

ĆWICZENIE 1

FOTOKATALITYCZNA DEGRADACJA BŁĘKITU METYLENOWEGO

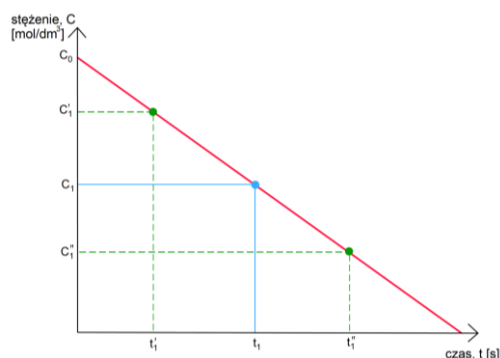
I. Wprowadzenie

1. Reakcja zerowego rzędu – reakcje których szybkość nie jest uzależniona od stężenia substratów, np. reakcje fotochemiczne, których szybkość zależy jedynie od natężenia padającego światła. Dla takich reakcji równanie kinetyczne wygląda następująco:

$$C - C_0 = -kt$$

gdzie: C – stężenie substratu pozostałe po czasie t ,
 C_0 – początkowe stężenie substratu,
 k – stała szybkości reakcji,
 t – czas przebiegu reakcji.

Zatem reakcję zerowego rzędu można zidentyfikować na podstawie liniowego ubytku stężenia substratu lub liniowego przyrostu stężenia produktu w czasie reakcji (rys. 1).



Rys. 1. Zmiana stężenia substratu w czasie przebiegu reakcji zerowego rzędu.

Parametrem charakteryzującym reakcję jest czas połowicznej przemiany $t_{1/2}$ czyli czas po którym stężenie substratu maleje do połowy. W reakcji zerowego rzędu $t_{1/2}$ wyrażone jest wzorem:

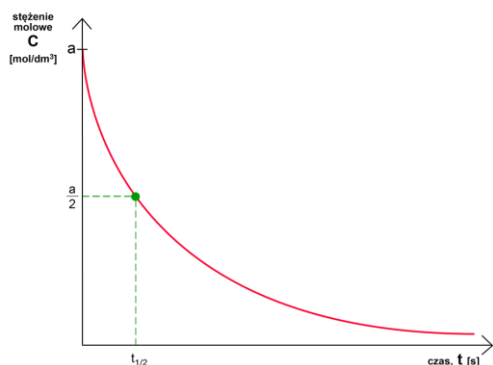
$$t_{1/2} = C_0/2k$$

2. Reakcja I rzędu - reakcje których szybkość jest uzależniona od początkowego stężenia substratu. Dla takich reakcji równanie kinetyczne wygląda następująco:

$$\ln C_0/C = kt$$

Wyjaśnienia symboli jak wyżej.

Reakcję pierwszego rzędu można zidentyfikować na podstawie wykładniczego ubytku stężenia substratu lub przyrostu stężenia produktu w czasie reakcji (rys. 2).



Rys. 2. Zmiana stężenia substratu w czasie przebiegu reakcji pierwszego rzędu.

W reakcji pierwszego rzędu $t_{1/2}$ wyrażone jest wzorem:

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

II. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zbadanie kinetyki fotokatalitycznej degradacji błękitu metylenowego z zastosowaniem tlenku cynku jako katalizatora, określenie rzędowości reakcji, wyznaczenie jej stałej szybkości oraz czasu połowicznego rozpadu reakcji degradacji barwnika.

III. Wymagania

Rodzaje reakcji fotochemicznych (fotodysocjacja, fotocyklizacja, fotoizomeryzacja); fotokataliza; fotokataliza homogeniczna; fotokataliza heterogeniczna; kinetyka reakcji fotochemicznych.

IV. Literatura

1. Z. Stasicka, Procesy fotochemiczne w środowisku, Wydawnictwo UJ, Kraków 2001.
2. S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, Warszawa (dowolny rok wydania).

V. Aparatura i odczynniki

- lampa UV;
- spektrofotometr UV-Vis, kuweta 1 cm;

- wirówka laboratoryjna;
- mieszadło magnetyczne;
- kolba miarowa o poj. 50 mL (1 szt.), 10 mL (4 szt.);
- probówki do wirówki z korkami (7 szt.);
- pipety Pasteura;
- krystalizator (60 mL);
- folia aluminiowa;
- roztwór wodny błękitu metylenowego (BM) $C=10^{-4}$ mol/L;
- odważka 2 mg tlenku cynku.

VI. Wykonanie ćwiczenia

1. Krzywa wzorcowa

Do kolbek miarowych o pojemności 10 mL wprowadzić 0,25; 0,5; 0,75 i 1 mL roztworu barwnika o stężeniu 10^{-4} mol/L i uzupełnić do kreski wodą destylowaną. Zarejestrować widmo absorpcji roztworu o stężeniu 10^{-5} mol/L, odczytać długość fali odpowiadającej maksimum absorpcji. Zmierzyć absorbancję pozostałych roztworów przy analitycznej długości fali. Wykreślić zależność absorbancji od stężenia i wyznaczyć równanie krzywej wzorcowej.

2. Eksperyment fotokatalizy

- a) Sporządź roztwór BM o stężeniu 10^{-5} mol/l w kolbie o pojemności 50 mL poprzez rozcieńczenie roztworu BM o stężeniu 10^{-4} mol/L.
- b) Do krystalizatora wprowadzić 30 ml roztworu barwnika o stężeniu 10^{-5} mol/l a następnie dodać odważoną porcję ZnO.
- c) Krystalizator z zawartością dokładnie owinąć folią aluminiową i umieścić na mieszadle magnetycznym. Mieszać przez 15 min. Po tym czasie pobrać pipetą Pasteura ok. 2 mL zawiesiny do probówki wirówkowej, odwirować i zmierzyć absorbancję przy analitycznej długości fali roztworu znad osadu.
- d) Krystalizator z zawiesiną umieścić w komorze naświetlań symulatora i rozpocząć naświetlanie. Następnie co 10 min. pobierać ok. 2 mL naświetlanej mieszaniny, odwirować i zmierzyć absorbancję roztworu przy analitycznej długości fali.

VII. Opracowanie wyników

1. Z równania krzywej wzorcowej oblicz stężenie barwnika w każdej próbce.
2. Obliczyć stopień degradacji błękitu metylenowego w każdej naświetlanej próbce stosując następujący wzór:

$$\% \text{ degradacji} = (1 - C/C_0) \times 100\%,$$

gdzie: C_0 - stężenie nienaświetlonego roztworu BM po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej,

C - stężenie BM po czasie naświetlania t .

Uzyskane wyniki umieść w tabeli:

t [min]	absorbancja	stężenie BM [mol/dm ³]	ln C_0/C	1- C/C_0	stopień degradacji [%]
0					
10					
20					
30					
40					
50					

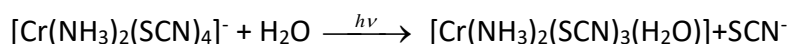
3. Narysuj wykresy:
 - a) zależności zmian stężenia BM od czasu;
 - b) stopnia degradacji od czasu;
 - c) $\ln(C_0/C)$ od czasu;
 - d) stopnia degradacji ($1-C/C_0$) od czasu;
 - e) porównując zależności c) i d) określ rzędowość fotokatalitycznej reakcji degradacji BM;
 - f) podaj wartość stałej szybkości k oraz czas połowiczny $t_{1/2}$ badanej reakcji.

ĆWICZENIE 2

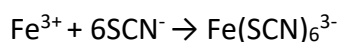
WYZNACZANIE ZA POMOCĄ AKTYNOMETRU CIECZOWEGO NATĘŻENIA NAPROMIENIENIA EMITOWANEGO PRZEZ LAMPĘ UV

I. Cel ćwiczenia

Celem tego ćwiczenia jest wyznaczenie natężenia światła lampy rtęciowej przy $\lambda=366$ nm oraz symulatora światła fotosyntetycznie czynnego. Pomiar oparty jest na reakcji fotopodstawienia (fotosubstytucji), której ulega anion diaminatetратиocyjano chromianu(III) w roztworze wodnym pod wpływem światła UV lub widzialnego:



Ilość pochłoniętych fotonów jest proporcjonalna do ilości uwolnionych jonów tiocyjanianowych oznaczanych spektrofotometrycznie za pomocą reakcji z jonami żelaza(III):



Zastosowanie soli Reineckiego jako aktywnometru posiada szereg zalet, m.in. szeroki zakres absorpcji promieniowania (330-720 nm), praktycznie stałą wartość wydajności kwantowej reakcji wywołanej absorbowanym promieniowaniem w całym zakresie spektralnym. Aktywnometr ma bardzo prosty mechanizm fotolizy i wykazuje liniową zależność wydajności reakcji od intensywności promieniowania padającego. Mały wpływ temperatury na wydajność reakcji w połączeniu z dokładnie opracowaną techniką pomiaru zapewnia mały błąd systematyczny i przypadkowy stosowanej metody. Dodatkową zaletą jest stosunkowo szybkie wykonanie pomiaru.

Tabela 1. Wydajność kwantowa soli Reineckiego dla wybranych długości fali.

Długość fali [nm]	Wydajność kwantowa
365	0,335
416	0,316
520	0,299
600	0,276
750	0,273

II. Wymagania

Znajomość działania aktynometru chemicznego oraz odpowiednich obliczeń; przykłady innych aktynometrów chemicznych; podstawowe prawa fotochemii, wydajność kwantowa reakcji; procesy fotochemiczne pierwotne i wtórne; bezpośrednie i pośrednie reakcje fotochemiczne w środowisku.

III. Literatura

1. Z. Stasicka, Procesy fotochemiczne w środowisku, Wydawnictwo UJ, Kraków 2001.
2. S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, Warszawa (dowolny rok wydania).

IV. Aparatura i odczynniki

- lampa UV EMITA VP-60, 180 W, produkcji FAMED Łódź;
- mieszadło magnetyczne;
- pehametr;
- spektrofotometr UV-Vis wraz z kuwetami o drodze optycznej 1 cm (2 szt.);
- stoper;
- termometr;
- roztwór podstawowy soli Reineckego, $C = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L;
- roztwór wzorcowy soli żelaza(III), $C = 0,74$ mol/L;
- kwas azotowy(V), $C = 7,8$ mol/L;
- roztwór podstawowy tiocyjanianu sodu, $C = 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L;
- kolbki miarowe o pojemności 50 mL (5 szt.);
- krystalizatory o pojemności 150 mL (2 szt.);
- pipeta o pojemności 10 mL (2 szt.);
- mikropipety automatyczne o zmiennej objętości, 100 μ L i 1000 μ L.

V. Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie krzywej wzorcowej

Do kolb miarowych o pojemności 50 mL wprowadź 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 i 1 ml roztworu NaSCN o stężeniu $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, po 1 mL roztworu jonów Fe(III) i 1 mL 7,8 mol/L roztworu HNO₃. Kolby uzupełnij wodą destylowaną do kreski. Zarejestruj widmo absorpcji roztworu o najwyższym stężeniu, odczytaj długość fali odpowiadającej maksimum absorpcji. Zmierz

absorbancję pozostałych roztworów przy analitycznej długości fali. Wykreśl zależność $A=f(C_{SCN^-})$ i wyznacz równanie krzywej wzorcowej.

2. Pomiar natężenia promieniowania

Przygotuj w następujący sposób dwa roztwory: do kolb miarowych o pojemności 50 mL wprowadź 0,5 mL roztworu soli Reineckiego o stężeniu $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, 1 mL roztworu jonów Fe(III) i 1 mL roztworu HNO₃. Następnie obie kolby uzupełnij wodą destylowaną do kreski. Jedną kolbę owiń dokładnie folią aluminiową, ten roztwór będzie służył jako odnośnik w pomiarach spektrofotometrycznych. Drugi roztwór przenieś do krystalizatora i naświetlaj przez 10 minut pod lampą UV. Po tym czasie pobierz porcję roztworu, zarejestruj jego widmo względem odnośnika i odczytaj absorbancję przy analitycznej długości fali $\lambda=456$ nm.

3. Widmo absorpcji roztworu aktynometru

Zarejestruj widmo absorpcji roztworu soli Reineckiego o stężeniu $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L (bez dodatku soli Fe³⁺). Odczytaj absorbancję dla $\lambda=365, 416, 520, 600$ i 750 nm.

VI. Opracowanie wyników

1. Liczba kwantów padających na układ w jednostce czasu:

$$I_{o\lambda} = \frac{N_A V \log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{l \varepsilon_\lambda \Phi_\lambda t (1 - 10^{-A})} \quad [\text{kwantów/s}]$$

Gdzie: N_A – liczba Avogadro ($N_A=6,023 \cdot 10^{23}$);

V – objętość całkowita naświetlanej próbki [L];

$\log(I_0/I)$ – absorbancja naświetlanej próbki po czasie t przy $\lambda=456$ nm;

ε_λ – współczynnik absorpcji kompleksu jonów Fe³⁺ z jonami tiocyjanianowymi przy $\lambda=456$ nm (3028 L/mol·cm);

A – absorbancja roztworu aktynometru przy długości fali, którą go naświetlano ($\lambda=365, 416, 520, 600$ i 700 nm);

l – grubość kuwetki [cm];

Φ_λ – wydajność kwantowa tworzenia jonów SCN⁻ ($\lambda=365, 416, 520, 600$ i 700 nm);

t – czas naświetlania ($t=600$ s).

2. Energia promieniowania ($E_{q\lambda}$) pojedynczego kwantu przy danej długości fali λ :

$$E_{q\lambda} = h \frac{c}{\lambda} \text{ [J]}$$

- Gdzie: h – stała Plancka, $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ [J·s];
c – prędkość światła, $c=2,998 \cdot 10^8$ [m/s];
 λ – długość fali ($\lambda=365, 416, 520, 600$ i 700 nm);

3. Natężenie emitowanego promieniowania (E_s):

$$E_s = \frac{E_{q\lambda} I_{0,\lambda}}{s} \text{ [W/m}^2\text{]}$$

- Gdzie: $E_{q,\lambda}$ – energia promieniowania pojedynczego kwantu fali λ ;
 $I_{0,\lambda}$ – liczba kwantów padających na układ w jednostce czasu;
s – powierzchnia eksponowana aktynometru.

4. Na podstawie otrzymanych wyników sformułuj wnioski dotyczące natężenia promieniowania emitowanego przez badane źródło światła.

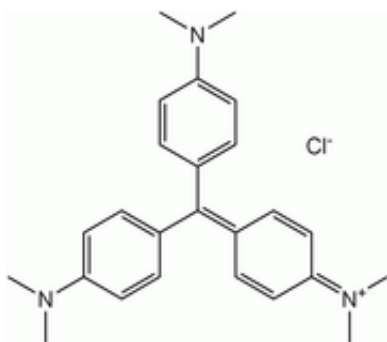
ĆWICZENIE 3

BADANIE PROCESU USUWANIA ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH METODAMI POGŁĘBIONEGO UTLENIANIA PRZY UDZIALE ŚWIATŁA

I. Wprowadzenie

Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków to poważny problem środowiskowy, któremu poświęca się wiele uwagi. Szczególnie trudnym zadaniem jest usuwanie trwałych związków organicznych, w tym barwników, w stosunku do których konwencjonalne metody oczyszczania wód i ścieków są nieskuteczne. W przypadku takich zanieczyszczeń konieczne jest stosowanie dodatkowego etapu oczyszczania. Coraz częściej stosowane są metody tzw. pogłębionego utleniania AOP (ang. advanced oxidation processes). W metodach tych wykorzystuje się reakcję zanieczyszczeń organicznych z generowanym w środowisku reakcji rodnikiem hydroksylowym, którego potencjał utleniania jest bardzo wysoki i wynosi 2,80 V. Do generowania rodnika hydroksylowego wykorzystuje się nadtlenek wodoru, ozon, promieniowanie UV, ultradźwięki oraz katalizatory, np. Fe^{2+} , TiO_2 w różnych kombinacjach. Istotną zaletą zastosowania metod AOP do utleniania związków organicznych jest fakt, iż przy odpowiednim doborze warunków procesu dochodzi do pełnej mineralizacji zanieczyszczeń lub przy niepełnym utlenieniu – do powstania prostszych cząsteczek, podatnych na biodegradację.

Fiolet krystaliczny ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$; MW 407,98 g/mol; nr CAS 548-62-9) należy do barwników trifenylometanowych, zwanych także barwnikami anilinowymi. W temperaturze pokojowej występuje w formie kryształów o mosiężnym połysku. Jest łatwo rozpuszczalny w wodzie – roztwór ma barwę fioletową. Barwi wełnę oraz zaprawioną bawełnę na kolor fioletowy z błękitnym odcieniem. Stosowany jest do barwienia wyrobów z włókna poliakrylonitrylowego (anilany), wyrobów papierniczych i farb drukowych. Fiolet krystaliczny używany jest także w procesach barwienia drobnoustrojów, przede wszystkim w barwieniu metodą Grama, podstawowej próbie różnicującej bakterie. Fiolet krystaliczny w połączeniu z fioletem metylowym (grupą związków analogicznych do fioletu krystalicznego, mających mniejszą liczbę grup N-metylowych) tworzy mieszaninę zwaną fioletem gencjanowym (syn. pioktanina, fiolet goryczki).



Rys. 1. Wzór fioletu krystalicznego

Obecnie na świecie jest stosowanych ponad 10000 różnych barwników i pigmentów. Rocznie wykorzystuje się w przemyśle ponad $7 \cdot 10^5$ ton barwników. W procesie barwienia tylko część barwnika zostaje związana z włóknem a reszta, która stanowi do 50% użytej substancji barwiącej, trafia do ścieków. Związki te są odporne na biodegradację i nie są usuwane ze ścieków podczas ich oczyszczania metodą osadu czynnego. Szacuje się, że przemysł tekstylny jest źródłem około 100 ton barwników wprowadzanych rocznie do środowiska.

II. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest ocena efektywności usuwania fioletu krystalicznego jako przedstawiciela trwałych zanieczyszczeń organicznych z wykorzystaniem różnych metod pogłębionego utleniania, w tym metod opartych o wykorzystanie światła.

III. Wymagania

Światło jako odczynnik; losy cząsteczek wzbudzonych; metody pogłębionego utleniania (AOPs).

IV. Literatura

1. Z. Stasicka, Procesy fotochemiczne w środowisku, Wydawnictwo UJ, Kraków 2001.
2. S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, Warszawa (dowolny rok wydania).

V. Aparatura i odczynniki

- lampa UV EMITA VP-60, 180 W, produkcji FAMED Łódź;
- mieszadło magnetyczne;
- pehametr;
- spektrofotometr UV-Vis z kuwetami o drodze optycznej 1 cm, (2 sztuki);
- stoper;
- termometr;
- roztwór podstawowy fioletu krystalicznego (FK) o stężeniu 2 g/L;
- woda utleniona 30%;
- roztwór Fe^{2+} o stężeniu 1 g/L;
- kwas azotowy 1 mol/L;
- kolbki miarowe o pojemności 10 mL (8 szt.), 50 mL (1 szt.);
- zlewki o pojemności 250 mL (2 szt.);
- pipety o pojemności 10 mL (2 szt.); 1 mL (1 szt.); 2 mL (5 szt.);
- pipeta o pojemności 1 mL (1 szt.);
- mikropipety automatyczne o zmiennej objętości: 100 μL i 1000 μL .

VI. Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotowanie krzywej wzorcowej

W kolbie o pojemności 200 mL przygotuj wodny roztwór roboczy FK o stężeniu 100 mg/L. Następnie, korzystając z roztworu roboczego, w kolbach o pojemności 10 mL przygotuj serię wodnych roztworów FK o stężeniach: 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 5,0 i 10,0 mg/L. Zmierz absorbancję poszczególnych roztworów przy analitycznej długości fali $\lambda=590$ nm. Wykreśl zależność $A=f(C)$ oraz wyznacz równanie krzywej wzorcowej.

2. Badanie procesu usuwania zanieczyszczeń metodą pogłębionego utleniania

Proces fotoutleniania zależy od natężenia światła, rodzaju i stężenia zastosowanego utleniacza oraz pH. W celu porównania przebiegu tej reakcji w różnych warunkach należy przeprowadzić obserwację zmian w badanym roztworze poddanym działaniu promieniowania UV (a), wody utlenionej (b), wody utlenionej jednocześnie z promieniowaniem UV (c) oraz działaniu jonów Fe^{2+} i wody utlenionej – reakcja Fentona (d). Czas obserwacji zmian zachodzących w roztworze we wszystkich przypadkach wynosi 10 min.

a) Badanie wpływu promieniowania UV na usuwanie zanieczyszczeń

W kolbie miarowej o pojemności 200 mL przygotuj roztwór wodny FK o stężeniu 10 mg/L stosując wodę destylowaną jako rozpuszczalnik. Pobierz 2 ml roztworu i zbadaj absorbancję przy analitycznej długości fali. Pozostały w kolbie roztwór przelej do zlewki, umieść w nim mieszadło magnetyczne i poddaj działaniu promieniowania UV o długości 254 nm z lampy przez 10 minut, ciągle mieszając. Co 1 minutę pobieraj 2 ml roztworu i mierz absorbancję.

b) Badanie wpływu H_2O_2 na usuwanie zanieczyszczeń

Do kolby miarowej o pojemności 200 mL wprowadź odpowiednią objętość roztworu podstawowego FK aby uzyskać stężenie 10 mg/L oraz 0,5 mL wody utlenionej a następnie dopełnij wodą destylowaną do kreski. Pobierz 2 ml roztworu i zbadaj absorbancję przy analitycznej długości fali. Pozostały w kolbce roztwór przelej do zlewki, umieść w nim mieszadło magnetyczne i umieść w szafce na 10 minut stosując ciągłe mieszanie, z tą samą szybkością co w punkcie 1. Co 1 minutę pobieraj ok. 2 ml roztworu i mierz absorbancję. Wszystkie czynności staraj się wykonać przy jak najmniejszym narażeniu roztworu na światło!

c) Badanie jednoczesnego wpływu H_2O_2 i promieniowania UV na usuwanie zanieczyszczeń

Do kolby miarowej o pojemności 200 mL wprowadź odpowiednią objętość roztworu podstawowego FK aby uzyskać stężenie 10 mg/L oraz 0,5 mL wody utlenionej, następnie dopełnij wodą destylowaną do kreski. Pobierz 2 ml roztworu i zbadaj absorbancję przy analitycznej długości fali. Pozostały w kolbce roztwór przelej do zlewki, umieść w nim mieszadło magnetyczne i umieść pod lampą UV na 10 minut stosując ciągłe mieszanie, z tą samą szybkością co w punkcie 1. Co 1 minutę pobieraj ok. 2 ml roztworu i mierz absorbancję. Na koniec zmierz pH roztworu.

d) Badanie skuteczności reakcji Fentona w usuwaniu zanieczyszczeń

Do kolby miarowej o pojemności 200 mL wprowadź odpowiednią objętość roztworu podstawowego FK aby uzyskać stężenie 10 mg/L oraz 0,5 mL wody utlenionej, dodaj 4 krople kwasu azotowego oraz dopełnij wodą destylowaną do kreski. Pobierz 2 ml roztworu i zbadaj absorbancję przy analitycznej długości fali. Pozostały w kolbce roztwór przelej do zlewki dodaj 10 mL roztworu Fe^{2+} umieść w nim mieszadło magnetyczne i umieść w szafce na 10

minut stosując ciągłe mieszanie, z tą samą szybkością co w punkcie 1. Co 1 minutę pobieraj ok. 2 ml roztworu i mierz absorbancję.

VII. Opracowanie wyników

Wyniki uzyskane dla każdej z sześciu wykonanych serii pomiarów przedstaw w tabeli:

t [min]	A	C [$\mu\text{g/ml}$]	C_0-C	C_0C	$(C_0-C)/C_0C$
0					
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					

1. Wykreśl wykres zależności $(C_0-C)/C_0C=f(t)$. Wyznacz parametry równania. Nachylenie prostoliniowego wykresu jest równe k_{obs} .
2. Korzystając ze wzoru: $t_{1/2}=1/k_2C_0$ wyznacz okres połowicznego rozpadu w zależności od rodzaju przeprowadzonego procesu.
3. Sformułuj wnioski dotyczące skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych za pomocą poszczególnych metod pogłębionego utleniania.