-

zowalność, itd. Własności tego typu wymagają informacji o energii dla jednego stanu elektronowego w pojedynczym punkcie powierzchni energii potencjalnej;

- własności charakteryzujących przejście między dwoma różnymi stanami energetycznymi np. energie wzbudzenia, potencjał jonizacyjny, powinowactwo elektronowe. Własności tego typu wymagają informacji o energii dla różnych stanów energetycznych.

Większość własności molekularnych może być traktowana, jako odpowiedź molekuly na pewne zaburzenia. Można wyróżnić kilka typów zaburzeń:

- zewnętrzne pole elektryczne ( $F$ ),
- zewnętrzne pole magnetyczne ( $B$ ),
- jądrowy moment magnetyczny (spin jądrowy  $I$ ),
- zmianę w geometrii.

Wszystkie własności molekularne mogą być obliczone metodami chemii kwantowej z większą lub mniejszą dokładnością.

### **Metody chemii kwantowej**

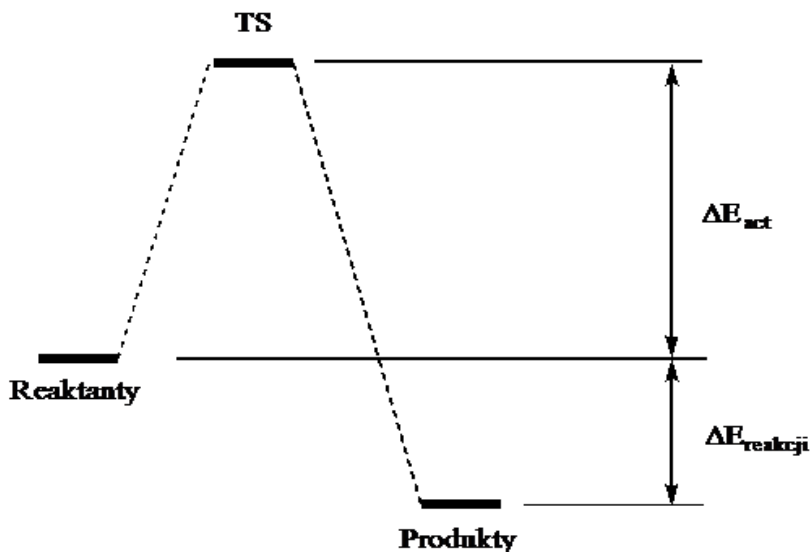
Współczesne metody obliczeniowe chemii kwantowej pozwalają przewidzieć i uzyskać szczegółowe dane energetyczne dla skomplikowanych procesów i reakcji chemicznych, gdzie zastosowanie bezpośrednio metod eksperymentalnych jest bardzo trudne i skomplikowane. Metody chemii komputerowej pozwalają również uzyskać szczegóły związane z reakcjami chemicznymi w sposób bardzo ekonomiczny przy stosunkowo niskich nakładach finansowych, w porównaniu z kosztownymi badaniami doświadczalnymi.

Centralnym obiektem używanym do analizy struktury i modelowania reakcji chemicznych jest pojęcie powierzchni energii potencjalnej, (PES – Potential Energy Surface), którą to uzyskuje się z rozwiązania nierelatywistycznego równania Schrödingera zakładając poprawność przybliżenia Borna-Oppenheimera. W tym to przybliżeniu ze względu na dużą różnicę mas pomiędzy jądrami i elektronami, energię kinetyczną jąder można w pierwszym przybliżeniu zaniedbać, z tego względu ruchy elektronowe i jądrowe mogą być rozseparowane. Konsekwentnie, więc równanie Schrödingera rozwiązuje się dla zadanej konfiguracji jąder  $R = (R_1 \dots R_n)$  znajdując tylko część elektronową.

Energia elektronowa  $E(R_1, R_2, \dots R_n)$  zależy parametrycznie od konfiguracji położenia jąder, determinując powierzchnie energii potencjalnej. Pełna znajomość energii jako funkcji położenia jąder nie jest potrzebna aby



scharakteryzować strukturę cząsteczek czy też ścieżkę reakcji. Zwykle potrzebna jest znajomość tzw. *punktów stacjonarnych*, dla których pochodne energii względem położenia jądrowych równają się zero. Koncentrując się na energii punktów stacjonarnych na powierzchni energii potencjalnej, można bezpośrednio porównać odpowiednie różnice energetyczne z eksperymentem. Jest to przedstawione na rysunku 8.



Rys. 8. Energetyczny schemat reakcji

W powyższym przypadku hipotetyczny profil reakcji odpowiada sytuacji, gdzie substraty (*Reaktanty*) reagując przechodzą przez stan przejściowy *TS*, który prowadzi do *Produktu*. Dwa parametry energetyczne mogą być wyznaczone z tego profilu i porównane z eksperymentem. Pierwszy to zmiana energii reakcji  $\Delta E_{reakcji}$ , która może być bezpośrednio skorelowana z ciepłem reakcji (entalpia), a drugi zmiana energii aktywacji  $\Delta E_{act}$ , którą można bezpośrednio odnieść do energii aktywacji otrzymanej z pomiarów kinetycznych. Zarówno  $\Delta E_{reakcji}$ , jak i  $\Delta E_{act}$  mogą być wyznaczone kwantowo-mechanicznie poprzez wykonanie serii obliczeń. Aby wyznaczyć energie reakcji, należy zoptymalizować geometrie reagentów i produktów, a następnie obliczyć różnice ich energii. Poprawność minimalizacji geometrii sprawdza się poprzez obliczenia częstości (drugich pochodnych), które to wszystkie muszą być dodatnie.

Wyznaczenie struktury i energii stanu przejściowego jest procesem bardziej skomplikowanym. Struktura stanu przejściowego odpowiada sytuacji, w której jedno wiązanie jest częściowo zerwane, a drugie częściowo

utworzone. W związku z tym prowadzi się optymalizację kompleksu z częściowo zamrożonymi parametrami geometrycznymi do uzyskania struktury, w której jedna z obliczonych wibracji ma wartość ujemną (współrzędna urojona). Następnie optymalizuje się układ do znalezienia punktu stacjonarnego posuwając się po współrzędnej odpowiadającej drganiu urojonemu. W końcowej fazie obliczeń tożsamość stanu przejściowego weryfikowana jest poprzez obliczenia częstości i sprawdzenie czy częstość urojona odpowiada współrzędnej reakcji.

Charakterystyka profilu reakcji bardzo silnie zależy od poziomu teorii użytej do obliczeń. Pomimo zastosowania przybliżenia Borna-Oppenheimera elektronowe równanie Schrödingera nie może być rozwiązane w sposób analityczny i należy stosować dalsze przybliżenia. Podstawą wszystkich metod chemii kwantowej jest przybliżenie Hartree-Focka. Zgodnie z tym przybliżeniem zakłada się, że funkcja falowa jest wyrażona jako antysymetryczny produkt funkcji jednoelektronowych (tj. spinorbitali) w postaci tzw. *wyznacznika Slatera*. Rozwiązanie takich równań w praktyce uzyskuje się metodą pola samo uzgodnionego. Polega to na iteracyjnym rozwiązaniu równań Hartree-Focka dla danego układu. Niestety, metoda Hartree-Focka zwykle nie daje wartości energetycznych porównywalnych z danymi eksperymentalnymi zasadniczo z dwóch powodów: po pierwsze metoda ta nie uwzględnia energii korelacji (względnego ruchu elektronów), jak również nie jest w stanie poprawnie opisać sytuacji, kiedy wiązanie chemiczne jest zrywane. Dlatego też, aby uzyskać wyniki porównywalne z eksperymentem, należy użyć metod uwzględniających korelację elektronową.

W realnych aplikacjach energie korelacji uwzględnia się poprzez użycie metod typu MP2 (Moller-Plasset Perturbation Theory), DFT (Density Functional Theory) lub CCSD (Coupled Clusters Singles and Doubles). Jeżeli chodzi o podejście wieloreferencyjne uwzględnia je się poprzez użycie funkcji CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field). Koncepcyjnie najbardziej prostą metodą korelacyjną jest metoda Mollera-Pleseta (MP2). W tym to podejściu korelacja elektronowa jest obliczona, jako poprawki perturbacyjne kolejnych rzędów. Koncepcyjnie metody DFT opierają się na gęstości elektronowej, a nie na funkcji falowej. W praktycznych zastosowaniach używa się jednak formalizmu, który jest do pewnego stopnia orbitalny w schemacie tzw. *Kohna-Shama*. W dużym streszczeniu można powiedzieć, że równania Kohna-Shama są bardzo analogiczne do równań Hartree-Focka, z tą różnicą, że jest wbudowany w nie

potencjał korelacyjno-wymienny. Najbardziej popularne funkcjonały to B3LYP i BP86. Metody DFT stały się bardzo popularne ze względu na ich niski koszt komputerowy, jak również łatwość zastosowania w praktycznych obliczeniach, szczególnie, kiedy układ zawiera metale przejściowe. Wyniki obliczeń zależą jednak od wyboru użytego funkcjonału. Metoda sprzężonych klasterów CC (Coupled Clusters) opiera się na tzw. *założeniu klasterowym*, w którym to rozwinięcie uzyskuje się przez użycie operatora o eksponencjalnej formie, który działa na funkcję Hartree-Focka. Używając pojedynczych i podwójnych wzbudzeń CCSD uzyskuje się układ równań nieliniowych, który również rozwiązuje się iteracyjnie. Metoda CCSD jest bardzo dokładna, ale zarazem bardzo droga o limitowanym potencjale aplikacyjnym do nawet średnich układów chemicznych.

Platforma obliczeniowa PQS(Parallel Quantum Solutions) służy do prowadzenia zaawansowanych obliczeń kwantowo-chemicznych. Mogą być one podstawą Modelowania Molekularnego, które obejmuje budowanie realistycznych modeli molekuł oraz wyznaczanie ich własności elektrycznych i magnetycznych (momenty i polaryzowalności multipolowe oraz magnetyczne stałe ekranowania jąder).



**Fot. 9. Platforma obliczeniowa PQS do zaawansowanych obliczeń molekularnych.**

Realistyczny model molekuly oznacza, że jej geometria tzn. długości wiązań i kąty pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi. Dla takich modeli można z kolei przeprowadzić obliczenia kwantowo-chemiczne pozwalające na symulacje widm spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Możliwe jest również badanie mechanizmu zachodzenia różnych reakcji chemicznych jak również symulacja eksperymentów Spektroskopii Sił Atomowych (AFM=Atomic Force Microscopy). We wszystkich wymienionych wyżej zastosowaniach możliwe jest uwzględnienie efektów rozpuszczalnikowych.

Platforma PQS zapewnia również pełną wizualizację zarówno modeli molekuł jak również animację drgań normalnych w molekule.

### **Optymalizacja geometrii cząsteczki**

Poszukiwanie punktów stacjonarnych (krytycznych) funkcji stanowi niezwykle istotny problem w obliczeniowej chemii kwantowej. Sprowadza się on do dwóch istotnych zagadnień: poszukiwania przybliżonych (wariacyjnych) rozwiązań równania Schrödingera dla układów wieloelektrodowych oraz lokalizacji i klasyfikacji punktów stacjonarnych (minimów i punktów siodłowych niższych rzędów, vide infra) na hiperpowierzchni energii potencjalnej.

W przypadku lokalizacji i klasyfikacji punktów stacjonarnych na hiperpowierzchni energii potencjalnej optymalizacji poddaje się parametry geometryczne molekuly poprzez minimalizację jej energii elektronowej. W przybliżeniu Borna-Oppenheimera każdy stan elektronowy cząsteczki posiada własną powierzchnię energii potencjalnej PES (ang. Potential Energy Surface), zdefiniowaną w- wymiarowej przestrzeni, gdzie  $w$  jest to liczba stopni swobody danej molekuly (vide infra). W znaczeniu takim powierzchnia energii potencjalnej cząsteczki jest matematyczną zależnością między jej energią a parametrami geometrycznymi. Problem optymalizacji geometrii cząsteczki sprowadza się do wyznaczenia struktury równowagowej, czyli takich współrzędnych jądrowych, dla których na hiperpowierzchni energii potencjalnej występuje minimum lokalne. Stany przejściowe reakcji chemicznych odpowiadają punktom siodłowym na PES. Dla reakcji chemicznych możliwa jest także optymalizacja struktury układu reakcyjnego przy zadanej wartości tzw. *współrzędnej reakcji*, która mierzy postęp wzdłuż drogi energii minimalnej.

## Ćwiczenie 11.1. Budowanie modelu cząsteczek wyznaczanie geometrii

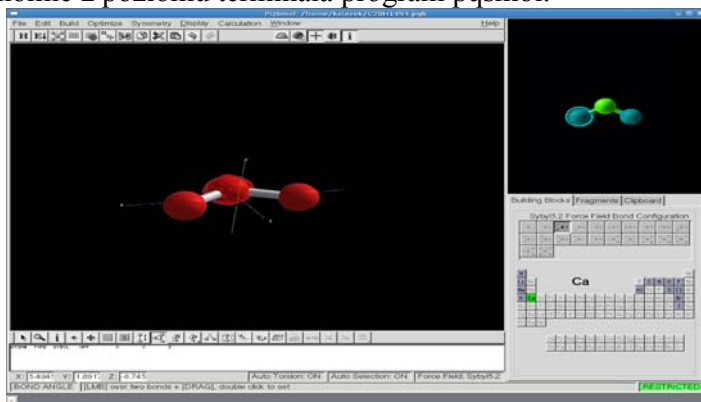
### Cel ćwiczenia

Wyznaczenie teoretycznych wartości parametrów geometrycznych dla danego układu molekularnego. Przed przystąpieniem do zajęć należy zapoznać się ogólnie z następującymi zagadnieniami

1. Metoda Hartree-Focka
2. Metoda DFT
3. Bazy funkcyjne stosowane w obliczeniach kwantowo-chemicznych
4. Optymalizacja geometrii cząsteczki
- 4.1. Powierzchnia energii potencjalnej układu
- 4.2. Procedura optymalizacji geometrii

### Instrukcja wykonania

1. Zalogować się do systemu. Wejść do swojego katalogu roboczego. Utworzyć katalog MOLECULES. Wejść do tego katalogu.
2. Uruchomić z poziomu terminala program pqsmol.



**Rys. 5. Budowanie modelu cząsteczki**

Zbudować przy pomocy programu pqsmol<sup>1</sup> modele następujących układów molekularnych: woda, wodorotlenek wapnia, tlenek wapnia (II), tlenek żelaza (III), tlenek krzemu (IV), benzen. Instrukcja użytkownika programu pqsmol znajduje się w pracowni chemii. Każdy model zapisać w katalogu bieżącym stosując konwencję nazwę cząsteczki.pqb. Zamknąć program pqsmol.<sup>47</sup>

<sup>47</sup> Nazwy plików nie powinny zawierać spacji i polskich znaków.

3. Wyjść z katalogu MOLECULES. Dla podanej przez prowadzącego ćwiczenia cząsteczki (jedna ze struktur zbudowanych poprzednio utworzyć katalog NAZWA\_CZĄSTECZKI. Wejść do tego katalogu. Przekopiować z katalogu MOLECULES plik (\*.pqb) z analizowaną strukturą.
4. Otworzyć w programie pqsmol plik *nazwa cząsteczki.pqb*. Dla danej startowej geometrii cząsteczki wygenerowanej w programie pqsmol przeprowadzić obliczenia optymalizacji geometrii w bazach funkcyjnych i przy użyciu metod podanych w Tabeli 1. Innymi słowy utworzyć 6 zbiorów inputowych dla różnych poziomów obliczeniowych używając jednego zbioru *name.pqb*
5. Przeanalizować strukturę plików wejściowych (\*.inp).<sup>48</sup>
6. Przeanalizować informacje zawarte w pliku wynikowym (\*.out) (sześć plików, jeden dla każdego pliku wejściowego *name.inp*) – zapoznać się z kryteriami zbieżności procedury optymalizacyjnej. Skorzystać z programu pqsview umożliwiającego wizualizację danych zawartych w pliku wynikowym (typu output).
7. Przeanalizować charakter zmian energii układu w trakcie optymalizacji geometrii cząsteczki.
8. Zapisać plik obrazujący charakter zmian energii układu w trakcie optymalizacji geometrii cząsteczki dla jednego z przeprowadzonych obliczeń optymalizacji geometrii (wykres zmiany energii układu w funkcji nr cyklu optymalizacji) w swoim katalogu roboczym.
9. Korzystając z plików wynikowych (\*.out) utworzyć Tabelę 2 zawierającą:
  - nazwę stosowanej metody i nazwę bazy funkcyjnej;
  - wartości energii dla zoptymalizowanej geometrii układu (w jednostkach atomowych) dla poszczególnych procesów,
  - liczbę cykli optymalizacyjnych (wg schematu)
10. Korzystając z Handbook of Chemistry and Physics, ed. D. R. Lide<sup>49</sup> lub innych internetowych baz danych porównać dane eksperymentalne z wynikami obliczeń. Dla wyznaczonych parametrów geometrycznych na poziomie DFT wyznaczyć błędy bezwzględne długości wiązań, kątów walencyjnych i kątów torsyjnych (dwuściennych). Wyniki zestawzić w jak w Tabeli 3 dla wszystkich sześciu poziomów obliczeniowych: HFSCF/STO-3G, HFSCF/6-31G, HFSCF/6-311G-dp oraz DFT/STO-3G, DFT/6-31G, DFT/6-311G-dp.
11. Opracowanie wyników obliczeń, powinno zawierać:
  - datę i nr ćwiczenia, nazwisko studenta, symbol grupy;

<sup>48</sup> Pliki nazywać zgodnie z oznaczeniami podanymi w powyższej tabeli.

<sup>49</sup> [http://www.hbcnetbase.com/toc/default.asp?exp=\\*toc\\*](http://www.hbcnetbase.com/toc/default.asp?exp=*toc*)

- nazwę systematyczną i wzór strukturalny (model cząsteczki) rozpatrywanego układu;
- wyjaśnienie pojęć optymalizacja geometrii układu, powierzchnia energii potencjalnej (PES), gradient molekularny, minimalna baza funkcyjna, baza typu split-valence, baza typu double zeta;
- informację o kryteriach zbieżności procedury optymalizacyjnej w stosowanych obliczeniach;
- wykres obrazujący zmianę energii układu w funkcji numeru cyklu optymalizacyjnego dla dowolnego procesu optymalizacyjnego (można skorzystać z pliku \*.log);
- poprawnie wypełnione tabele 2 i 3 wraz z komentarzem dotyczącym dokładności obliczeń;
- wnioski – jak zależy dokładność i czas obliczeń ab initio użytej bazy funkcyjnej.

**Tabela 56. Lista zbiorów wejściowych do wygenerowania**

Nazwa pliku	Baza funkcyjna	Metoda
nazwa_scf1.inp	STO-3G	HF SCF
nazwa_scf2.inp	6-31G	HF SCF
nazwa_scf3.inp	6-311G-dp	HF SCF
nazwa_dft1.inp	STO-3G	DFT/B3LYP
nazwa_dft2.inp	6-31G	DFT/B3LYP
nazwa_dft3.inp	6-311G-dp	DFT/B3LYP

**Tabela 57. Informacje o przebiegu optymalizacji geometrii**

Lp.	Metoda	Baza funkcyjna	Energia układu [j.at]	Liczba cykli optymalizacji

**Tabela 58. Porównanie wybranych parametrów geometrycznych, obliczonych i eksperymentalnych**

	Parametr1	Parametr2	Parametr 3
Nazwa metody/baza np. DFT/STO-3G			
Wartość eksperymentalna			
Błąd bezwzględny			
Źródło danych eksperymentalnych:			

## Ćwiczenie 11.2.

### Symulacja widma w podczerwieni. Wizualizacja wyników obliczeń i animacja drgań normalnych

#### Cel ćwiczenia:

Celem jest obliczenie i interpretacja widma w podczerwieni IR dla wybranej struktury molekularnej. Sprowadza się to do wyznaczenia teoretycznych częstości drgań normalnych.

Przed przystąpieniem do zajęć wymagane jest zaznajomienie się z następującymi zagadnieniami Podstawy teoretyczne spektroskopii IR (podział drgań normalnych i oscylacje cząsteczek wieloatomowych – metoda Wilsona oraz orbitale molekularne HOMO, LUMO).

#### Instrukcja wykonania ćwiczenia

1. Zalogować się do systemu.
2. bazie danych1 Spectral Database for Organic Compounds, SDDBS<sup>50</sup> Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase<sup>51</sup>
3. Znaleźć eksperymentalne widmo analizowanego układu molekularnego. Utworzyć tabelę 58 zawierającą doświadczalne wartości częstości drgań. Wejść do swojego katalogu roboczego. Utworzyć katalog FREQ. Wejść do tego katalogu.
4. Uruchomić program pqsmol. Z menu File wybrać opcję Import i zaimportować do programu geometrię badanej cząsteczki zoptymalizowaną w bazie funkcyjnej 6-311G-dp na poziomie DFT/B3LYP (plik nazwa\_dft3.out).
5. Dla zaimportowanej geometrii zoptymalizowanej na poziomie DFT/B3LYP/6-311G-dp wykonać obliczenia częstości drgań
6. Przeanalizować informacje zawarte w pliku wynikowym (\*out).
7. Skorzystać z programu pqsvew umożliwiającego wizualizację danych zawartych w pliku wynikowym (typu output). Wybierając z dolnego paska narzędziowego ikonę zapoznać się z graficzną reprezentacją orbitali molekularnych, zwrócić uwagę na energię orbitali HOMO (H) i LUMO (L). Następnie wybierając z paska narzędziowego ikonę zapoznać się z liczbą, charakterem i intensywnościami drgań normalnych dla badanej molekuly.

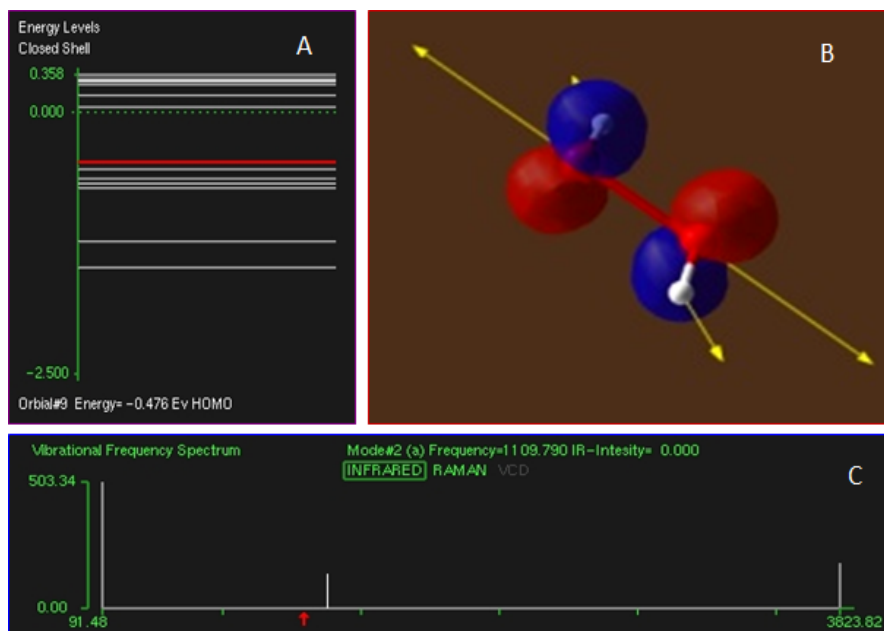
---

<sup>50</sup> [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

<sup>51</sup> <http://cccbdb.nist.gov/>



8. Korzystając z plików wynikowych (\*out i \*log) znaleźć informacje dotyczące wartości energii HOMO i LUMO (w jednostkach atomowych) badanej cząsteczki dla obu metod obliczeniowych, różnicę energii tych dwóch poziomów. Wyniki zestawić w tabeli 59
9. Korzystając z plików wynikowych (\*out i \*log) odszukać obliczone wartości (teor.) wybranych pięciu drgań normalnych badanej cząsteczki odpowiadających zidentyfikowanym wartościom doświadczalnym (eksp.). Wyznaczyć błędy bezwzględne i względne wartości teoretycznych otrzymanych na poziomie HF SCF/6-311G-dp oraz DFT/B3LYP/6-311G-dp. Wyniki zestawić dla każdej metody w tabeli 60.
10. Opracowanie wyników, które powinno zawierać: wyjaśnienie pojęć: orbitale HOMO, orbitale LUMO oraz definicję drgania normalnego, informację na temat podziału drgań normalnych i poprawnie wypełnione tabele 58, 59, 60 wraz z komentarzem dotyczącym dokładności obliczeń częstości drgań metodą HF SCF i DFT.



Rysunek 1 A) Poziom energii orbitali HOMO; B) Orbitale molekularne; C) Wizualizacja widma w podczerwieni, spektrum częstości drgań

**Tabela 59. Porównanie wybranych parametrów częstości drgań, obliczonych i eksperymentalnych**

	<b>Parametr1</b>	<b>Parametr2</b>	<b>Parametr 3</b>
Nazwa metody/baza np. DFT/STO-3G			
Wartość eksperymentalna			
Błąd bezwzględny			
Źródło danych eksperymentalnych:			

**Tabela 60. Energie orbitali HOMO i LUMO**

<b>Energia [j. at]</b>	<b>HF SCF/6-311Gdp</b>	<b>DFT/B3LYP/6-311G-dp</b>
<b>EHOMO</b>		
<b>ELUMO</b>		

**Tabela 61. Porównanie częstości drgań normalnych, obliczonych i eksperymentalnych**

<b>Nazwa metody/ baza funkcyjna</b>	<b>[cm-1]</b>		<b>[cm-1]</b>		<b>[cm-1]</b>		<b>[cm-1]</b>		<b>[cm-1]</b>	
	<b>T</b>	<b>E</b>	<b>T</b>	<b>E</b>	<b>T</b>	<b>E</b>	<b>T</b>	<b>E</b>	<b>T</b>	<b>E</b>
<b>Teoretyczne [T]</b>										
<b>Eksperymentalne [E]</b>										
<b>Błąd bezwzględny</b>										
<b>Błąd względny [%]</b>										
<b>Typ drgania</b>										

## 12. Preparatyka związków organicznych

### Wprowadzenie

Pod pojęciem chemii organicznej rozumie się zwykle dział nauk chemicznych, obejmujących badania naturalnych i syntetycznych związków węgla (z wyjątkiem nielicznych tradycyjnie rozpatrywanych w chemii nieorganicznej). Obok węgla związki organiczne zawierają atomy wodoru. Mogą zawierać także atomy tlenu, azotu, siarki, fosforu i chlorowców. Znane są również związki organiczne zawierające atomy krzemu a także związki zawierające atomy metali zwane metaloorganicznymi.

W związkach organicznych atomy węgla połączone są ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi. Wiązania te mogą być realizowane przez:

- jedną parę elektronową (wiązanie pojedyncze typu  $\sigma$ )
- dwie lub trzy pary elektronowe (wiązanie wielokrotne złożone z wiązań typu  $\sigma$  i  $\pi$ ).
- W związkach organicznych połączone atomy węgla tworzą struktury:
- łańcuchowe o łańcuchach prostych albo rozgałęzionych
- pierścieniowe złożone zwykle z 6 lub 5 atomów węgla.

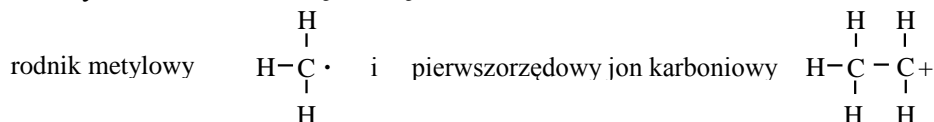
Możliwe jest także utworzenie mniej trwałych struktur z 3, 4 i 7 atomów węgla. Ze względu na tetraedyczną symetrię wiązań w atomie węgla (symetria czworościanu foremnego) a także różnice w długości wiązań pojedynczych i wielokrotnych związki organiczne mają zwykle strukturę przestrzenną. Również w związkach zawierających więcej niż dwa atomy węgla atomy te nie mogą leżeć w przestrzeni na linii prostej. Powoduje to występowania związków organicznych o takim samym składzie ilościowym w różnorodnych konfiguracjach przestrzennych. Zjawisko to nosi nazwę izomerii. Izomery różnią się między sobą właściwościami fizycznymi, a często także chemicznymi. Szczególnym rodzajem izomerii jest tzw. *izomeria optyczna*. Cząsteczki będące izomerami optycznymi mają zdolność do skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego o ten sam kąt, ale w lewą (-) i prawą (+) stronę. Właściwości fizyczne i chemiczne izomerów optycznych są najczęściej identyczne, ale różnią się oddziaływaniem na organizmy żywe. Zauważono, że odmiany lewoskrętne niektórych leków działają skuteczniej.

O właściwościach fizycznych związków organicznych decyduje długość i kształt *szkieletu*, w który są połączone atomy węgla. Ze wzrostem długości łańcucha węglowego lub zwiększania ilości pierścieni w cząsteczce związku

wzrasta jego temperatura topnienia i wrzenia. Na właściwości chemiczne związków zdecydowanie wpływa obecność grup funkcyjnych zawierających obok węgla i wodoru inne atomy. Połączenie takiej samej grupy funkcyjnej ze strukturą łańcuchową (alifatyczną) i pierścieniową (aromatyczną) prowadzi zwykle do otrzymania związków o różnym charakterze. Przykładem może być grupa hydroksylowa -OH, która połączona z rodnikiem alifatycznym tworzy alkohole a z aromatycznym fenole. Również w większym stopniu od obecności grup funkcyjnych niż od długości łańcucha lub ilości pierścieni zależy rozpuszczalność związków organicznych w rozpuszczalnikach polarnych np. w wodzie.

Reakcje w chemii organicznej zachodzą zwykle pomiędzy cząstkami bez ładunków elektrycznych; podczas ich przebiegu powstają nietrwałe, ale bardzo reaktywne struktury mające przy atomie węgla niesparowany elektron (oznaczony kropką lub kreską). Takie cząstki (bez pełnego kompletu wiązań kowalencyjnych) są nazywane rodnikami i bardzo szybko tworzą inne związki. Bywają też reakcje z powstaniem (przejściowych) tworów, w których jeden z atomów węgla jest otoczony tylko sześcioma elektronami (zamiast jak zwykle 8), dzięki temu cząstka zyskuje ładunek dodatni i nazywana jest jodem karboniowym.

Przykładami takich cząstek są:

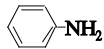
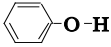

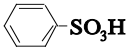


Źródłem związków organicznych są kopaliny: ropa naftowa, gaz ziemny i węgiel kamienny.

Ropa naftowa i gaz ziemny wymagają tylko oczyszczenia i rozdzielenia na poszczególne składniki. Związki organiczne z węgla kamiennego otrzymuje się przy okazji przetwarzania go na koks w procesie odgazowania. Produkty uzyskane z kopaliny też traktuje się zwykle, jako surowiec i poddaje dalszej przeróbce chemicznej.

Ropa naftowa i gaz ziemny wymagają tylko oczyszczenia i rozdzielenia na poszczególne składniki. Związki organiczne z węgla kamiennego otrzymuje się przy okazji przetwarzania go na koks w procesie odgazowania. Produkty uzyskane z kopaliny też traktuje się zwykle, jako surowiec i poddaje dalszej przeróbce chemicznej.

Tabela 62. Przegląd ważniejszych grup związków organicznych

Lp.	Typ związku	Wzór ogólny	Przykład związku chemicznego	Nazwa związku/ grupyfunkcyjnej
1	Alkany	$R - H$	$CH_3 - CH_2 - CH_3$	propan (R - rodnik)
2	Akeny	$\begin{array}{c} R & & R \\ & \diagdown & / \\ & C = C & \\ & / & \diagdown \\ R & & R \end{array}$	$CH_2 = CH - CH = CH_2$	1,3 buten butadien
3	Alkiny	$R - C \equiv C - R$	$H - C \equiv C - H$	etyn acetylen
4	Chlorowce pochodne	$R - Cl$	$CH_3 - Cl$	chlorometan (chlorkowa)
5	Alkohole	$R - O - H$	$CH_3 - CH_2 - O - H$	etanol (hydroksylowa)
6	etery	$R - O - R$	$CH_3 - CH_2 - O - CH_3$	eter etylowo-metylowy
7	aldehydy	$R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$	$CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - H$	propanal aldehydowa
8	ketony	$R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R$	$CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CH_3$	propanon aceton karbonylowa
9	kwasy karboksylowe	$R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - H$	$CH_3 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - H$	kwasy etanowy octowy karboksylowa
10	estry	$R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - R$	$CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - O - CH_3$	ester metylowy kwasu etanowego
11	aminy	$R - NH_2$ $R_{ar} - NH_2$	$CH_3 - NH_2$ 	metyloamina, fenyloamina anilina (aminowa)
12	fenole	$R_{ar} - O - H$		fenol (hydroksylowa)
13	nitrozwiązki	$R_{ar} - NO_2$		nitrobenzen (nitrowa)
14	sulfozwiązki	$R_{ar} - SO_3H$		sulfobenzen (sulfonowa)

gdzie: R - oznacza rodnik związku alifatycznego ; R<sub>ar</sub> - oznacza rodnik związku aromatycznego

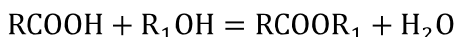
Prowadzone są też coraz częściej próby wytwarzania na skalę techniczną związków organicznych z surowców roślinnych. Dotyczy to jednak ograniczonej gamy produktów takich jak alkohole wytwarzane z cukrów i oleje napędowe, pochodzące z przerobu olejów roślinnych. Produkty te są jednak droższe od produktów pochodzących z przeróbki ropy naftowej i wytwarzanie ich jest wynikiem polityki rolnej. Zdobyte przy takiej produkcji doświadczenia mogą jednak okazać się bardzo cenne w razie spadku wydobycia i wzrostu cen ropy naftowej.

### Otrzymywanie estrów

Reakcje pomiędzy związkami organicznymi zachodzą o wiele wolniej w porównaniu z reakcjami związków nieorganicznych (zwłaszcza zdysocjowanych na jony). Reakcja pomiędzy kwasem solnym i zasadą sodową zachodzi praktycznie natychmiast; natomiast reakcja kwasu octowego z alkoholem etylowym przebiega godzinami. Dopiero po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej z dodatkiem kwasu siarkowego, jako katalizatora przyspiesza proces, który zachodzi w kilkadziesiąt minut.

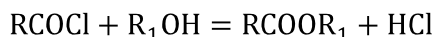
Produkty reakcji kwasów z alkoholami nazywa się estrami, a typy reakcji prowadzących do ich otrzymania to reakcje estryfikacji. Estry otrzymuje się na ogół w reakcjach alkoholi lub fenoli z kwasami lub pochodnymi kwasów karboksylowych. Najczęściej stosowane są następujące metody:

- 1) Reakcja kwasu karboksylowego i alkoholu

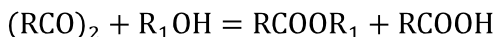


Np.: kwas octowy + alkohol izobutylový = octan izobutyłu + woda

- 2) Reakcja chlorku lub bezwodnika kwasu i alkoholu

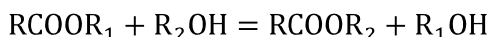


Np.: chlorek benzoilu + alkohol etylowy = benzoesan etylu + chlorowódór



Np.: bezwodnik octowy + alkohol metylowy = octan metylu + kwas octowy

- 3) Transestryfikacja (wymiana jednego alkoholu w cząsteczce estru na inny)

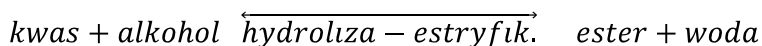


Chlorki i bezwodniki kwasowe ulegają znacznie łatwiej działaniu czynników katalizujących (np. jonu wodorowego) niż kwasy karboksylowe, dzięki czemu proces otrzymywania estrów można prowadzić w znacznie

wygodniejszych warunkach. Niestety, z wyjątkiem bezwodnika kwasu ftalowego i maleinowego, bezwodniki i chlorki kwasowe stanowią dużo kosztowniejsze źródło surowcowe w porównaniu z odpowiednimi kwasami i stosowane są tylko w szczególnych przypadkach.

Nazwy estrów tworzy się na podstawie nazw reszt kwasowych dodając nazwę rodnika alkoholu, (np. octan etylu - ester powstały z kwasu octowego i alkoholu etylowego).

Każda reakcja estryfikacji jest reakcją odwracalną, do której można odnieść prawo działania mas i wyznaczyć stałą stanu równowagi (gdy wyrównują się szybkości reakcji w obu kierunkach).



Estryfikacja zaczyna się powoli a osiągnięcie stanu równowagi w temperaturze pokojowej wymaga dłuższego czasu (kilku dni lub nawet tygodni). Jest to spowodowane tym, że niezdysocjowane związki wchodzą w reakcję tylko przy bezpośrednim zderzeniu ich cząsteczek. Podwyższona temperatura i obecność jonów wodorowych jako katalizatora powoduje wzrost szybkości reakcji i sprzyja ustalaniu się stanu równowagi.

Estry w obecności wody są nietrwałe i ulegają reakcji hydrolizy, z wytworzeniem alkoholu i kwasu (wskazuje to na odwracalność reakcji estryfikacji). Hydrolizę estrów wyższych kwasów karboksylowych (tłuszczów) często nazywa się zmydleniem.

Jednym z technologicznych problemów estryfikacji jest znalezienie sposobów uzyskania dużego stopnia przemiany substratów. Zgodnie z prawem działania mas zwiększenie stężenia jednego z nich powoduje, w stanie równowagi zmniejszenie stężenia drugiego substratu i tym samym jego lepsze wykorzystanie. Osiąga się to częstokroć przez usuwanie przez destylację wody lub estru (albo obydwu tych reagentów równocześnie) w czasie trwania reakcji.

Rozpatrzmy przykładowy przebieg reakcji estryfikacji (zachodzącej w obojętnym rozpuszczalniku) dla której stała równowagi byłaby dokładnie równa jedności a początkowe stężenia kwasu i alkoholu wynoszą po  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Po ustaleniu się stanu równowagi stężenia produktów i substratów będą następujące :

- ester –  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ; woda –  $1 \text{ mol. cm}^{-3}$
- kwas –  $1 \text{ mol. dm}^{-3}$ ; alkohol –  $1 \text{ mol. dm}^{-3}$

Oznacza to, że w tym przypadku przereaguje tylko połowa użytego alkoholu. Jeżeli zwiększymy trzykrotnie początkowe stężenie kwasu (do moli  $\text{dm}^{-3}$ ) otrzymamy w stanie równowagi następujące stężenia produktów i substratów:

- ester –  $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; woda –  $1,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- kwas –  $4,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; alkohol –  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

W tym przypadku estryfikacji ulegnie  $1,5 \text{ mola} \cdot \text{dm}^{-3}$  alkoholu, a pozostanie nie przereagowane 25% początkowej ilości. W ten sposób straty alkoholu zmniejszą się dwukrotnie.

Ponieważ ceny alkoholi są na ogół wyższe niż kwasów organicznych, dlatego przy estryfikacji stosuje się często znaczny nadmiar kwasu. Oczywiście można analogicznie zwiększyć wydajność estru w odniesieniu do kwasu kosztem zwiększenia ilości nieprzereagowanego alkoholu.

Reakcje estryfikacji w temperaturze pokojowej przebiegają bardzo wolno. W celu przyspieszenia tego procesu stosuje się podwyższoną temperaturę i katalizatory.

Katalizator nie zmienia stanu równowagi reakcji, pozwala jedynie przyspieszyć jego osiągnięcie. Reakcja alkoholu z kwasem w fazie ciekłej przebiega praktycznie bez efektu cieplnego, co oznacza, iż zmiana entalpii procesu  $\Delta H \cong 0$ . Stała równowagi tej reakcji nie zależy zatem od temperatury.

Estry można otrzymywać albo w fazie ciekłej, albo w parowej. Najczęściej otrzymuje się je w fazie ciekłej, w obecności kwasowych katalizatorów, takich jak  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , kwasy arylosulfonowe lub wymiennicze jonowe w formie wodorowej.

To samo dotyczy hydrolizy estrów. Reakcje te w obecności katalizatorów przebiegają w zakresie temperatur  $70 - 150^\circ\text{C}$ . Estryfikację lub hydrolizę w fazie parowej prowadzi się w układzie niejednorodnym, w obecności katalizatorów typu glinokrzemianów, fosforanów, tlenku glinu itp. W ten sposób otrzymuje się większość estrów, które następnie oddziela się od nieprzereagowanych substratów i wody. Szczegóły postępowania uzależnione są od właściwości użytych do reakcji alkoholi i kwasów oraz powstałych estrów.

Wydzielenie estru w stanie czystym z mieszaniny otrzymanej po estryfikacji następuje z dużymi trudnościami, gdyż w skład takiej mieszaniny (jak wynika z rozważań nad równowagą chemiczną) wchodzi: kwas, alkohol, ester, woda i katalizator. Do oddzielenia estrów od pozostałych składników



najczęściej stosuje się metodę destylacji lub ekstrakcji, albo też obie te metody łącznie. Można również zastosować inne metody rozdziału substancji np. wysalanie, które polega na dodaniu do mieszaniny preakcyjnej nasyconego roztworu soli, np. NaCl. W roztworze soli ester rozpuszcza się nieznacznie i powstają dwie fazy ciekłe (estru i roztworu soli z pozostałymi składnikami), które łatwo można rozdzielić.

Estry mają duże znaczenie praktyczne. Występują też w wielu produktach roślinnych i zwierzęcych. Przeróbka niektórych z nich (np. tłuszczów) wykorzystywana jest w skali przemysłowej, jako źródło wielu cennych produktów. Niewielką tylko liczbę estrów wytwarza się na bardzo dużą skalę. Są to: różne ftalany (np. ftalany alkilowe wykorzystuje się jako zmiękczacze polichlorku winylu), octan etylu, butylu i celulozy oraz żywice poliestrowe.

Estry małowcząstkowych kwasów i alkoholi są dobrymi rozpuszczalnikami wielu substancji organicznych, dlatego są używane jako rozcieńczalniki i rozpuszczalniki np. przy produkcji farb, lakierów i klejów. Rozpuszczalniki estrowe używane są również do rozdzielania mieszanin różnych substancji organicznych metodą ekstrakcji (np. ekstrakcja tłuszczów).Większość estrów o małych cząsteczkach posiada przyjemny zapach (naturalne zapachy kwiatów i owoców pochodzą głównie od estrów ), dlatego wykorzystuje się je w przemyśle kosmetycznym i spożywczym.

### **Estryfikacja wieloalkoholi z kwasami**

Ważne grupy estrów stanowią estry gliceryny i celulozy.

Gliceryna  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$  (propantriol) - w reakcji z wyższymi kwasami organicznymi tworzy estry znane, jako tłuszcze naturalne. Są one po zhydrolizowaniu źródłem gliceryny i wyższych kwasów organicznych. Kwasy tłuszczowe w reakcji z wodorotlenkami tworzą sole zwane mydlami. Mydła sodowe i potasowe rozpuszczają się w wodzie i mogą służyć do jej zmiękczenia. nierozpuszczalne w wodzie mydła litowe i wapniowe zmieszane z olejami mineralnymi dają smary (np. ŁT4S3).

Gliceryna – w reakcji z kwasem azotowym tworzy trójazotan gliceryny (nitrogliceryna) – używany do produkcji dynamitu oraz w medycynie.

Celuloza (polialkohol) stanowi ona naturalny polimer o średniej masie cząsteczkowej w granicach 50 000 – 200 000. Jest nietopliwa, a jej estryfikacja jest utrudniona wskutek słabej rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych.

Celuloza w reakcji z kwasem octowym tworzy octan celulozy o dużym znaczeniu technicznym, ponieważ jest substancją rozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych i topliwą, wskutek czego można z niego wytwarzać włókno (sztuczny jedwab), wylewać błony (materiały fotograficzne) i formować przedmioty ze stopu.

Celuloza w reakcji z kwasem azotowym tworzy azotan celulozy (nitroceluloza) – używany do produkcji lakierów i prochu bezdymnego.

### **Farby w budownictwie**

Dzisiaj na naszym rynku najliczniejszą i najbardziej popularną grupę produktów do malowania ścian i sufitów stanowią farby emulsyjne, inaczej dyspersyjne. Wyparły one stosowane do niedawna farby klejowe i wapienne. Rozpuszczalnikiem farb emulsyjnych jest woda – spoiwo rozprowadzone w niewielkiej ilości wody, tworzy zawiesinę mikroskopijnych kropelek. Farby mają konsystencję gęstej śmietany.

Podczas wysychania nie emitują szkodliwych substancji, tylko parę wodną. Ich główne zalety to wysoka wydajność, uniwersalność zastosowania, łatwość nanoszenia oraz odporność na uszkodzenia mechaniczne. Przepuszczają parę wodną, dzięki czemu ściany *oddychają*, co zapobiega nadmiernemu zawilgoceniu wnętrza. Mają bardzo dobre właściwości kryjące – skutecznie pokrywają plamy i przebarwienia. Zabrudzone ściany można czyścić zarówno na mokro, jak i na sucho.

Emulsje możemy nakładać na wszystkie rodzaje podłoży, jakie można spotkać w zamkniętych pomieszczeniach. Zazwyczaj jednym litrem farby można pokryć od 8 do 15m<sup>2</sup>. Schną bardzo szybko, po ok. 2 godzinach po pomalowaniu można nakładać następną warstwę farby. Całkowite wyschnięcie następuje po 12 – 24 godzinach.

Najczęściej używane farby dyspersyjne to:

- akrylowe,
- winylowe,
- rzadziej – lateksowe.

W istniejących produktach kryjących i zabezpieczających przed korozją farbami od 2010 r. jest ustalona pewna najniższa zawartość lotnych związków organicznych (LZO), dopuszczająca te związki do użycia. Okres przejściowy dotyczy jedynie wprowadzania do obrotu tych preparatów. Od 1 stycznia 2010r. do 1 stycznia 2011r. jest jeszcze czas na pozbycie się zapasów magazynowych farb i lakierów, które wyprodukowano do końca 2009 r.,

i zawierają wyższe wartości LZO, niż ustalone wartości dopuszczalne. Będą one bezwzględnie i bez wyjątków obowiązywać od 2011r.

Powyższe ograniczenia dotyczą preparatów stosowanych poza instalacjami, dla których standaryzuje się emisję. Ich przykłady wraz z ustalonymi wartościami dopuszczalnymi dla zawartości LZO znajdują się poniżej.

**Tabela 63. Zawartość dopuszczalna LZO w produktach wodnych, rozpuszczalnikowych.**

Produkt	Zawartość LZO w g/l w produktach wprowadzonych	
	Od 1.01. 2010 do 1.01.2011*	Od 1.01.2011
1	2	3
Farby na zewnętrzne mury	75 450	40 430
Farby kryjące do malowania wewnętrznych lub zewnętrznych elementów wykończeniowych i okładzin z drewna, metalu lub tworzyw sztucznych	150 400	130 300
Farby do gruntowania	50 450	30 350
Farby do gruntowania o właściwościach wiążących	50 750	30 750
Farby jednoskładnikowe wysoko-jakościowe	140 600	140 500
Farby dwuskładnikowe wysoko-jakościowe do specjalnego stosowania, np. na podłogi	140 550	140 500
* preparaty wyprodukowane do końca 2009 r.		

Producenci powinni zwrócić uwagę, że w 2010 r. mogą<sup>52</sup>:wprowadzać na rynek (czyli *czyścić magazyn*) jeszcze farby z wyższą zawartością LZO

<sup>52</sup> Od 1 stycznia 2011r. bezwzględnie tylko te farby będą mogły być wprowadzane na rynek. Podstawa prawna Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 16 stycznia 2007r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia emisji lotnych związków organicznych powstających w wyniku wykorzystywania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz w preparatach do odnawiania pojazdów (Dz.U. z 2007 r. nr 11, poz. 72).

(kolumna 2), wyprodukowane przed 2010r., ale produkować wolno już tylko takie farby, które zawierają wartości z kolumny 3.

Farbę nanosi się za pomocą pędzla lub natrysku. Po wyschnięciu farby pigment ściśle przylega do powierzchni ściany. Do wytwarzania pigmentów stosowane są surowce mineralne bądź substancje z nich otrzymanywane. Najtańszym białym pigmentem stosowanym w malarstwie ściennym jest kreda  $\text{CaCO}_3$ . Stosunkowo drożym, ale o dużej zdolności krycia jest biel cynkowa  $\text{ZnO}$ . Biel cynkowa otrzymywana jest jako produkt uboczny przy produkcji cynku. Ciemnozielony pigment, zwany zielenią chromową uzyskuje się przez dokładne rozdrobnienie i roztarcie tlenku chromu (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Bardzo trwałym pigmentem o barwie błękitnej jest ultramaryna, bardzo odporna na światło. Otrzymywana jest z mieszaniny kaolinitu, sody, siarki, krzemionki i węgla ogrzewanych w ciągu 20 – 50 dni do temperatury 700 – 800°C. Jej przybliżony wzór:  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2\text{4S}_2$ . Tlenek żelaza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  służy jako pigment barwy brązowej.

### **Chromatografia – technika analityczna oznaczanie związków organicznych**

Chromatografia (*gr.chromatos = barwa + grapho = pisze*) to technika analityczna lub preparatywna służąca do rozdzielania lub badania składu mieszanin związków chemicznych.

W każdej technice chromatograficznej najpierw rozdziela się badaną mieszaninę, a następnie przeprowadza się detekcję poszczególnych składników. Rozdział następuje w wyniku przepuszczenia roztworu badanej mieszaniny przez specjalnie spreparowaną fazę rozdzielczą (złożę), zwaną też fazą stacjonarną. Fazą rozdzielczą są substancje wykazujące zdolności sorpcyjne lub zdolne do innych oddziaływań na substancje przepływające.

Podczas przepływu eluentu (fazy ruchomej) przez fazę rozdzielczą następuje proces wymywania zaadsorbowanych (lub związanych) substancji. Intensywność tego procesu jest różna dla poszczególnych składników mieszaniny. Jedne składniki są zatrzymywane w fazie dłużej, a inne krócej, dzięki czemu może następować ich separacja.

Czas przebywania danego składnika w kolumnie określany jest mianem czasu retencji pomocą chromatografii można Szczególnie mieszaniny substancji organicznych i lotnych rozpuszczalników, można rozdzielać

---

BTX- Benzen,Toulen,Ksylen

BTEX- Benzen, Toluen, Etylobenzen,Ksylen

chromatograficznie i oznaczać ich stężenie. Na podstawie ciepł tworzenia oraz detekcji płomieniowo-jonizacyjnej można analizować stężenia substancji oraz identyfikować związki. Chromatografia gazowa (Gas chromatography, GC) to analityczna technika chromatograficzna, w której fazą nośną jest gaz (najczęściej hel, argon, coraz rzadziej, wodór).

Technika ta umożliwia ustalenie procentowego składu mieszanin związków chemicznych, w których występuje ich nawet kilkaset. Stosując klasyczną detekcję można dokonać przybliżonej identyfikacji składników mieszaniny na podstawie czasu retencji. Pełną identyfikację umożliwia użycie spektrometru mas jako detektora (Gas chromatography – mass spectrometry, GC-MS).



**Fot. 10. Stanowisko chromatograficzne doświadczalne z oprogramowaniem komputerowym *Chrom2010*. Analiza ilościowa substancji organicznych**

Chromatografia gazowa jest najczęściej stosowaną metodą do szybkiej analizy złożonych mieszanin związków chemicznych oraz oceny czystości tych związków, zarówno w przemyśle jak i w rozmaitych laboratoriach.

## Ćwiczenia 12.1.

### Proces estryfikacji – otrzymywanie octanu n-propylu

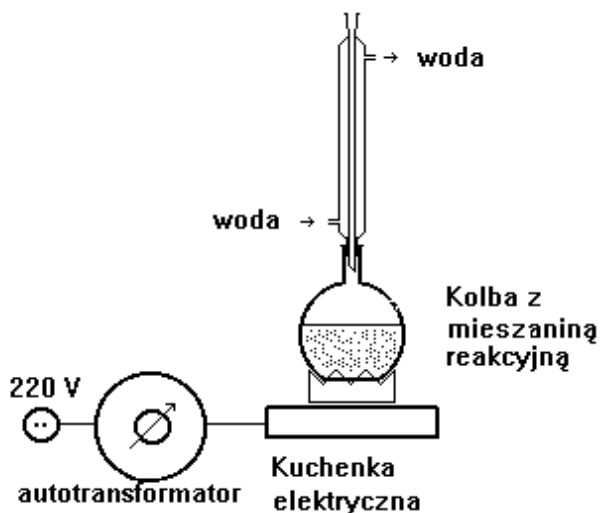
#### Cel ćwiczenia

Zapoznanie się z techniką laboratoryjną stosowaną w preparatyce organicznej i praktyczne sprawdzenie wpływu stężenia jednego z reagentów na wydajność reakcji estryfikacji.

#### Wykonanie ćwiczenia.

Do suchej kolbki (wyjętej z zestawu do estryfikacji przedstawionego na rysunku) wlać kolejno odmierzone cylindrem miarowym:<sup>53</sup>

- 50cm<sup>3</sup> (ok. 40g) alkoholu n-propylowego;
- 150cm<sup>3</sup> (ok. 160g) kwasu octowego lodowatego oraz
- 20 kropli stężonego kwasu siarkowego.

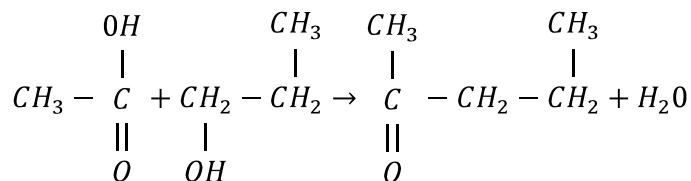


Rys. 6. Schemat zestawu do otrzymywania estrów

Po zamieszaniu cieczy postawić kolbę na płytce grzejnej i połączyć ze szlifem chłodziwcy zwrotnej. Po włączeniu obiegu wody chłodzącej, zasilać płytkę początkowo napięciem 220V (z autotransformatora), a po rozpoczęciu

<sup>53</sup> Odmierzanie należy przeprowadzać pod wyciągiem przy załączonym wentylatorze a cylinder miarowy umyć zaraz po odmierzeniu kwasu.

wrzenia mieszaniny zmniejszyć napięcie do 160V. Mieszanina powinna wrzeć łagodnie w ciągu godziny. Podczas ogrzewania będzie zachodziła reakcja:



*kwasy octowe + alkohol n-propylowy                      octan n-propylu + woda*

Następnie należy wyłączyć ogrzewanie, a gdy zawartość kolbki przestanie wrzeć, wyjąć kolbę z zestawu i ostudzić przez zanurzenie w zimnej wodzie. Zawartość kolbki przelać do zlewki o pojemności 600cm<sup>3</sup>, zawierającej 200cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu NaCl i dokładnie wymieszać. Przebrać mieszaninę do rozdzielacza i po rozdzieleniu się faz starannie zlać (przez otwarcie kranu) dolną warstwę zawierającą wodę i nieprzereagowane substraty. Górną warstwę zawierającą ester zanieczyszczony kwasem octowym należy pozostawić w rozdzielaczu i usunąć z niej resztki kwasu, dodając nasycony roztwór węgla sodu.

Roztwór węgla sodowego należy wlewać małymi porcjami (20 – 50cm<sup>3</sup>) i zamykać rozdzielacz korkiem szklanym w ten sposób, aby otwór w korku dokładnie trafiał na otwór z boku szlif rozdzielacza (w przeciwnym razie wydzielający się CO<sub>2</sub> może wysadzić korek). Ciecz w rozdzielaczu mieszać ruchem wirowym. Gdy przestaną wydzielać się duże pęcherze CO<sub>2</sub>, lekko zatkać palcem boczny otwór i początkowo delikatnie, a następnie energicznie wytrząsać.

Po rozdzieleniu się faz zlać warstwę wodną i dodać następną porcję roztworu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Zakończyć zubożnianie, gdy po dodaniu kolejnej porcji roztworu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i wytrząśnięciu pojawią się tylko nieliczne pęcherzyki CO<sub>2</sub>. Następnie ester dwukrotnie przemyć przez wytrząsanie z wodą (porcje po ok. 25cm<sup>3</sup>). Oczyszczony ester wylać przez górny szlif rozdzielacza do suchej kolbki stożkowej i dodać w celu osuszenia go kilka gramów bezwodnego siarczanu magnezu MgSO<sub>4</sub>. Kolbkę zamknąć szczelnie szlifowanym korkiem, a zawartość wytrząsnąć. Po 15 min ester odsączyć przez suchy sączonek umieszczony na suchym lejku do suchej zważonej kolbki stożkowej. Kolbkę z estrem zważyć i oddać prowadzącemu zajęcia.

### Sposób podania wyników

Podać ilość gramów otrzymanego estru (różnica wagi kolby z estrem i czystej kolby) oraz wyliczyć wydajność reakcji względem alkoholu n-propylowego.

### Obliczenie wydajności reakcji

W celu otrzymania możliwie dużej wydajności estru użyto nadmiaru kwasu octowego. Wydajność estru można obliczyć w stosunku do użytego alkoholu lub kwasu. W tym przypadku celowe jest obliczenie wydajności w stosunku do użytego alkoholu.

Z 60,1g n-propanolu - można otrzymać 102,1g estru (octan n-propylu), natomiast z 40,0 n-propanolu - można otrzymać x [g] estru (octan n-propylu)

$$x = \frac{102,1 \cdot 40}{60,1} = 68,0\text{g}$$

Gdy cały alkohol przereagował z kwasem powinno powstać 68,0g estru. Jeżeli otrzymano  $a$  gramów estru, to procentową wydajność procesu, można obliczyć korzystając z następującej zależności:

68 g estru - wydajność wynosi 100%

$a$  g estru - wydajność wynosi  $w_{\%}$  [%]

$$w_{\%} = \frac{100 \cdot a}{68} = (1,4706 \cdot a)\%$$



## Ćwiczenia 12.2.

### Analiza ilościowa i jakościowa węglowodorów aromatycznych (BTEX) metodą chromatografii gazowej

#### Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z budową i działaniem chromatografu gazowego oraz dokonanie analizy ilościowej przy użyciu detektora GC-FID mieszaniny lotnych związków organicznych (BTEX)<sup>54</sup>. Ćwiczenie polega na przeprowadzeniu analizy chromatograficznej oznaczania zawartości lotnych substancji organicznych emitowanych z farb podczas ich stosowania.

#### Wprowadzenie

Analizę zawartości lotnych substancji organicznych emitowanych z farb rozpuszczalnikowych podczas ich wykorzystywania można przeprowadzić za pomocą chromatografii gazowej. Zasada działania chromatografu gazowego jest następująca. Hel jako gaz nośny pobrany z butli stalowej płynie przez regulator przepływu oraz przepływomierz do dozownika, a następnie przez kolumnę kapilarną (długości 30m pokryta fazą CP SIL, 5CB o grubości filmu 0,25µm) i detektor płomieniowo –jonizacyjny (FID). Do jego działania konieczna jest obecność helu, wodoru i powietrza, których stosunek wynosi odpowiednio: 1:1:10 (hel: wodór : powietrze).

Sygnał większości detektorów zależy od rodzaju analizowanych związków i dlatego stosunek powierzchni sygnałów odpowiadających poszczególnym składnikom nie jest równy stosunkowi ich zawartości w mieszaninie. Odpowiedź detektora płomieniowo -jonizującego(FID) jest wprost proporcjonalna do liczby atomów węgla niezwiązanych z tlenem, a nie do masy związku. Trudności tej można uniknąć stosując metodę standardu wewnętrznego i wyznaczając tzw. *współczynniki detekcji*. W tym celu należy wyznaczyć zależność między stosunkiem stężeń badanej substancji i wzorca a stosunkiem odpowiedzi detektora dla badanej substancji i wzorca zgodnie ze wzorem:

$$\frac{ms}{mw} = k \cdot \frac{hs}{hw}$$

gdzie:

ms, mw - masa substancji i wzorca

k – współczynnik detekcji (odpowiedzi).

---

<sup>54</sup> (BTEX): B – Benzen, T – Toluen, E – Etylobenzen, X – Ksylen

hs, – wysokość pików odpowiadające sygnałom badanej substancji  
hw – wysokość pików odpowiadające sygnałom badanej wzorca

Próbka wprowadzana jest do dozownika mikrostrzykawką i w strumieniu gazu przenoszona jest na kolumnę. Kolumna umieszczona jest w termostacie, a z dozownikiem połączona za pomocą krótkiego kapilarnego łącznika. W kolumnie kapilarnej następuje rozdzielenie składników próbki, które wynoszone z niej trafiają kolejno do detektora, generując w nim sygnał elektryczny, który po wzmocnieniu zapisywany jest w postaci pików za pomocą komputera z zarejestrowanym programem Chromax-2010, służącym do zbierania danych i rejestrowania chromatografów, a także obróbki wyników w postaci raportu.

### **Instrukcja wykonania ćwiczenia**

**Materiały i odczynniki:** Aparatura, chromatograf gazowy, komputer, 3 stalowe blaszki; farba rozpuszczalnikowa i wodno-rozpuszczalnikowa, strzykawki, 5 $\mu$ l, 10 $\mu$ l, 100 $\mu$ l, 1cm<sup>3</sup>, 5cm<sup>3</sup> oraz chlorek metylenu

### **Metodyka badań**

Należy pokryć farbą próbki metalowe, a następnie każdą próbkę umieścić w zamkniętym naczyniu i podgrzać pod przykryciem przez ok. 15min, po upływie tego czasu wykonać analizę chromatograficzną.

### **Obsługa chromatografu gazowego**

- 1) Włączyć zasilanie chromatografu.
- 2) Włączyć przepływ gazu nośnego (argonu) przez kolumnę poprzez odkręcenie zaworu na butli z argonem znajdującej się w wiacie z butlami.
- 3) Włączyć grzałkę dozownika i detektora i poczekać do chwili ustabilizowania się określonych temperatur (ok. 0.5 – 2h).
- 4) Włączyć przepływ powietrza, wodoru i azotu
- 5) Zapalić palnik detektora FID.

*Punkty 1 – 5 wykonuje prowadzący.*

- 6) Włączyć zasilanie rejestratora.
- 7) Włączyć ogrzewanie pieca chromatograficznego i doprowadzić go do określonej dla danej analizy temperatury.
- 8) Wykonać pierwszą analizę. W tym celu należy nabrać do strzykawki o pojemności 10 $\mu$ l określoną przez prowadzącego objętość badanej próbki i wprowadzić ją do dozownika.
- 9) Po skończonych analizach należy schłodzić dozownik i detektor do temperatury pokojowej (0.5 – 1h) i dopiero wtedy można wyłączyć

przepływ gazu nośnego poprzez zakręcenie zaworu na butli. W tym czasie można wyłączyć przepływ powietrza, wodoru i azotu oraz wyłączyć zasilanie rejestratora.

10) Wyłączyć zasilanie chromatografu.

11) Włączyć zasilanie

### **Wykonanie analizy**

Aby wyznaczyć współczynniki odpowiedzi należy wykonać analizę chromatograficzną roztworu wzorcowego zawierającego określone węglowodory jako analizę wzorca, metoda kalibracji bezwzględnej. W tym celu należy pobrać do strzykawki o pojemności 10 $\mu$ l, 1 $\mu$  – 5 $\mu$ l roztworu wzorcowego wprowadzić do dozownika. Po każdym nastrzyku należy dokładnie umyć strzykawkę. Analizę powtórzyć trzy razy.

#### **Analiza właściwa**

- 1) Pobrać 1cm<sup>3</sup> – 5cm<sup>3</sup> gazu z naczynia zawierającego próbkę i wprowadzić do dozownika
- 2) Pobrać 1 $\mu$ l etylobenzenu.
- 3) Pobrać 1 $\mu$ l benzenu.
- 4) Pobrać 1 $\mu$ l toluenu.
- 5) Pobrać 1 $\mu$ l ksyłenu i 1 cm<sup>3</sup> gazu z naczynia zawierającego próbkę z farbą
- 6) Wyznaczyć czasy retencji i pole powierzchni związków. Porównać z analizą wzorcową. Obliczyć w  $\mu$ g/dcm<sup>3</sup> zawartość związków.
- 7) Opracowanie wyników na podstawie wydruku chromatogramu, opis czasu retencji i pola powierzchni zidentyfikowanych związków.

**Analiza jakościowa** – rozdzielanych w kolumnie substancji zidentyfikować na podstawie położenia na chromatogramie piku odpowiadającemu danej substancji, czyli wykorzystaniu jej wielkości retencyjnych i czasu retencji.

**Analiza ilościowa** – ilość substancji w mieszaninie można określić na podstawie wysokości i powierzchni pod pikiem. Pomiar powierzchni piku przeprowadza się w sposób automatyczny przy użyciu komputera z zainstalowanym programem Chromax 2010. Stężenie badanych substancji wylicza się porównując wielkość piku oznaczanego składnika z wielkością piku odpowiadającego znanej ilości tego składnika w postaci substancji wzorcowej.

### Ćwiczenie 12.3.

#### Oznaczanie lotnych substancji organicznych (BTX) z farb stosowanych w budownictwie

##### Wprowadzenie

Metoda wzorca wewnętrznego

Można przygotować oddzielnie roztwory wzorcowe, jako standardowe. Do czterech kolb zawierających  $25\text{cm}^3$  rozpuszczalnika ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) każda, dodać odpowiednio:  $25\mu\text{l}$  benzenu,  $25\mu\text{l}$  toluenu,  $25\mu\text{l}$  ksylenu

Otrzymano roztwory o stężeniu 0,1% każdy. Następnie sporządzono

##### Wzorzec nr 1:

Do 10 ml rozpuszczalnika dodano  $20\mu\text{l}$  0,1% roztworu benzenu,  $20\mu\text{l}$  0,1% roztworu toluenu  $20\mu\text{l}$  0,1% roztworu ksylenu.

##### Wzorzec nr 2

Do 10 ml rozpuszczalnika dodano  $20\mu\text{l}$  0,1% roztworu benzenu,  $20\mu\text{l}$  0,1% roztworu ksylenu. Otrzymane wzorce mają stężenia 0,06%

##### Ekstrakcja węglowodorów BTX z próbki wody

Ekstrakcję badanych substancji można przeprowadzić w rozdzielaczu przy użyciu dichlorku metylenu. Próbkę wody  $50\text{cm}^3$  umieścić w rozdzielaczu i dodać określoną objętość  $3\text{cm}^3$  dichlorku metylu. Po wytrząsaniu ok. 2 min i rozdzieleniu się dwóch warstw, dolną warstwę spuścić do kolbki o poj.  $10\text{cm}^3$  i dopełnić do kreski dichlorkiem metylenu.

##### Analiza chromatograficzna

Należy wykonać analizę chromatograficzną próbki pobierając do strzykawki określoną objętość, około 1 –  $5\mu\text{l}$ , warstwy chlorku metylenu. Analizę powtórzyć 3 ÷ 5 razy.

Aby wyznaczyć współczynniki odpowiedzi należy wykonać analizę chromatograficzną roztworu wzorcowego zawierającego określone stężenia węglowodorów i wzorca wewnętrznego. W tym celu należy pobrać do strzykawki o pojemności  $10\mu\text{l}$  1 –  $5\mu\text{l}$  roztworu wzorcowego i wprowadzić do dozownika. Po każdym nastrzyku należy dokładnie umyć strzykawkę. Analizę powtórzyć 3 razy.

### **Warunki analizy chromatograficznej:**

- chromatograf gazowy Chrom5 wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny(FID),
- kolumna kapilarna: o wymiarach 30m x0.25mm, pokryta fazą CPSIL 5CB o grubości filmu 0.25µm.
- warunki pracy detektora FID: szybkość przepływu wodoru - 40ml/min, powietrza – 400ml/min, gazu dodatkowego ( helu) – 35ml/min,
- temperatura dozownika – 130<sup>0</sup>C, detektora – 130<sup>0</sup>C, kolumny – 30<sup>0</sup>C.
- temperatura termostatu 50<sup>0</sup>C.

### **Odczynniki i sprzęt laboratoryjny:**

- roztwór wzorcowy zawierający znane ilości BTX oraz znaną ilość wzorca wewnętrznego,
- chlorek metylenu
- strzykawka o pojemności 100µl oraz o pojemności 10µl,
- pipeta o pojemności 1cm<sup>3</sup>

### **Opracowanie wyników**

Na podstawie chromatogramu uzyskanego z analizy roztworu wzorcowego, zawierającego w swoim składzie wzorzec wewnętrzny, należy zidentyfikować poszczególne anality w badanej próbce. Korzystając z podanego wcześniej wzoru (patrz Metoda wzorca wewnętrznego) należy obliczyć współczynniki odpowiedzi dla poszczególnych BTX.

Znając ilość wzorca wewnętrznego dodanego do badanej próbki wody należy obliczyć zawartość zidentyfikowanych węglowodorów w wodzie.

Wyniki należy podać w µg/dm<sup>3</sup> wody. Kolejność elucji związków BTEX z kolumny jest następująca: benzen, toluen, etylobenzen, p-ksylen. W opracowaniu należy podać wszystkie obliczenia prowadzące do wyznaczenia współczynników odpowiedzi oraz zawartości zidentyfikowanych BTX w analizowanej wodzie.

### **Zakres wymaganych wiadomości:**

- podstawowe pojęcia i definicje dotyczące procesu chromatograficznego min. czas i objętość retencji, czas zerowy, sprawność kolumn chromatograficznych – aparatura: schemat blokowy chromatografu, gaz nośny, kolumny kapilarne;
- detektory a zwłaszcza FID;
- wybór parametrów analizy;
- analiza ilościowa: metoda wzorca wewnętrznego, metoda kalibracji bezwzględnej, metoda normalizacji wewnętrznej.

## Ćwiczenie 12.4.

### Oznaczanie benzenu w materiałach bitumicznych i farbach metodą kalibracji bezwzględnej

#### Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z budową i działaniem chromatografu gazowego oraz dokonanie analizy ilościowej przy użyciu detektora GC-FID zawartości benzenu w masach bitumicznych stosowanych w drogownictwie i farbie rozpuszczalnikowej.

Ćwiczenie polega na przeprowadzeniu analizy chromatograficznej metodą kalibracji bezwzględnej.<sup>55</sup>

#### Warunki analizy chromatograficznej:

- chromatograf gazowy Chrom5 wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny(FID),
- kolumna kapilarna: o wymiarach 30m · 0.25mm, pokryta fazą CPSIL 5CB o grubości filmu 0.25µm.
- warunki pracy detektora FID: szybkość przepływu wodoru – 40ml/min, powietrza – 400ml/min, gazu dodatkowego ( Argonu) – 35ml/min,
- temperatura dozownika – 130<sup>0</sup>C, detektora – 130<sup>0</sup>C, kolumny – 30<sup>0</sup>C.
- temperatura termostatu 50<sup>0</sup>C.

#### Wykonanie analizy

Aby wyznaczyć współczynniki odpowiedzi należy wykonać analizę chromatograficzną określonych ilości benzenu jako analizę wzorca (metoda kalibracji bezwzględnej). W tym celu należy pobrać do strzykawki o pojemności 10µl, 1µ – 5µl roztworu wzorcowego benzenu wprowadzić do dozownika chromatografu i wykonać analizę. Po każdym nastrzyku należy dokładnie umyć strzykawkę. Analizę powtórzyć trzy razy.

#### Analiza właściwa

Pobrać 1cm<sup>3</sup> – 5cm<sup>3</sup> gazu z naczynia zawierającego próbkę bitumu i wprowadzić do dozownika.

Pobrać 1µl benzenu i 1 cm<sup>3</sup> gazu z naczynia zawierającego próbkę bitumu. Pomiar wykonać trzy razy.

Te same czynności przeprowadzić analizując zawartość benzenu z farby rozpuszczalnikowej.

---

<sup>55</sup> Obsługa chromatografu gazowego jest zgodna z opisem zawartym w ćwiczeniu 12.2

Wyznaczyć czasy retencji i pole powierzchni związku. Porównać z analizą wzorcową. Opracowanie wyników na podstawie wydruku chromatogramu, opisu czasu retencji i pola powierzchni zidentyfikowanych związków. Możemy otrzymać mieszaninę węglowodorów.

**Analiza ilościowa** – ilość substancji w mieszaninie można określić na podstawie wysokości i powierzchni pod pikiem. Pomiar powierzchni pików przeprowadza się w sposób automatyczny przy użyciu komputera z zainstalowanym programem Chromax 2010. Stężenie badanej substancji wylicza się porównując wielkość pików oznaczanego składnika z wielkością pików odpowiadającego znanej ilości tego składnika w postaci substancji wzorcowej. Sygnał większości detektorów zależy od rodzaju analizowanych związków i dlatego stosunek powierzchni sygnałów odpowiadających poszczególnym składnikom nie jest równy stosunkowi ich zawartości w mieszaninie. Odpowiedź detektora płomieniowo -jonizującego (FID) jest wprost proporcjonalna do liczby atomów węgla niezwiązanych z tlenem, a nie do masy związku.

### **Opracowanie wyników:**

Przedstawić opis czasu retencji, pola powierzchni, wysokość pików. Zilustrować dane porównawcze zawartości benzenu z farby rozpuszczalnikowej i masy bitumicznej przez porównanie z analizą wzorcową. Obliczyć w  $\mu\text{g}/\text{dcm}^3$  zawartość benzenu.

### **Zakres wymaganych wiadomości:**

- podstawowe pojęcia i definicje dotyczące procesu chromatograficznego min. czas i objętość retencji, czas zerowy, sprawność kolumn chromatograficznych - aparatura: schemat blokowy chromatografu, gaz nośny, kolumny kapilarne;
- detektory a zwłaszcza FID;
- wybór parametrów analizy;
- analiza ilościowa: metoda wzorca wewnętrznego, metoda kalibracji bezwzględnej, metoda normalizacji wewnętrznej.

## 13.Promieniotwórczość naturalna materiałów budowlanych

### Wprowadzenie

Promieniotwórczość (radioaktywność) jest to rozpad jąder niektórych pierwiastków, któremu towarzyszy promieniowanie. Wyróżniamy dwa rodzaje promieniowanie naturalne i sztuczne Radioaktywność naturalna związana jest z samoistnym rozpadem jąder pierwiastków promieniotwórczych, zaś sztuczna wywołana jest przez bombardowanie danego jądra neutronami lub protonami.<sup>56</sup>

Okres połowicznego rozpadu jest to czas, po którego upływie połowa atomu pierwiastka promieniotwórczego ulega rozpadowi.

Radioaktywność jest naturalnym zjawiskiem w przyrodzie i jeżeli jej wielkość nie przekracza dopuszczalnego poziomu nie stanowi zagrożenia.<sup>57</sup> Źródłem promieniowania jest każdy organizm żywy, skały, gleba, planety, gwiazdy (promieniowanie kosmiczne), nadajniki radiowe i telewizyjne, pierwiastki i ich izotopy (w środowisko naturalnym występuje 60 izotopów radioaktywnych), które zawarte są surowcach mineralnych (potas – K, rad – Ra, tor- Th oraz radon- Rn.), materiałach budowlanych. Dla przykładu hałdy odpadów jak popioły lotne z węgla kamiennego czy żużle hutnicze wykazują z reguły dużą zawartość naturalnych pierwiastków naturalnych.

Rodzaje promieniowania:

- promieniowanie jonizujące – alfa, beta, gamma, X
- promieniowanie niejonizujące – słoneczne, ultrafioletowe, podczerwone, radiowe, mikrofalowe

---

<sup>56</sup> Promieniowanie naturalne odkrył Henry Becquerel, zaś sztuczne odkryło małżeństwo Joliot - Curie.

<sup>57</sup> Ustawa z dnia 29 listopada –Prawo Atomowe Dz.U.z 2007 r nr 42 poz.276 oraz 2008 r poz.583; Art. ust. 3 stosuje się również do działalności wykonywanej w warunkach zwiększonego, w wyniku działania człowieka narażenia na naturalne promieniowanie jonizujące.; Art.6 pkt.3 Rada Ministrów określa w drodze rozporządzenia wymagania dotyczące zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226, toru Th-228 w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego a także w odpadach przemysłowych w budownictwie oraz kontroli zawartości tych izotopów. Wymagania dotyczące poziomu promieniowania materiałów budowlanych określają : Prawo budowlane (Ust. z dn. 7 lipca 1994 r.ze zm.), Prawo atomowe (Ust. z dn.29 listopada 2000 r.).



Wiele odpadów znalazło zastosowanie do produkcji materiałów budowlanych, np., do podbudowy dróg i ulic, ale także przy produkcji niektórych cementów czy materiałów ściennych. Przy produkcji pustaków czy cegieł, popioły mogą stanowić ponad 25%. Są także wykorzystywane do niektórych betonów komórkowych (tzw. *szarych*)

**Tabela 64 Przykłady naturalnych źródeł promieniowania<sup>58</sup>**

<b>Źródło</b>	<b>Aktywność promieniotwórcza</b>
banan	125 Bq/kg
1 dm <sup>3</sup> mleka	50 Bq/l
superfosforat	500 Bq/kg
1 dm <sup>3</sup> wody morska	12 Bq/l
1 tona granitu	7000 Bq/kg
Popiół węglowy	2000 Bq/kg
5-letnie dziecko	600 Bq
Dorośla osoba (70 kg)	10000 Bq

Zagrożenie radiacyjne może występować zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz budynków. Zgodnie z obowiązującymi przepisami materiały budowlane stosowane do budowy domów powinny mieć ograniczoną zawartość izotopów promieniotwórczych. Ich zawartość określona jest dwoma współczynnikami, które nie mogą być większe niż  $f_1 \leq 1,2$  oraz  $f_2 \leq 240$  Bq/kg. Wyroby budowlane dzieli się wg zawartości pierwiastków promieniotwórczych na trzy grupy:

- najmniejszą zawartość ich ma cegła silikatowa, beton komórkowy produkowany na basie piasków
- średnią zawartość ma beton lekki z kruszywem keramzytowym
- podwyższoną zawartość ma cegła wypalana z gliny, żużlobeton i beton komórkowy produkowany z użyciem popiołów lotnych.<sup>59</sup>

<sup>58</sup> [http://pl.wikipedia.org/wiki/Promieniotw%C3%B3rczo%C5%9B%C4%87\\_naturalna](http://pl.wikipedia.org/wiki/Promieniotw%C3%B3rczo%C5%9B%C4%87_naturalna)

<sup>59</sup> [http://www.grupasilikaty.pl/leksykon\\_budowlany.php?P\\_42\\_promieniotworczosc\\_naturalna\\_materialow\\_budowlanych.php](http://www.grupasilikaty.pl/leksykon_budowlany.php?P_42_promieniotworczosc_naturalna_materialow_budowlanych.php) dostęp 11-08-2011 g.16,10

**Tabela 65. Zawartość izotopów promieniotwórczych w materiałach budowlanych**

<b>Materiał budowlany</b>	<b>f&lt;1,2</b>	<b>f2≤240 Bq/kg</b>
Silikaty	0,16	20
Beton komórkowy piaskowy	0,16	20
Beton zwykły	0,22	24
Keramzytobeton	0,36	32
Ceramika	0,54	70
Żużlobeton	0,56	80
Beton komórkowy popiołowy	0,60	90

### **Wady i zalety promieniotwórczości:<sup>60</sup>**

Wady:

- promieniowanie w dużej ilości jest szkodliwe dla zdrowia: trwałe uszkodzenie kodu DNA, choroby nowotworowe, zaburzenia płodności;
- zmiany w ekosystemie wywołane skażeniem środowiska
- broń masowej zagłady.

Zalety:

- w medycynie: sterylizacja sprzętu medycznego, leczenie nowotworów, diagnostyka chorób(tarczycy) i złamań, stymulacja mięśnia sercowego, stan niedokrwienia serca, patologicznych zmian organów, określenia objętości krążącej krwi;
- w technologii: pozyskanie źródła energii i paliwa, wykrywanie dymu, diagnostyka przemysłowa – badanie zużywalności materiałów, aparatura pomiarowa (w metalurgii);
- w badaniach naukowych: diagnostyka historyczna określenie wieku wykopalisk, dzieł sztuki), określenie wieku skał, w badaniach budowy materii planet;
- w kosmetyce: suszenie włosów, opalanie ciała;
- w rolnictwie: niszczenie szkodników, zahamowanie kiełkowania, zahamowania dojrzewania owoców i warzyw, przedłużenia trwałości produktu, odkażania pożywienia

---

<sup>60</sup>[http://www.bryk.pl/teksty/liceum/chemia/chemia\\_j%C4%85drowa/12645-korzy%C5%9Bci\\_ora%C5%BCenia\\_jakie\\_ze\\_sob%C4%85\\_niesie\\_promieniotw%C3%B3rczo%C5%9B%C4%87.html](http://www.bryk.pl/teksty/liceum/chemia/chemia_j%C4%85drowa/12645-korzy%C5%9Bci_ora%C5%BCenia_jakie_ze_sob%C4%85_niesie_promieniotw%C3%B3rczo%C5%9B%C4%87.html)

## Ćwiczenie 13.1.

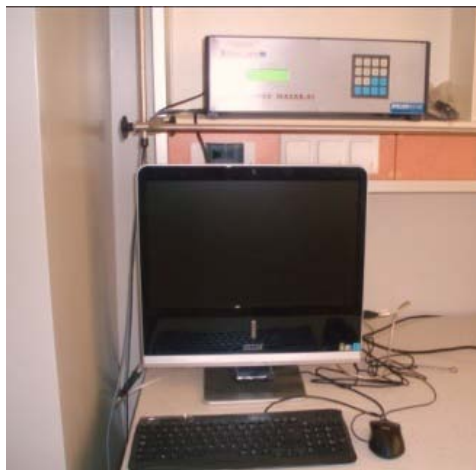
### Badanie stężenia promieniowania $\gamma$ popiołów lotnych

#### Wprowadzenie

Miernik Promieniotwórczości Naturalnej MAZARO1 przeznaczony jest przede wszystkim do badań: <sup>61</sup>

- materiałów budowlanych,
- skał,
- surowców mineralnych,
- gleby,
- odpadów przemysłowych.

W skład stanowiska wchodzi także komputer z monitorem i drukarką. Analizator jest podstawowym elementem miernika do przetwarzania i analizy sygnału pochodząca od badanej próbki. Sonda scyntylicyjna służy do identyfikacji i rejestracji impulsów promieniowania  $\gamma$  i wraz z źródłem wzorcowego Cs<sup>137</sup> umieszczona jest w domku osłonowym.



Fot. 11. Stanowisko pomiarowe do pomiaru stężenia promieniowania  $\gamma$  izotopów K<sup>40</sup>, Ra<sup>226</sup>, Th<sup>226</sup> będących podstawowym źródłem promieniotwórczości naturalnej materiałów budowlanych ( po prawej domek osłonowy)

Domek osłonowy złożony jest z kilku elementów ołowianych. W górnej części znajduje się komora robocza, w której umieszcza się specjalnie

<sup>61</sup> Badanie jest zgodne z instrukcją ITB nr 234/2007 i pozwala na eliminację materiałów, których użycie spowodowałoby narażenie ludzi na promieniowanie jonizujące, zgodnie z Prawem Atomowym (Dz.U.Nr3.29.11.2001)

spreparowaną próbkę w naczyniu typu *Marinelli*. Komora robocza zamykana jest od góry zasuwanyymi drzwiami. Całość umożliwia analizowanie procesu od czynników zewnętrznych i chroni przed promieniowaniem od wzorca i próbki.

Wykorzystano Miernik Promieniotwórczości Naturalnej MAZARO1, w celu pomiaru stężenia promieniowania  $\gamma$  izotopów  $\mathbf{K}^{40}$ ,  $\mathbf{Ra}^{226}$ ,  $\mathbf{Th}^{226}$ . Miernik Promieniotwórczości Naturalnej MAZARO1 przeznaczony jest przede wszystkim do badań: materiałów budowlanych, skał, surowców mineralnych, gleby i odpadów przemysłowych

Miernik składa się z następujących elementów:

- analizatora,
- sondy scyntylacyjnej  $\gamma$ ,
- źródła wzorcowego  $\text{Cs}^{137}$ ,
- domku osłonowego,
- wzorców kalibracyjnych.

### **Instrukcja wykonania ćwiczenia**

#### **Cel ćwiczenia**

Przedmiotem ćwiczenia są pomiary radioaktywności gleby, materiałów budowlanych. Wykonujący ćwiczenie powinni pobrać próbki materiałów, których aktywność będą wyznaczali. Zaleca się, żeby pomiarom poddać próbkę gleby lub materiałów ( np. popiołów) w postaci rozdrobnionej.

Przy ocenie wyników pomiarów należy brać pod uwagę, że wszystkie materiały naturalne zawierają pewną radioaktywność związaną z naturalnie występującymi izotopami promieniotwórczymi głównie: ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{86}\text{Rb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ), a oprócz tego mogą zawierać skażenia promieniotwórcze, jak  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{90}\text{Sr}$ .

**Pomiar radioaktywności metodą spektrometrii promieniowania  $\gamma$  z detektorem scyntylacyjnym.**

#### **Przygotowanie próbki na trzy doby przed pomiarem.**

- 1) Z pobranego materiału utworzyć próbkę o wadze ok. 3kg.
- 2) Rozdrobnić do granulacji poniżej 2mm
- 3) Rozdrobnioną próbkę wstawić w kuwecie do suszarki i wysuszyć do stałej masy
- 4) Wstawić do eksykatora do wyrównania temperatur

- 5) Wstawić do naczynia typu Marinelli do pomiaru 1cm poniżej górnej krawędzi naczynia
- 6) Zważyć i zanotować masę ważonej próbki
- 7) Zamknąć naczynie zakręcić wieczko
- 8) Sezonować próbkę minimum trzy doby do uzyskania równowagi rodanowo-radowej.

**Wykonanie pomiaru zgodnie z instrukcją zamieszczoną w laboratorium.**

**Wykonanie pomiaru w trybie ręcznym:**

- 1) Włączyć zasilanie, włączyć analizator.
- 2) Wykonywanie pomiarów.
- 3) Uruchomić miernik.
- 4) Sprawdzić według karty Kalibracyjnej zakresy energetyczne, parametry stabilizujące widma wzorca.
- 5) Wpisać układ stabilizacji położenia piku.
- 6) Wpisać parametry do pamięci urządzenia (w danych między którymi wartość parametru nie ulega zmianie).
- 7) Po uzyskaniu stabilizowanych warunków pracy (45 – 60min) sprawdzić układ stabilizacji i skorygować. Włożyć próbkę do domku osłonowego pomiarowego (przygotowaną wcześniej).
- 8) Uruchomić pomiar

**Pomiar stężeń izotopów w badanej próbce wyrażonych w Bq/kg**

Aby zmierzyć stężenie izotopów w próbce wyrażonej w Bq/kg, należy określić liczbę impulsów pochodzących z badanej próbki w wybranym czasie i w wybranych zakresach energetycznych. MAZAR-01 wykonuje zadeklarowaną liczbę pomiarów próbki a uśredniony wynik pomiaru liczby impulsów (dane wejściowe próbki) przelicza wg. określonego algorytmu uwzględniając jako parametry: tło, masę próbki i współczynników kalibracyjnych, w/w parametry składowe należy wpisać do pamięci analizatora:

- wpisanie parametrów tła dla poszczególnych zakresów energetycznych;
- wpisanie współczynników kalibracyjnych;
- wartości dziesięciu współczynników odczytane z Karty Kalibracyjnej, należy wpisać do pamięci miernika zgodnie z instrukcją;
- ustawienie warunków pomiaru próbki;
- wpisać do pamięci czas pomiaru (próbka startowa 2000s), tj. 200x 10s oraz krotność pomiaru;

- po zakończeniu pomiaru na wyświetlaczu ukazuje się liczba zliczanych impulsów. Wydruk zawiera datę, godzinę i minutę wydruku, numer pomiaru, ustalony czas, ilość impulsów zliczanych w oknie 1, 2...;
- następnie automatycznie uruchamia się kolejny pomiar.

Pomiar właściwy, czyli taki który ma doprowadzić do określenia zawartości pierwiastków K, Ra oraz Th w badanej próbce. Pomiar ten można przeprowadzić tylko przy założeniu, że urządzenie zostało wcześniej skalibrowane. W pierwszym kroku umieszczamy w domku osłonowym odpowiednio przygotowaną próbkę. Dalszy krok ocena pozycji pików Cs, stabilizującego widmo. W prawidłowo wystabilizowanym widmie pik stabilizacji i pomiar powinny się znajdować w kanale 400.

Należy otworzyć okno *Parametry analizatora* i upewnić, że został wciśnięty właściwy klawisz, który określa typ pomiaru. W razie potrzeby w okienku edycyjnym *liczba jednostkowych pomiarów* można zmodyfikować liczbę pomiarów jednostkowych, którą ma przeprowadzić analizator w pełnym cyklu. Po zamknięciu okna, możemy klawiszem uruchomić pomiar.

Po zakończeniu pełnego cyklu pomiarowego analizator przejdzie automatycznie do pomiaru stabilizującego widmo. W oknie dialogowym przechodzimy do analizy wyników.

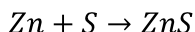
### III. DODATEK

#### 1. Podstawowe pojęcia i prawa chemiczne

##### Reakcje chemiczne

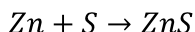
W kręgu zainteresowań nauk chemicznych są procesy zwane reakcjami. W procesach tych substancje wyjściowe (substraty reakcji) ulegają przemianom chemicznym prowadzącym do powstania nowych substancji (produkty reakcji) o odmiennych właściwościach fizycznych i chemicznych.

Najprostsze reakcje to reakcja syntezy – dwa lub więcej pierwiastków reaguje ze sobą tworząc związek chemiczny np.:

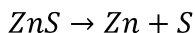


Przebieg tej reakcji zapisano przy pomocy równania chemicznego, które dostarcza informacji o składzie substratów i produktów. Jeden atom cynku reaguje z jednym atomem siarki (cynk i siarka to substraty) i tworzy się jedna cząsteczka siarczku cynku ( produkt). Kierunek zachodzącego procesu wskazuje strzałka.

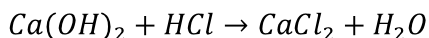
Odwrócenie strzałki będzie oznaczać zmianę kierunku zachodzenia i jednocześnie typu reakcji –reakcja analizy związek chemiczny (substrat) rozpada się na pierwiastki (produkty)



Równanie to można również prawidłowo zapisać w postaci:



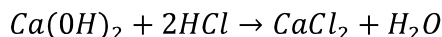
Najczęściej w praktyce korzysta się z reakcji, w których zarówno po stronie substratów jak i produktów występują związki chemiczne. Reakcje takie (np.: zasada wapniowa reagująca z chlorowodorem) nazywane są reakcjami wymiany.



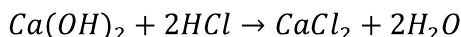
Z reakcji zapisanej równaniem widać, że pomimo prawidłowego zapisania wzorów substratów i produktów po prawej i lewej stronie równania znajdują się różne liczby atomów tlenu, wodoru i chloru. Równanie to należy więc uważać za nie uzgodnione gdyż nie zostało uwzględnione prawo zachowania masy mówiące, że: w układzie zamkniętym suma mas poszczególnych produktów powstających w dowolnej reakcji jest równa sumie mas substratów wziętych do tej reakcji. W celu uwzględnienia tego prawa równanie, należy uzupełnić o współczynniki stechiometryczne.

Prawo stałości składu (stosunków stałych) mówiące, że niezależnie od drogi i sposobu powstawania związku chemicznego stosunek mas łączących się pierwiastków jest wielkością stałą.

W celu uwzględnienia tego prawa równanie, należy uzupełnić o współczynniki stechiometryczne. Po stronie lewej w cząsteczce wodorotlenku wapnia znajduje się jeden atom wapnia. Również jeden atom wapnia znajduje się po stronie prawej w cząsteczce chlorku wapnia. Cząsteczka ta zawiera jednak dwa atomy chloru a po stronie lewej mamy tylko jeden atom w cząsteczce chlorowodoru. W celu zrównania ilości atomów chloru po obu stronach równania należy podwoić ich liczbę po stronie lewej podwajając liczbę cząsteczek chlorowodoru.



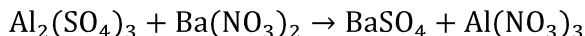
Z tak uzupełnionego równania wynika, że po stronie substratów mamy cztery atomy wodoru a po stronie produktów tylko dwa, należy podwoić liczbę cząsteczek wody po stronie produktów.



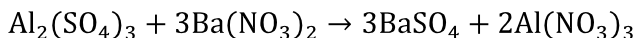
Dobór współczynników stechiometrycznych w bardziej złożonych równaniach reakcji wymiany dokonuje się przez porównanie ilości atomów lub grup atomów po stronie substratów i produktów.

Trudno rozpuszczalny siarczan barowy można otrzymać przez działanie roztworem azotanu barowego na roztwór siarczanu glinowego. Ułożyć równanie tej reakcji.

Schemat tej reakcji chemicznej można zapisać w następujący sposób:



Po zrównoważeniu ilości grup atomów po stronie substratów i produktów równanie reakcji przyjmuje następującą postać:



Oprócz reakcji chemicznych, w których atomy cząsteczki lub jony tylko łączą się lub rozdzielają, istnieje grupa reakcji w których następuje zmiana stopnia utlenienia atomów. Reakcje te zwane reakcjami utleniania-redukcji (reakcjami redoks) definiowane są jako reakcje, w których następuje przeniesienie elektronu z jednego atomu do drugiego.

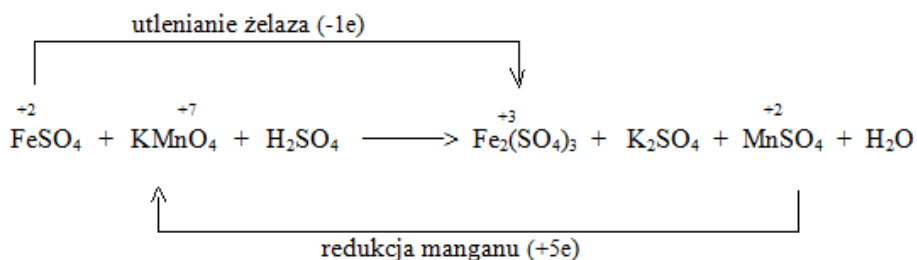
Utlenianie to oddawanie elektronów redukcja to pobieranie elektronów, natomiast utleniacz przyjmuje, a reduktor oddaje Dobór współczynników w



równaniach reakcji utleniania i redukcji jest bardziej złożony. Rozróżnia się dwie metody doboru współczynników w równaniach reakcji utleniania i redukcji:

- z uwzględnieniem stopnia utlenienia
- z reakcji połówkowych.

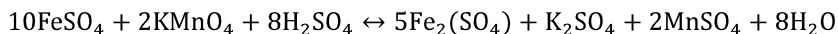
Sposób doboru współczynników w równaniach reakcji utleniania i redukcji omówiono na przykładzie reakcji służącej do manganometrycznego oznaczania żelaza dwuwartościowego w środowisku kwaśnym za pomocą mianowanego roztworu  $\text{KMnO}_4$ . Utlenianie  $\text{Fe}^{2+}$  do  $\text{Fe}^{3+}$  przebiega według następującego ogólnego równania tzw. *równania szkieletowego*:



Równanie to nie posiada jeszcze współczynników określających stosunki ilościowe reagujących i powstających substancji.

Ze wzorów związków zawartych w równaniu wyznaczono stopnie utlenienia atomów żelaza i manganu po stronie produktów i substratów. Zmiany stopni utlenienia zapisano powyżej i poniżej równania stosując elektron jako jednostkę przeniesionego ładunku.

Na tej podstawie dobrano współczynniki dla czynnika redukującego ( $\text{FeSO}_4$ ) i utleniającego ( $\text{KMnO}_4$ ) tak, aby strata elektronów czynnika redukującego była skompensowana przez zysk elektronów czynnika utleniającego. Po zmianie współczynników z lewej i prawej strony równanie przyjmuje postać:

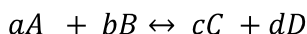


### Szybkość i równowaga reakcji chemicznych

W zapisie równania reakcji chemicznej strzałką zaznacza się kierunek przebiegu reakcji. Zapis ten jest jednak słuszny tylko w przypadku reakcji nieodwracalnych, które zachodzą w szczególnych warunkach. Większość reakcji to reakcje odwracalne. W reakcjach takich szybkość tworzenia się

produktów jest początkowo duża i maleje z upływem czasu na skutek zmniejszania się stężenia substratów. Jednocześnie przebiega reakcja odwrotna (rozpadu produktów), która początkowo zachodzi powoli (małe stężenie reagentów), a następnie osiąga szybkość reakcji tworzenia. Szybkość syntezy produktów reakcji i szybkość ich rozpadu stają się sobie równe. Stan taki, w którym stężenia reagentów nie zmieniają się w czasie a reakcje biegą z jednakowymi szybkościami w obu kierunkach nazywamy stanem równowagi dynamicznej. W równaniu reakcji stan równowagi dynamicznej zaznacza się dwoma strzałkami skierowanymi w przeciwnych kierunkach.

Doświadczalnie stwierdzono, że stężenia substratów i produktów reakcji w stanie równowagi chemicznej stosują się do prawa działania mas, które mówi: w stanie równowagi chemicznej w określonej temperaturze stosunek iloczynu stężeń molowych produktów do iloczynu stężeń molowych substratów ma wartości stałą i nazywa się stałą równowagi chemicznej. Dla reakcji chemicznej zapisanej równaniem:



gdzie:

a,b,c,d – współczynniki równania;

A, B – substraty reakcji;

C, D – produkty reakcji;

Stałą równowagi K opisuje równanie:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

### **Sposoby wyrażania stężeń roztworów**

Dla określenia roztworu należy podać jego skład jakościowy i ilościowy. Skład jakościowy zwykle zostaje podany już w nazwie roztworu, natomiast skład ilościowy określa stężenie roztworu.

Stężenie roztworu określa ilości substancji rozpuszczonej i ilości rozpuszczalnika lub roztworu. Zależnie od tego, w jaki sposób jest wyrażona ilość substancji rozpuszczonej (w jednostkach masy, objętości czy liczności) i ilość rozpuszczalnika (czy roztworu), stężenia noszą różne nazwy. Poniżej zdefiniowano najczęściej stosowane sposoby wyrażania stężeń.

Stężenie masowe, nazywane też stężeniem wagowym, jest stosunkiem masy substancji rozpuszczonej do objętości układu zawierającego tę masę.

$$A = \frac{m}{V} [\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

gdzie:

m – masa substancji rozpuszczonej;

V – objętość roztworu

Stężenie procentowe masowe (wagowe) jest to liczba jednostek masy substancji rozpuszczonej (m), przypadająca na sto jednostek masy roztworu ( $m_r$ ).

$$P = \frac{m \cdot 100}{m_r} [\%]$$

Stężenie procentowe objętościowe podaje ilość  $\text{cm}^3$  substancji rozpuszczonej znajdującej się w  $100\text{cm}^3$  roztworu. Powszechnie przyjęto, że jeżeli nie jest zaznaczone, o jakim stężeniu procentowym jest mowa, należy jednoznacznie rozumieć, że chodzi o stężenie procentowe wagowe.

Stężenie molowe wyraża liczbę moli substancji rozpuszczonej do objętości roztworu wyrażonej w decymetrach sześciennych.

$$c = \frac{n}{V} \quad n = \frac{m}{M}$$

gdzie:

n- liczba moli substancji rozpuszczonej;

m - masa substancji rozpuszczonej;

M - masa molowa;

V - objętość roztworu [ $\text{dm}^3$ ].

Stężenie molowe jest zależne od temperatury, gdyż objętość roztworu zmienia się wraz ze zmianami temperatury. Do przeliczania stężeń molowego na procentowe lub odwrotnie potrzebna jest znajomość gęstości roztworu, którą ze względów praktycznych wyraża się w [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ] i którą określa wzór:

$$\rho = \frac{m_r}{V}$$

gdzie:

$m_r$  - masa roztworu;

V - jego objętość [ $\text{cm}^3$ ]

### **Przykład obliczenia zawartości substancji na podstawie jej stężenia**

Ile gramów wodorotlenku sodowego znajduje się w 400g 1M (jednomolowego) roztworu o gęstości  $1,04\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ? Na podstawie masy i gęstości oblicza się objętość roztworu.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{400\text{g}}{1,04\text{gcm}^{-3}} = 384,6\text{cm}^3$$

Następnie oblicza się ile moli NaOH znajduje się w tym roztworze:

1000 cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 1,00 mola NaOH

384,6cm<sup>3</sup>roztworu zawiera x mola NaOH

$$x = \frac{384,6}{1000} = 0,3846\text{mola NaOH}$$

Z masy cząsteczkowej NaOH = 40.0 oblicza się poszukiwaną masę.

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mol NaOH} & - & 40 \text{ g} - 40.0\text{g} \\ & & 0.3846 \text{ moli NaOH} - x \text{ g} \end{array}$$

Odpowiedź: W 400 g 1M roztworu znajduje się 15.384 g NaOH.

$$P = \frac{m \cdot 100}{m_r}$$

### Przykład obliczenia zawartości substancji na podstawie jej stężenia

Ile gramów wodorotlenku sodowego znajduje się w 200g 1M (jednomolowego) roztworu o gęstości 1.04 g cm<sup>-3</sup> ?

Na podstawie masy i gęstości oblicza się objętość roztworu.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Stąd

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{200\text{g}}{1,04\text{gcm}^{-3}} = 192,3\text{cm}^3$$

Następnie oblicza się ile moli NaOH znajduje się w tym roztworze.

1000cm<sup>3</sup> roztworu zawiera 1,00mola NaOH

192,3cm<sup>3</sup>roztworu zawiera x mola NaOH

$$x = \frac{192,3 \cdot 1,00}{1000} \text{mola NaOH}$$

Z masy cząsteczkowej NaOH = 40.0 oblicza się poszukiwaną masę.

$$1 \text{ mol NaOH} - \quad 40 \text{ g} \quad - 40.0\text{g}$$

$$0.1923 \text{ moli NaOH} - x \text{ g}$$

$$x = \frac{0,1923 \cdot 40}{1} = 7,692\text{g}$$

Odpowiedź: W 400 g 1M roztworu znajduje się 7.692 g NaOH.

## 2. Przykłady obliczeń stosowane w chemii budowlanej

1. Wyznaczanie zawartości składu mineralogicznego w cemencie portlandzkim na podstawie analizy chemicznej

Skład mineralogiczny cementu można wyznaczyć na podstawie analizy chemicznej ilościowej tlenków wg poniższych wzorów Bogue'a:

$$C_3S = 4,07(CaO - CaO') - 6,72Al_2O_3 - 1,43Fe_2O_3 - 7,6SiO_2$$

$$C_2S = 8,6SiO_2 - 3,07(CaO - CaO') + 5,07Al_2O_3 + 1,08Fe_2O_3$$

$$C_3A = 2,65Al_2O_3 - 1,69Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3,04Fe_2O_3$$

2. Wyznaczanie wartości ciepła hydratacji na podstawie analizy chemicznej w zależności od czasu twardnienia cementu i wskaźników statystycznych. Wg. Bogue'a:

$$Q_n = w(\%CaO) + x(\%SiO_2) + y(\%Fe_2O_3) + z(\%Al_2O_3)$$

gdzie:

w, x, y, z – wskaźniki statystyczne, przyjmować z tabeli w zależności od czasu twardnienia cementu

**Tabela 66. Czas twardnienia cementu**

Składnik/symbol wskaźnika		Czas twardnienia cementu [dni]						
		2	3	7	28	90	180	360
CaO	w	+4,08	+3,40	+3,92	+3,31	+3,28	3,28	3,64
SiO <sub>2</sub>	x	-7,61	-5,79	-6,8	-4,93	-4,55	-4,55	-5,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	z	-2,76	-3,2	-3,2	-3,1	-2,9	-2,6	-3,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	y	-2,15	-1,1	-1,5	-0,1	-0,4	-0,4	-0,7

## BIBLIOGRAFIA

- Atkins P.W., *Chemia Fizyczna*, Warszawa 2001, s. 458–472.
- Bala B., *Korozja materiałów – teoria i praktyka*, Częstochowa 2000.
- Chemia dla inżynierów*, pod red. J. Banaś, W. SolarSKI, Kraków 2000.
- Banaszkiewicz J., Kamiński M, *Podstawy korozji materiałów*, Warszawa 1997.
- Ćwiczenia laboratoryjne z chemii budowlanej*, pod red. L. Czarneckiego, Warszawa 2005.
- Ewing G. W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Warszawa 1980.
- Chemia polimerów*, pod red. Z. Florjańczyk, S. Penczek, T.1, Warszawa 2002.
- Jamroży Z., *Beton i jego technologie*, wyd 3. uwzględniające normę PN-EN 206-1.
- Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, Frederiksberg 2006.
- Kęcki Z., *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Warszawa 1998, s. 56–84.
- Kisza A, *Elektrochemia*, Warszawa 2000.
- Malcom P. Stevens. *Wprowadzenie do chemii polimerów*, tł. M. Włodarczyk et al., Warszawa 1983.
- Minczewski J., Marczewski Z., *Chemia analityczna*, Analiza instrumentalna, T. 3, Warszawa 2001.
- Nalewajski R.F., *Podstawy i metody chemii kwantowej: wykłady*. Warszawa, 2001
- Pauling L., Pauling P., *Chemia*, Warszawa 1983.
- Piela L., *Idee chemii kwantowej*, Warszawa 2003, s. 297–307.
- Tworzywa polimerowe: ćwiczenia laboratoryjne*, pod red. R. Sikory. Lublin 2002.
- Sokółski W., *Nowe normy europejskie z zakresu ochrony katodowej*, W: *Pomiary korozyjne w ochronie elektrochemicznej*, Jurata 2002
- Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Warszawa 1996.
- Zielińska A., *Wpływ obecności rozpuszczalnika na częstość drgań grupy karbonylowej w cząsteczce 4-hydroksybenzoesanu metylu* – praca dyplomowa, Zakład Chemii Teoretycznej UMCS, Lublin 2010. – załącznik do instrukcji

### Źródła internetowe

[http://www.grupasilikaty.pl/leksykon\\_budowlany.php?P\\_42\\_promieniotworczosc\\_naturalna\\_materialow\\_budowlanych.php](http://www.grupasilikaty.pl/leksykon_budowlany.php?P_42_promieniotworczosc_naturalna_materialow_budowlanych.php)

[http://www.hartmann.pl/PL/Strona\\_blan\\_k\\_g\\_la\\_oa\\_wna/Produkty/Pierwsza\\_blan\\_k\\_pomoc/article\\_59226.html](http://www.hartmann.pl/PL/Strona_blan_k_g_la_oa_wna/Produkty/Pierwsza_blan_k_pomoc/article_59226.html)

<http://pl.wikipedia.org/wiki/Woda>

[http://www.hbcnetbase.com/toc/default.asp?exp=\\*toc\\*](http://www.hbcnetbase.com/toc/default.asp?exp=*toc*)

<http://cccbdb.nist.gov/>

[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

[http://pl.wikipedia.org/wiki/Promieniotw%C3%B3rczo%C5%9B%C4%87\\_naturalna](http://pl.wikipedia.org/wiki/Promieniotw%C3%B3rczo%C5%9B%C4%87_naturalna)

[http://www.grupasilikaty.pl/leksykon\\_budowlany.php?P\\_42\\_promieniotworczo%C5%9B%C4%87\\_naturalna\\_materialow\\_budowlanych.php](http://www.grupasilikaty.pl/leksykon_budowlany.php?P_42_promieniotworczo%C5%9B%C4%87_naturalna_materialow_budowlanych.php) dostęp 11-08-2011 g.16.10

### **Normy**

- PN-EN 934-2:2002 Domieszki do betonu, zaczynu i zaprawy. Definicje, wymagania, zgodność, znakowanie i etykietowanie.
- PN-EN 206-1:2003 Beton. Wymagania, własności, produkcja i zgodność.
- PN-EN 1008:2004 Woda zaborowa do betonu – Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu.
- PN-EN 12954:2004 Ochrona katodowa konstrukcji metalowych w gruntach lub w wodach – Zasady ogólne i zastosowania dotyczące rurociągów.
- PN-EN 196-2:2005 Metody badania cementu – Analiza chemiczna cementu.
- PN-78/H-04608 Korozja metali. Skala odporności metali na korozję.
- PN-86/B-01810 Antykorozyjne zabezpieczenia w budownictwie – Własności ochronne betonu w stosunku do stali zbrojeniowej – Badania elektrochemiczne.