



Pracownia studencka
Katedry Analizy Środowiska

Instrukcja do ćwiczeń laboratoryjnych

Ćwiczenie nr 5

**WYZNACZANIE RÓWNOWAGOWEGO
WSPÓŁCZYNNIKA ADSORPCJI DO GLEB
DLA WIELOPIERŚCIENIOWYCH
WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH**

Chemiczne zagrożenia środowiska

Gdańsk, 2014

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1. Podstawy teoretyczne procesów sorpcji

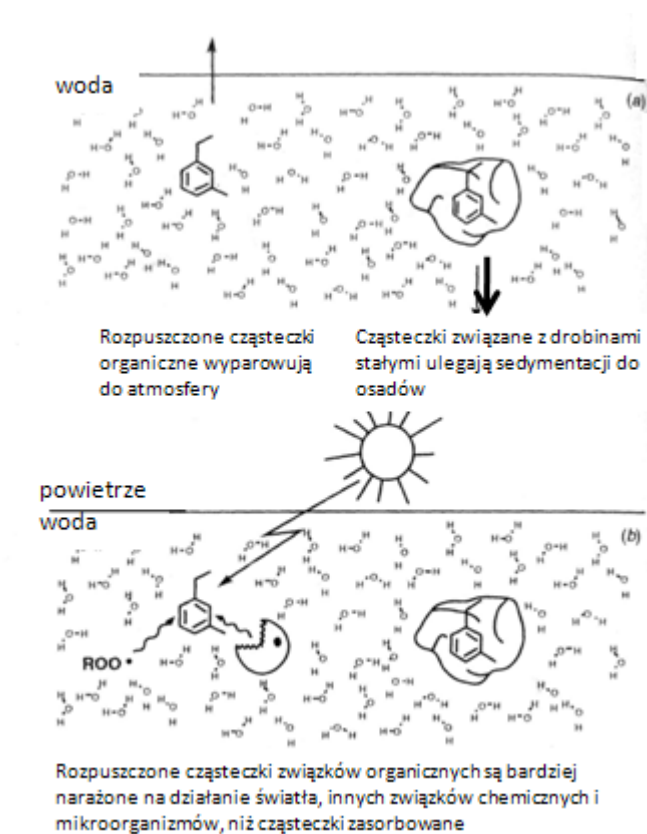
Proces, w wyniku którego związki chemiczne zostają związane z fazą stałą, nosi ogólną nazwę *sorpcji*. Z *adsorpcją* mamy do czynienia gdy pochłanianie substancji występuje na powierzchni, podczas gdy *absorpcja* ma miejsce, gdy substancja pochłaniana jest w całej objętości fazy stałej. Te procesy mogą dotyczyć zarówno substancji lotnych jak i cząsteczek rozpuszczonych w środowisku ciekłym, które ulegają asocjacji z drobinami fazy stałej.

Cząsteczki i atomy mogą przylączać się do powierzchni na dwa sposoby. W procesie **adsorpcji fizycznej** pomiędzy adsorbatem i adsorbentem istnieją oddziaływania van der Waalsa (np. siły dyspersyjne lub oddziaływania dipolowe). W procesie **adsorpcji chemicznej** (chemisorpcji) cząsteczki (lub atomy) łączą się z powierzchnią, tworząc wiązania chemiczne (najczęściej kowalencyjne), dążąc przy tym do największej liczby koordynacyjnej na powierzchni.

Należy wziąć pod uwagę fakt, że te same związki mogą zachowywać się w zróżnicowany sposób, gdy: **(a)** są w fazie gazowej lub **(b)** otoczone są cząsteczkami wody i innymi jonami lub **(c)** są zaadsorbowane na powierzchni fazy stałej lub **(d)** są inkorporowane do struktury matrycy stałej (rysunek 1). Dlatego też zjawisko sorpcji może w znaczący sposób wpływać na szybkość rozprzestrzeniania się, losy oraz oddziaływanie związków chemicznych w środowisku.. Transport ksenobiotyków w środowisku wodnym różni się znacząco od rozprzestrzeniania się tych samych związków w stałych materiałach porowatych (gleba, osady, warstwy wodonośne i in.). Co więcej, transport danego związku w tych matrycach, jest silnie uzależniony od możliwości wiązania się z różnymi komponentami fazy stałej. Dodatkowo, tylko rozpuszczone cząsteczki mają możliwość oddziaływać z powierzchniami międzyfazowymi, co może prowadzić do ich przenikania do innych komponentów środowiska (np. atmosfera). Również *biodostępność* danego związku, a tym samym możliwość jego biotransformacji i jego właściwości toksykologiczne, są silnie zależne od intensywności sorpcji. Silne związanie z matrycą porowatą w dużym stopniu może ograniczać dostępność danej substancji dla organizmów żywych, a tym samym możliwość jej biodegradacji. Oprócz degradacji przez organizmy żywe, ksenobiotyki poprzez związanie z matrycą porowatą często są chronione przed wpływem światła, co powoduje, że nie ulegają procesom np. fotodegradacji czy degradacji termicznej. Co więcej, kiedy związki chemiczne znajdują się w strukturze matrycy, możliwe jest, iż nigdy nie wejdą w reakcję z czynnikami utleniającymi, takimi jak np. rodniki ($\cdot\text{OH}$), które znajdują się w roztworze. Podsumowując można powiedzieć, że ze względu na występujące różnice (np. pH, warunki redoks) między fazami środowiskowymi (stałą i

5. Chemiczne zagrożenia środowiska – wyznaczanie współczynnika adsorpcji WWA do gleb 3

wodną), pojawiające się reakcje chemiczne (np. hydroliza) mogą mieć inny zasięg i nasilenie. Dlatego tak istotne jest zrozumienie procesów wymiany zachodzących na granicy ciecz – ciało stałe czy gaz – ciało stałe, zanim będzie można przystąpić do badania wpływu innych czynników na los i rozprzestrzenianie się związków chemicznych w środowisku.



Rysunek 1. Ilustracja różnych procesów jakim ulegają cząsteczki rozpuszczone w wodzie i związane ze stałą materią. (a) Rozpuszczony związek może brać udział w bezpośredniej wymianie na granicy woda i atmosfera, podczas gdy związek zabsorbowany będzie ulegał sedymentacji; (b) Forma rozpuszczona może ulegać różnym reakcjom w środowisku z wieloma jego składnikami, natomiast dostęp do formy związanej jest mocno ograniczony.

Niemniej, kiedy mamy do czynienia ze środowiskiem naturalnym, procesy sorpcji są bardzo często nie tylko wymianą między homogenicznym roztworem/fazą gazową a pojedynczym rodzajem fazy stałej. Bardziej rozpowszechnionym przykładem jest sytuacja, w której w danym systemie, pewne kombinacje oddziaływań mogą prowadzić do asocjacji badanej cząsteczki (zwanej *sorbatem*) z pojedynczym typem lub mieszaniną faz stałych (zwanej *sorbentem*). W przypadku nie zjonizowanych cząsteczek istnieje możliwość opuszczania roztworu wodnego, poprzez penetrację (podział) w głąb naturalnej materii organicznej, obecnej w układzie. Ponadto, taka niezjonizowana forma może w pewnym stopniu zastępować cząsteczki wody tuż przy powierzchni mineralnej.

5. Chemiczne zagrożenia środowiska – wyznaczanie współczynnika adsorpcji WWA do gleb 4

Dominują przy tym oddziaływania dyspersyjne i polarne. W przypadku formy kationowej, najważniejszym mechanizmem sorpcji są oddziaływania elektrostatyczne. Na powierzchni gleby znajdują się centra o ujemnym ładunku, pochodzące głównie od grup hydroksylowych minerałów ilastych, a także od grup karboksylowych i fenolowych w materii organicznej, które przyciągają kationy. Oddziaływania kulombowskie należą do bardzo silnych wiązań (300-1500 kJ/mol), a tym samym wiązanie kationów do ujemnie naładowanej powierzchni może być bardzo trwałe i często nieodwracalne. Generalnie uznaje się, iż te dwa typy oddziaływań (z formą jonową i niejonizowaną) są prawdziwe w przypadku większości związków organicznych oraz dla większości naturalnych powierzchni. Oczywiście, inne typy oddziaływań (np. między grupą karbonylową sorbentu a grupą aminową w sorbacie) także mogą występować w trakcie wiązania cząsteczek na powierzchni. Powoduje to, że procesy sorpcji składają się z szeregu mechanizmów, które działają w tym samym czasie i z różną intensywnością. Intensywność ta zależy od właściwości związku chemicznego jaki i rodzaju sorbatu.

Aby określić, w jakim stopniu związek chemiczny łączy się z fazą stałą w stanie równowagi, w danym układzie, należy znać stosunek całkowitej ilości związku na sorbencie do ilości pozostałej w roztworze. Stosunek ten nazwany jest równowagowym współczynnikiem podziału (sorpcji), K_d , ciało stałe – roztwór wodny (wyrażony w jednostkach np.: $l \times kg^{-1}$ sorbentu):

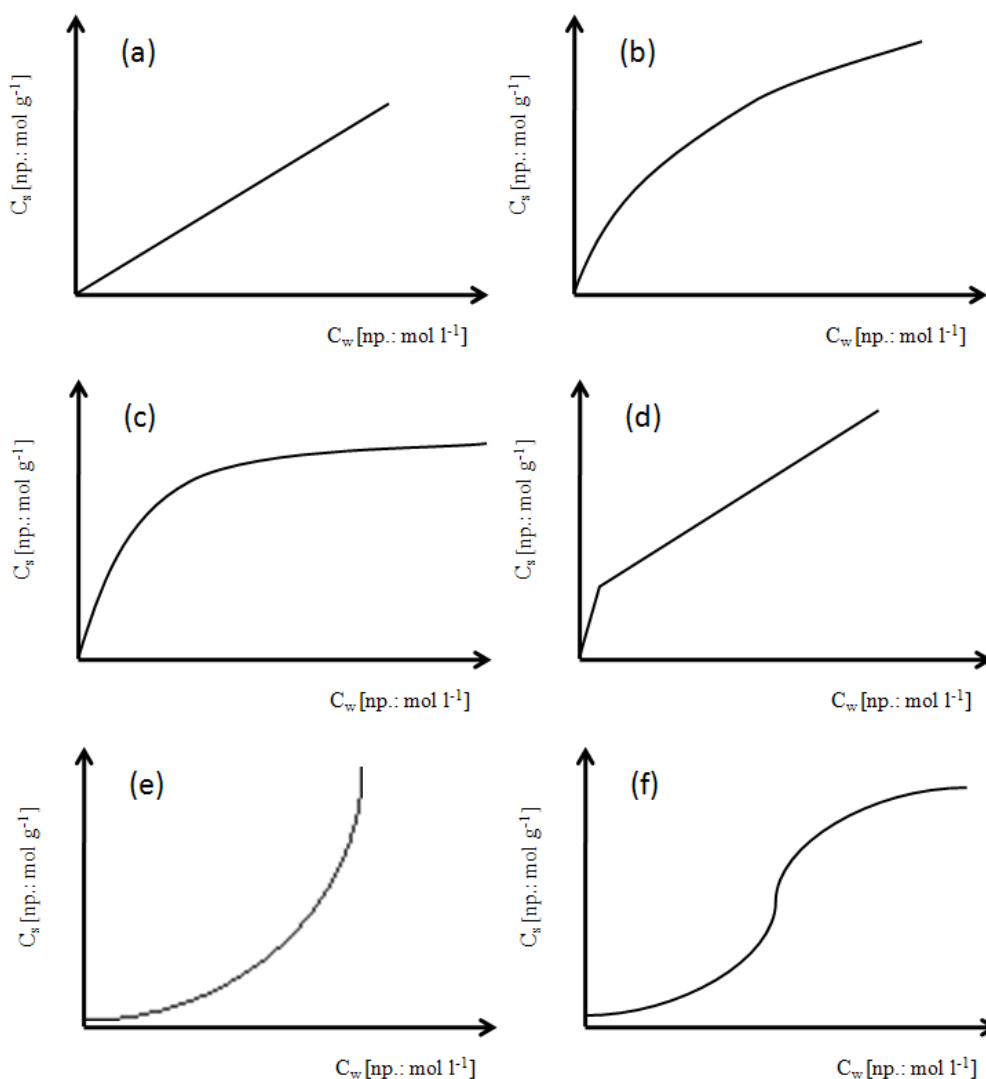
$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (1)$$

gdzie: C_s to całkowita ilość zaadsorbowanej substancji chemicznej na jednostkę sorbentu (np. $mol \times kg^{-1}$), C_w to ilość związku pozostająca w roztworze wodnym w stanie równowagi (np. $mol \times l^{-1}$). Wartość równowagowego współczynnika sorpcji pozwala nam na przewidzenie podziału związku chemicznego do różnych gleb, o różnych parametrach fizykochemicznych (np. zawartość węgla organicznego, zawartość frakcji ilastych, struktura gleby czy pH). Jednakże stosowanie K_d posiada pewne ograniczenia. Wartość współczynnika podziału odpowiada procesom wiązania się substancji na powierzchniach gleb, nie rozróżnia jednak różnych typów adsorpcji (fizyczna czy chemiczna), a także takich procesów jak powierzchniowy rozkład katalityczny, adsorpcja objętościowa lub reakcja chemiczna.

Mówiąc o *równowagowym* podziale substancji chemicznej między ciecz a ciało stałe, należy zastanowić się w jaki sposób całkowita pojemność sorbatu, C_s , wpływa na stężenie związku chemicznego w roztworze, C_w . Powiązanie między tymi dwoma wartościami często zwane jest *izotermą sorpcji*. Termin *izoterma* wskazuje, że ta zależność pojawia się tylko w warunkach stałej temperatury.

5. Chemiczne zagrożenia środowiska – wyznaczanie współczynnika adsorpcji WWA do gleb 5

Eksperymentalnie dowiedziono, że izotermy sorpcji mogą przyjmować bardzo różny kształt, w zależności od oddziaływań między sorbatem a sorbentem (rysunek 2). W najprostszym przypadku (2.a) zależność stężenia sorbatu od sorbentu jest taka sama w całym zakresie stężeń. Jest to tak zwana *izoterma liniowa*. Odnosi się do sytuacji kiedy dominującym oddziaływaniem jest podział do homogenicznej fazy stałej i/ lub kiedy, nie następuje całkowite wysycenie centrów adsorpcji (np. w niskich stężeniach).



Rysunek 2. Różne typy izoterm (opis w tekście).

Drugi typ izoterm (2.b i c) występuje, gdy w coraz wyższych stężeniach sorbatu, jest coraz mniej dostępnych miejsc oddziaływań. Dzieje się tak albo na skutek całkowitego wysycenia centrów aktywnych, albo gdy pozostałe centra nie są wystarczająco uprzywilejowane. W granicznych przypadkach (2.c), powyżej pewnej wartości C_s , wszystkie miejsca aktywne zostają

5. Chemiczne zagrożenia środowiska – wyznaczanie współczynnika adsorpcji WWA do gleb 6

wysycione i nie jest już możliwa dalsza sorpcja. Izotermy typu 2.b i c są charakterystyczne zarówno dla adsorpcji na powierzchniach organicznych (np.: węgiel aktywny) jak i mineralnych (minerały ilaste). Oczywiście, w przypadku gleb lub osadów może występować na raz więcej niż jeden rodzaj aktywnej powierzchni. Dlatego też, ogólna izoterma sorpcji odzwierciedla "nałożenie się" poszczególnych mechanizmów. Z izotermą typu mieszanego (2.b lub d) mamy do czynienia w przypadku gdy (1) powierzchnia ciała stałego ma określoną ilość miejsc aktywnych, o dużym powinowactwie do związku chemicznego w małych stężeniach (izoterma 2.c) i/lub (2) ksenobiotyk występuje w dużych stężeniach, a podział zachodzi głównie do materii organicznej (izoterma 2a). Podobnie, w przypadku zasadniczych różnic między typami sorpcji, mamy do czynienia z izotermą mieszaną (2.b). Możliwa jest także sytuacja gdy wcześniej zaadsorbowane cząsteczki sorbatu prowadzą do modyfikacji powierzchni, a tym samym oferują kolejne miejsca adsorpcji (2.e). Taki efekt jest obserwowany w badaniach dotyczących wiązania anionowych lub kationowych substancji powierzchniowo czynnych. W szczególnych przypadkach izoterma przyjmuje kształt litery S (2.f), co świadczy, że efekt zwiększania sorpcji występuje tylko po osiągnięciu określonego stężenia na powierzchni przez sorbat.

Podsumowując, można stwierdzić, że w zależności od ilości i składu naturalnego sorbentu oraz od chemicznej natury sorbatu, kilka typów mechanizmów sorpcji może działać jednocześnie. Dlatego też izotermy opisujące to zjawisko mogą przybierać zróżnicowane kształty.

Najczęstszą próbą opisu matematycznego danych eksperymentalnych jest posłużenie się *empiryczną zależnością*, zwaną *izotermą Freundlicha*:

$$C_s = K_F \cdot C_w^{1/n} \quad (2)$$

gdzie K_F to stała Freundlicha lub współczynnik pojemnościowy; a $1/n$ to wykładnik potęgowy Freundlicha.

Zależność z równania 2 zakłada, że równocześnie oddziałują różne typy miejsc aktywnych i są one zróżnicowane zarówno pod względem ilości, jak i entalpii swobodnej. Dodatkowo model ten zakłada, że może występować wielowarstwowa sorpcja.

Wykładnik potęgowy jest wskaźnikiem zróżnicowania entalpii swobodnych powiązanych z sorpcją z roztworu przez różne składniki heterogenicznego sorbentu. Gdy $1/n = 1$, izoterma jest liniowa i można wnioskować, że entalpia swobodna procesu jest stała w całym zakresie stężeń; kiedy $1/n < 1$, izoterma jest wypukła co wskazuje, iż dodawany sorbat jest wiązany z centrami o coraz mniejszej entalpii swobodnej; w końcu, gdy $1/n > 1$, izoterma ma przebieg wklęsły rosnący, z czego można wnioskować, że większa ilość cząsteczek na powierzchni zwiększa entalpię

5. Chemiczne zagrożenia środowiska – wyznaczanie współczynnika adsorpcji WWA do gleb 7

swobodną, a tym samym potęguje dalszą sorpcję. Parametry K_F oraz $1/n$ mogą zostać wyznaczone z danych eksperymentalnych poprzez przekształcenie równania 1 do postaci logarytmicznej:

$$\log C_s = 1/n \log C_w + \log K_F \quad (3)$$

W przypadku gdy dana izoterma nie może być opisana przez równanie 3, wówczas mamy do czynienia z pewnymi ograniczeniami leżącymi u podstaw koncepcji istnieniu zróżnicowanych centrów oddziaływań. Na przykład, jeśli istnieje ograniczona liczba miejsc aktywnych, które zostaną wysyczone (2.c), wówczas C_s nie może rosnąć w nieskończoność wraz ze wzrostem C_w . W takim przypadku lepiej sprawdza się model zwany *izotermą Langmuira*. Model ten zakłada, że na powierzchni sorbentu istnieje określona liczba jednakowych centrów sorpcji (adsorpcji), z których każde jest zdolne do zaadsorbowania tylko jednej cząsteczki adsorbatu (proces ten nazywany też jest adsorpcją zlokalizowaną). Stan maksymalnej adsorpcji odpowiada obsadzeniu wszystkich centrów tj. wytworzeniu na powierzchni monomolekularnej warstwy. Izoterma Langmuira opisana jest wzorem:

$$C_s = \frac{C_{\max} \times K_L \times C_w}{1 + K_L \times C_w} \quad (4)$$

gdzie: $C_{\max}$ to maksymalna liczba centrów aktywnych na jednostkę masy sorbentu. W idealnym przypadku, $C_{\max}$ będzie takie samo dla wszystkich sorbentów. Oczywiście, w rzeczywistości $C_{\max}$ może mieć różne wartości, w zależności od rodzaju związku (np: różnica w wielkości cząsteczki oddziaływującej). Dlatego też, $C_{\max}$ zwykle wyraża maksymalną powierzchnię dostępną dla danego związku. Stała K_L , która odpowiada stałej Freundlicha, jest określana jako stała równowagi reakcji sorpcji:

centrum powierzchniowe + sorbat w roztworze $\leftrightarrow$ zasorbowana cząsteczka

Przy założeniu, że K_L jest stałą, następuje ciągle powinowactwo sorbatu do wszystkich centrów powierzchniowych. Aby wyznaczyć K_L i $C_{\max}$ z danych eksperymentalnych, należy graficznie przedstawić zależność $1/C_s$ od $1/C_w$:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{K_L C_{\max} C_w} + \frac{1}{C_{\max}} \quad (5)$$

i z parametrów prostej $y = ax + b$ wyznaczyć stałe izotermy.

Model Freundlicha jest zwykle stosowany do opisu zachowań cząsteczek chemicznych na zróżnicowanych powierzchniach porowatych, a więc takich jak np.: gleba czy osad denny.

5. Chemiczne zagrożenia środowiska – wyznaczanie współczynnika adsorpcji WWA do gleb 8

Natomiast model Langmuira bardzo dobrze ilustruje koncepcje tworzenia monowarstwy adsorpcyjnej na powierzchni porowatej a także procesy chemisorpcji, jednakże dużo rzadziej ma zastosowanie do układów spotykanych w środowisku naturalnym.

W badaniach nad sorpcją, szczególnie niezjonizowanych związków chemicznych, wprowadzono jeszcze jeden parametr zwany współczynnikiem podziału normalizowanym na zawartość węgla organicznego, K_{oc} . Jak wspomniano wcześniej, materia organiczna (tu wyrażana jako węgiel organiczny, OC) odgrywa bardzo znaczącą rolę w procesie wiązania obojętnych, organicznych cząsteczek. Współczynnik ten w sposób przybliżony wskazuje stopień adsorpcji substancji chemicznej i sorbentu oraz pozwala na porównania różnych związków chemicznych. Wyrażony jest jako:

$$K_{oc} = \frac{C_{oc}}{C_w} \quad (6)$$

gdzie: C_{oc} (mol kg⁻¹) to stężenie sorbatu związanego z węglem organicznym zawartym w glebie. Równowagowy współczynnik podziału i współczynnik normalizowany na zawartość węgla organicznego są powiązane ze sobą:

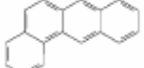
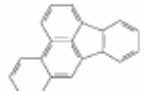
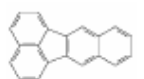
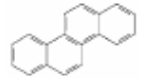
$$K_d = f_{oc} \times K_{oc} \quad (7)$$

f_{oc} to masa frakcji organicznej w glebie (kg kg⁻¹). Koncepcja tej korelacji opiera się na założeniach, że to materia organiczna odgrywa główną rolę w adsorpcji substancji; zachodzące oddziaływania mają charakter niepolarny. Powyższe założenia sprawiają, że K_{oc} są słabo przydatne dla substancji polarnych oraz nie można ich stosować gdy zawartość materii organicznej jest bardzo mała.

1.2. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to obszerna grupa związków chemicznych o budowie pierścieniowej, charakteryzujących się zbliżonymi własnościami fizykochemicznymi. Chociaż znanych jest ponad 100 różnych WWA, najczęściej w środowisku występuje około 17 związków chemicznych. Struktury i nazewnictwo wybranych WWA przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i ich wzory.

Nazwa związku	Synonimy	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Nr w rejestrze CAS
Acenaftalen	1,2-dihydroacenaftalen, 1,8-dihydroacenaftalin, 1,8-erylenoacenaftalen, 1,8-dihydroacenaftylen	$C_{12}H_{10}$		83-32-9
Acenaften	cyklopenta(d,e)naftalen	$C_{12}H_8$		208-96-8
Antracen	antracyń; olej zielony; paranaftalen; tetra; oliwa NZG; olej antracenowy	$C_{14}H_{10}$		120-12-7
Benzo(a)antracen	benz(a)antracen; 1,2-benz- antracen; benzo(a)fenan- tren; 2,3-benzofenantracen; tetrafen; BA	$C_{18}H_{12}$		56-55-3
Benzo(a)piren	benz(d,e,f)chryzen; 2,4-benzpiren; B(a)P; BP	$C_{20}H_{12}$		50-32-8
Benzo(b)fluoranten	3,4- benzo(e)acefenantrylen; 2,3-benzfluoranten; 3,4-benzfluoranten; 2,3-benzofluoranten; 3,4-benzofluoranten; benzo(e)fluoranten; B(e)f	$C_{20}H_{12}$		205-99-2
Benzo(k)fluoranten	8,9-benzfluoranten; 8,9-benzofluoranten; di- benzo(b,j,k)fluoren; 11,12- benzofluoranten; 1,3,1,8- binaftylen	$C_{20}H_{12}$		207-24-2
Benzo-(g,h,i)perylen	1,12-benzoperylen	$C_{22}H_{12}$		191-24-2
Chryzen	1,2-benzofenantracen; benzo(a)fenantracen; 1,2-benzfenantracen; benz(a)fenantracen; 1,2,5,6-dibenzonaftalen	$C_{18}H_{12}$		218-01-9

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne należą do grupy najpowszechniej występujących trwałych zanieczyszczeń organicznych. Głównymi źródłami WWA są produkty niepełnego spalania paliw kopalnych, lotne pyły i popioły powstające ze spalania paliw lub utylizacji odpadów oraz działalność przemysłu ciężkiego związanego z przetwarzaniem węgla i ropy naftowej (koksownie, rafinerie, huty żelaza, aluminium i miedzi, produkcja i wykorzystania smoły i kreozotu). Szacuje się iż szczególnie w okresie zimowym poważnym źródłem WWA w środowisku jest tzw. niska emisja, pochodząca z indywidualnych źródeł ciepła. Jednak najpoważniejszy udział w emisji WWA na terenach zurbanizowanych ma transport samochodowy. Wśród źródeł naturalnych wymienia się pożary lasów i wybuchy wulkanów. W aspekcie ogólnego skażenia, ilości WWA pochodzące ze źródeł naturalnych i stanowiące "naturalne tło" są niewielkie w porównaniu z ilościami będącymi wynikiem działalności człowieka. WWA nie występują w środowisku w postaci pojedynczych związków – zawsze tworzą mieszaniny wieloskładnikowe. Skład tych mieszanin zależy od rodzaju materiału spalanego oraz warunków spalania.

5. Chemiczne zagrożenia środowiska – wyznaczanie współczynnika adsorpcji WWA do gleb 10

Najistotniejszym ze zdrowotnego punktu widzenia skutkiem oddziaływania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na organizm człowieka jest zdolność niektórych z nich do wywoływania zmian nowotworowych. Liczne badania dostarczyły dostatecznej ilości danych, aby zakwalifikować niektóre WWA, jak np. **benzo(a)piren**, dibenzo(a,h)antracen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten czy dibenzo(a,e)piren, do substancji rakotwórczych.

Środowisko glebowe jest szczególnie narażone na zanieczyszczenie tymi związkami. WWA są wmywane z powierzchni dróg, gdzie znajdują się duże ilości tych związków pochodzące ze spalin samochodowych, ze ścierania opon gumowych i z samego asfaltu bogatego w różne węglowodory naftenowe w tym WWA. Dodatkowo WWA przedostają się do gleb ze ścieków przemysłowych, miejsc składowania odpadów odlewniczych i materiałów stosowanych w budownictwie.

2. WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Odważyć po 1 gramie gleby do 12 probówek.
2. Przygotować po 5 stężeń naftalenu i antracenu o objętości 12 ml. Roztwory wyjściowe obu WWA o stężeniu 100 mg/dm³ należy osobno rozcieńczać w 50% (v/v) metanolu według następującego schematu:

Próbka	Rozcieńczenie
1	2x
2	3x
3	5x
4	10x
5	20x

3. Następnie dodać po 5 ml przygotowanych roztworów, do probówek z uprzednio naważoną glebą. Do szóstej probówki z glebą dodać taką samą objętość 50% roztworu metanolu (ślepa próba). Probówki układamy na wytrząsarce i nastawiamy na 60 min na 180 rpm. W czasie wytrząsania wykonujemy krzywe kalibracyjne dla naftalenu oraz antracenu zgodnie z punktem 6.

5. Chemiczne zagrożenia środowiska – wyznaczanie współczynnika adsorpcji WWA do gleb 11

4. Zdejmujemy próbki z wytrząsarki i wkładamy je do wirówki na 10 minut na 4000 obrotów. Po odwirowaniu próbki przefiltrowujemy przez sączki uprzednio zwilżone 50% metanolem.
5. Po przefiltrowaniu przystępujemy do analizy WWA za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), włączając w to ślełą próbę.
6. Przygotowanie krzywej kalibracyjnej:
 - W trakcie wytrząsania roztworów WWA z glebą wykonujemy krzywą kalibracyjną dla zadanych stężeń naftalenu. Pomiary wykonujemy za pomocą HPLC:
 - oktadecylowa faza stacjonarna – C18
 - detektor UV, długość fali – 254 nm
 - faza ruchoma - metanol:woda (70:30, v/v) – należy odgazować przed analizą!!!
 - prędkość przepływu – 1 ml/min
 - nastrzyk - 20 μ l
 - Wykonać po jednym nastrzyku dla każdego stężenia WWA

3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

1. Z uzyskanych wartości należy wykreślić krzywą kalibracyjną jako funkcję pola powierzchni od stężenia WWA oraz podać równanie prostej.
2. Z krzywych kalibracyjnych odczytujemy wartości stężeń naftalenu oraz antracenu w badanych próbkach w mg/ml. Dane wpisujemy do tabeli (pozycja D):

A	B	C	D	E	F	G	H
C_{int} [mg/ml]	Pole pow. C_{int}	Pole pow. C_w	C_w [mg/ml]	Masa początkowa [mg]	Masa w roztworze	C_s –masa zaadsorbowana na glebie [mg/g]	K_d

3. Obliczamy masę początkową (pozycja E), uwzględniając ilość ml branych do eksperymentu, oraz masę w roztworze w stanie równowagi (C_w – pozycja F). Z różnicy E-F, obliczamy masę zaadsorbowaną na jednostkę gleby, w naszym przypadku na 1 gram (pozycja G). Następnie należy wykonać wykres masy zaadsorbowanej od stężenia w roztworze. Z równania prostej odczytujemy współczynnik K_d , jako $C_s = K_d C_w$.
4. Aby wyznaczyć izotermę Freundlicha należy równie $C_s = K_F \cdot C_w^{1/n}$ przedstawić w formie liniowej $\log C_s = 1/n \log C_w + \log K_F$. W tym celu należy opracować wykres $\log C_s$ od $\log$

5. Chemiczne zagrożenia środowiska – wyznaczanie współczynnika adsorpcji WWA do gleb 12

C_W i z równania prostej odczytać wartości K_F oraz $1/n$.

5. Wartości K_d i K_F porównać z danymi literaturowymi i określić czy w danej glebie naftalen oraz antracen są silnie, czy słabo sorbowane. W razie stwierdzenia różnic pomiędzy adsorpcją obu związków, przedyskutować je na podstawie właściwości fizykochemicznych obu węglowodorów.

4. SZKŁO I ODCZYNNIKI

- Metanol, woda destylowana
- Roztwory naftalenu i antracenu o stężeniu 100 mg dm^{-3}
- Probówki plastikowe z nakrętkami – 16 szt.
- Kolby stożkowe 250 mL – 2 szt.
- Zlewka 100 mL – 2 szt.
- Pipeta 1 mL – 2 szt.
- Pipeta 5 mL – 2 szt.
- Pipeta 10 mL – 2 szt.
- Pompka do pipet – 2 szt.
- Łopatka metalowa – 1 szt.
- Łyżka plastikowa – 1 szt.
- Lejki małe – 12 szt.
- Sączki
- Tryskawka z 50% metanolem
- Strzykawka do HPLC

5. ZAKRES WYMAGANYCH WIAOMOŚCI

- Procesy sorpcji – podział, czynniki wpływające na sorpcję, izotermy sorpcji
- WWA – podstawowe nazwy i wzory, źródła w środowisku
- Podstawowe pojęcia z wysokosprawnej chromatografii cieczowej (zawarte w instrukcji do

przedmiotu ANALIZA ŚLADOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ W ŚRODOWISKU,
TEORIA: "HPLC – Wysokosprawną chromatografię cieczową", link:
http://chemia.ug.edu.pl/sites/default/files/_nodes/strona-chemia/17399/files/slady_hplc.pdf)

6. LITERATURA

- Calvet R., Evaluation of adsorption coefficients and prediction of the mobilities of pesticides in soils, W: *Methodological aspects of the study of pesticide behaviour in soil*, INRA, Paryż 1989
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Ed., Wiley & Sons Inc, 2002
- Atkins P.W., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001
- Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1986