

Ćwiczenie: Badania wymywalności szkodliwych substancji ze zużytych mas
odlewniczych

Opracowała: dr hab. Beata Grabowska

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	3
2. SPEKTROFOTOMETRIA ABSORPCYJNA.....	4
2.1. Prawa absorpcji.....	4
2.2. Ograniczenia w stosowaniu prawa Lamberta-Beera	6
2.3. Spektrofotometria – zasada metody	6
2.4. Zastosowanie spektrofotometrii.....	7
3. ILOŚCIOWY POMIAR SPEKTROFOTOMETRYCZNY	8
3.1. Kalibracja.....	8
3.2. Budowa spektrofotometru	9
3.3. Spektrofotometryczne (UV-Vis) oznaczenia siarczanów, ortofosforanów oraz azotanów (V).....	10
4. LITERATURA	14
5. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA:	15
5.1. <u>Temat ćwiczenia</u> : Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości montmorylonitu w bentonitach odlewniczych metodą kompleksu Cu(II)-trietylenotetraminy.....	15
5.2. <u>Cel ćwiczenia</u> :.....	15
5.3. <u>Aparatura i sprzęt laboratoryjny</u>	15
5.4. <u>Odczynniki i materiały</u>	15
5.5. <u>Wykonanie ćwiczenia</u> :.....	15
5.6. <u>Opracowanie sprawozdania</u>	16

1. WPROWADZENIE

Pod względem ekologicznym zagospodarowanie odpadów odlewniczych to ważna inicjatywa, zaś pod względem ekonomicznym to inwestycja kosztowna, gdyż wymaga odpowiednio prowadzonej logistyki. W tym kontekście istotny staje się recykling stałych odpadów odlewniczych w miejscu ich powstawania. Dotyczy to w szczególności zużytych mas formierskich i rdzeniowych oraz odzysku osnowy w procesie regeneracji [1].

Stosowane w odlewnictwie masy formierskie i rdzeniowe stanowią mieszaninę wieloskładnikową, przy tym zawierają często substancje szkodliwe, m.in. organiczne rozpuszczalniki, czy też materiały wiążące w postaci żywic syntetycznych. Dodatkowo podczas procesu otrzymywania odlewu, tj. podczas kontaktu formy z ciekłym metalem, organiczne składniki masy ulegają degradacji. Część produktów ich rozkładu w postaci gazowej przedostaje się do atmosfery, a pozostała stała frakcja nadal znajduje się w składzie masy.

Do pełnej oceny ekologicznej procesu technologicznego wymagana jest nie tylko pełna znajomość składu, budowy, właściwości fizykochemicznych, w tym toksyczności stosowanych surowców, ale też niezbędna jest wiedza na temat poziomu emisji substancji szkodliwych powstałych w trakcie procesu sporządzania mas, wykonywania form i rdzeni oraz zalewania formy ciekłym stopem. Dodatkowo powstaje problem pozostałości stałych, głównie tzw. zużytych mas formierskich i rdzeniowych (*waste sands*). Po procesie zalewania formy ciekłym stopem metalicznym i zastygnięciu stopu w formie, otrzymany odlew wybija się z formy, a pozostałość tak zwana masa zużyta (formierska lub rdzeniowa) traktowana jest jako odpad (Rys. 1). Masę zużytą pochodzącą z danego procesu technologicznego nazywa się zgodnie z propozycją Komisji Europejskiej *monosand*, zaś masę zużytą stanowiącą mieszaninę mas z różnych technologii *mixed sand*. Istnieje kilka dróg zagospodarowania mas zużytych, można je kierować po wstępnej obróbce do odbiorcy zewnętrznego jako materiał uszczelniający, do produkcji kruszywa cementowego czy też wypełniacza asfaltu. Inny sposób związany jest z recyklingiem masy zużytej prowadzącym do ponownego wykorzystania materiałowego w procesie technologicznym.



a)

b)

c)

d)

Rys. 1. Proces otrzymywania odlewu: a) widok form odlewniczych wykonanych z użyciem spoiwa polimerowego przed zalaniem, b) zalewanie formy ciekłym metalem, c) widok form odlewniczych po zalaniu ciekłym metalem, d) widok masy zużytej po procesie zalewania ciekłym metalem (fot. B. Grabowska)

W technologii odlewniczej sformułowanie *recykling materiałowy* związane z wykorzystaniem mas zużytych odnosi się do procesu ich regeneracji. Ze względu na różnice w składzie i we właściwościach mas zużytych, istotne jest podejście indywidualne do każdej powstałej masy związane z odpowiednim jej przygotowaniem do dalszej obróbki, a w końcu wybraniem odpowiedniej metody recyklingu. W ostateczności zużyte masy trafiają na składowiska odpadów, lub też są składowane na terenie zakładów przemysłowych, w których powstały. Podczas składowania mas zużytych wobec warunków

atmosferycznych dochodzi do powolnego procesu uwalniania się substancji chemicznych, które to pozostały w ich składzie po procesie zalewania ciekłym stopem metalicznym. Wśród składników masy zużytej znajdują się często metale ciężkie pochodzące z procesu zalewania, ale też substancje organiczne związane z wyjściowym składem spoiwa oraz produkty jego degradacji.

Na Wydziale Odlewnictwa AGH przeprowadzono szereg badań związanych z określeniem toksyczności mas formierskich i rdzeniowych, w tym wymywalności substancji szkodliwych ze zużytych mas formierskich [5, 6]. Przy czym wiedza na temat składu mas zużytych ma znaczenie nie tylko do określenia wpływu znanej technologii na środowisko, ale też w odniesieniu do projektowania nowych materiałów dla odlewnictwa przyjaznych środowisku.

Stosowane metody badań wymywalności substancji szkodliwych

Badaniom na wymywalność substancji szkodliwych poddaje się próbki mas zużytych pochodzących z różnych technologii stosowanych w odlewnictwie [5,6]. Dla porównania przeprowadza się również badania dla mas świeżych (wyjściowych), które nie miały kontaktu z ciekłym metalem. Badania wymywalności prowadzi się zgodnie z wypracowaną procedurą [5,6].

W celu wykonania oznaczeń substancji szkodliwych zgodnie z wypracowaną procedurą [5,6] reprezentatywną próbkę masy rozdrabnia się, miesza, przesiewa, a następnie przygotowuje wyciągi wodne z jej udziałem. Dalej wyciągi wodne poddaje się procesowi wymywania. Po uzyskaniu klarownych przesączy (analitów) oznacza się w nich spektrofotometrycznie (spektrofotometr firmy Hach, typ DR 2500 Odyssey) związki nieorganiczne i organiczne: cyjanki, fosforany, siarczany, ogólny węgiel organiczny (OWO), azotany, azot amonowy, ChZT (chemiczne zapotrzebowanie na tlen), fluorki, chlorki, Cr(VI), formaldehyd, fenole lotne (po uprzedniej destylacji z parą wodną). Dodatkowo oznacza się pH, przewodność elektrolityczną roztworu metodą konduktometryczną, BZT₅ (biochemiczne zapotrzebowanie na tlen i stratę prażenia metodą wagową. Analizę metali ciężkich: Cu, Ni, Fe, Mn, Pb, Cd, Cr ogólny, Zn wykonuje się zazwyczaj metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS) lub metodą elektrochemiczną (woltamperometria inwersyjna).

Uzyskane wyniki wymywalności oznaczanych parametrów (wskaźników) tj. substancji szkodliwych porównuje się z wartościami ich dopuszczalnych zawartości w ściekach wprowadzanych do wód i gleby oraz w wodach przeznaczonych do spożycia [9,10]. W celu dokonania pełnej oceny pod względem toksyczności badanej masy zużytej porównuje się również otrzymane wyniki badań wymywalności z wynikami badań wymywalności innych stosowanych mas w przemyśle odlewniczym.

2. SPEKTROFOTOMETRIA ABSORPCYJNA

Spektrofotometria z grupy metod fotometrycznych jest techniką instrumentalną, w której do celów analitycznych wykorzystuje się przejścia energetyczne zachodzące w cząsteczkach, spowodowane absorpcją promieniowania elektromagnetycznego w zakresie nadfioletu (UV, 200-380 nm), widzialnym (VIS, 380-780 nm) lub bliskiej podczerwieni (0,78-30000 nm) [7,8].

2.1. Prawa absorpcji

W związku z absorpcyjnymi właściwościami pewnych związków chemicznych sformułowano szereg zależności pomiędzy ilością zaabsorbowanej energii a pewnymi cechami fizycznymi substancji. Są to prawa absorpcji [7,8].

I prawo absorpcji (prawo Lamberta)

Wiązka promieniowania monochromatycznego po przejściu przez jednorodny ośrodek absorbujący o grubości b ulega osłabieniu zgodnie z równaniem:

$$I = I_0 \cdot e^{-kb} \quad (4)$$

gdzie:

I_0 - natężenie wiązki promieniowania monochromatycznego padającego na jednorodny ośrodek absorbujący,

I - natężenie promieniowania po przejściu przez ośrodek absorbujący,

k - współczynnik absorpcji,

b - grubość warstwy absorbującej,

e - podstawa logarytmów naturalnych.

Stąd:

$$\ln \frac{I_0}{I} = k \cdot b = A \quad \text{lub} \quad A = \log \frac{I_0}{I} = ab \quad (5, 6)$$

gdzie:

$a = 0,4343k$;

A - zdolność pochłaniania promieniowania zwana **absorbancją**.

I prawo absorpcji: absorbancja jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej, jeśli wiązka promieniowania monochromatycznego przechodzi przez jednorodny ośrodek absorbujący.

Inną metodą do oznaczania ilości absorpcji promieniowania jest transmitancja (przepuszczalność). Stosunek I/I_0 nazywany jest **transmitancją** (T) i jest rejestrowany jako funkcja częstości padającego na próbkę promieniowania. Transmitancja najczęściej wyrażana jest w procentach:

$$T = \frac{I_0}{I} \cdot 100\% \quad (7)$$

II prawo absorpcji (prawo Lamberta-Beera)

Prawo to dotyczy absorpcji promieniowania przez roztwory. Jeśli współczynnik absorpcji rozpuszczalnika jest równy zero, to wiązka promieniowania monochromatycznego po przejściu przez jednorodny roztwór substancji absorbującej o stężeniu c ulega osłabieniu zgodnie z równaniem:

$$I = I_0 \cdot e^{-kbc} \quad (8)$$

Po przekształceniach:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc \quad (9)$$

II prawo absorpcji: jeżeli współczynnik absorpcji rozpuszczalnika jest równy zero, to absorbancja wiązki promieniowania monochromatycznego przechodzącej przez jednorodny roztwór jest wprost proporcjonalna do stężenia roztworu c i do grubości warstwy absorbującej b .

Wielkość a jest właściwym współczynnikiem absorpcji, gdy stężenie wyrażamy w $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$ lub $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Natomiast gdy stężenie c wyrażamy w $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, równanie to przybiera postać:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot b \quad (10)$$

gdzie:

ε - molowy współczynnik absorpcji, a jego wymiar podawany jest [$\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] lub w jednostkach SI [$\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$].

Wartość absorpcji A i wartość molowego współczynnika absorpcji ε zależy od długości fali λ promieniowania padającego. **Wykres zależności A lub ε od długości fali λ określa się mianem krzywej absorpcji lub elektronowym widmem absorbcyjnym.**

III prawo absorpcji (Prawo addytywności absorpcji)

Prawo addytywności absorpcji (III prawo absorpcji) wykorzystuje się w spektrofotometrycznej analizie układów wieloskładnikowych.

Jeśli w roztworze jest więcej substancji, które absorbują promieniowanie przy wybranej długości fali, to absorpcja tego roztworu jest równa sumie absorpcji jego poszczególnych składników.

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n = (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \varepsilon_3 c_3 + \dots + \varepsilon_n c_n) \cdot l \quad (11)$$

gdzie:

$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ i ε_n - współczynniki absorpcji odpowiednich substancji obecnych w roztworze;
 c_1, c_2, c_3 i c_n - stężenia tych substancji; l - grubość warstwy absorbującej.

2.2. Ograniczenia w stosowaniu prawa Lamberta-Beera

W myśl II prawa absorpcji zależność absorpcji od stężenia powinna mieć charakter liniowy. Jednak w praktyce należy liczyć się z odstępstwami od takiej zależności. Spotykamy się zarówno z ujemnymi, jak i z dodatnimi odchyleniami od przebiegu prostoliniowego. Odchylenia takie są wywołane przez:

a) podstawowe ograniczenia prawa Lamberta-Beera (L-B):

- występują inne oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego;
- L-B odnosi się do roztworów rozcieńczonych ($< 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), gdyż przy większych stężeniach wartość współczynnika absorpcji zależy zwykle od stężenia oznaczanej substancji. Zależność pomiędzy absorpcją a stężeniem analitu w warunkach, gdy badany układ spełnia prawo L-B ma charakter prostoliniowy i można ją wykorzystać do wyznaczenia stężenia analitu w próbce.

b) czynniki chemiczne:

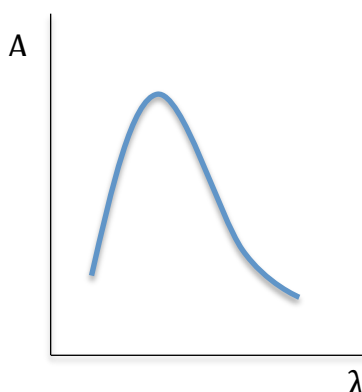
- powodujące odchylenia od prostoliniowego przebiegu absorpcji są związane z reakcjami chemicznymi zachodzącymi w analizowanym roztworze,
- zmiana pH roztworu,
- zachodzenie w badanym roztworze reakcji dysocjacji, asocjacji, polimeryzacji, solwatacji, a także różne reakcje kompleksowania. Takim reakcjom towarzyszą zmiany właściwości optycznych analizowanych roztworów.

2.3. Spektrofotometria – zasada metody

Fotometria opisuje wrażenia wzrokowe, czyli oddziaływanie światła na oko ludzkie. Fotometryczne metody analizy obejmują grupy technik analitycznych:

1. metody wykorzystujące różnice pomiędzy przechodzącym strumieniem światła przez barwne związki w roztworach: kolorymetria, kolorymetria fotometryczna lub spektrofotometria;
2. metoda reflektometryczna tj. pomiaru różnicy stosunku strumienia światła padającego i odbitego od powierzchni substancji;
3. metody analizy rozproszonego strumienia światła;
4. metoda fluorymetryczna.

Spektrofotometria polega na pomiarze spektrofotometrem stosunku natężeń (lub funkcji tego stosunku, np. absorbancji) dwóch wiązek promieniowania w funkcji długości fali. Jedna wiązka jest wiązką promieniowania oddziałującego z badaną próbką, a druga wiązką odniesienia. Zbadanie zależności absorbancja-długość fali (UV-VIS) pozwala na uzyskanie tzw. widma absorpcyjnego badanego związku (Rys. 2).



Rys. 2. Przykładowe widmo absorpcyjne

Wystąpienie maksimum absorpcji na widmie elektronowym związane jest na ogół z obecnością w cząsteczce badanego związku łatwo wzbudzalnych elektronów. Mogą to być np. elektrony częściowo zapełnionych podpowłok d jonów metali przejściowych. Ten rodzaj absorpcji powoduje zabarwienie wodnych roztworów takich metali jak: chrom, mangan, żelazo, kobalt, nikiel i in. Pochłanianie światła w tym zakresie jest typowe dla związków organicznych ze względu na występowanie w ich strukturze wiązań wielokrotnych. Związki organiczne nasycone nie absorbują światła nawet w dalekim nadfiolecie. Nienasycone grupy, które absorbują promieniowanie w zakresie 200-800 nm są nazywane chromoforami (tabela 1).

Tabela 1 Właściwości wybranych chromoforów

Chromofor	Związek	Rozpuszczalnik	Maksimum absorpcji nm
-NO ₂	nitrometan	etanol	167
C=C	okten	heksan	185
C=S	Tiowęglan dietylu	etanol	330

2.4. Zastosowanie spektrofotometrii

Metoda spektrofotometryczna charakteryzuje się: prostotą w obsłudze, wysoką czułością pomiaru,

dużą dokładnością [1-5%] [0.2-0.5% dla metod różnicowych], wysoką precyzją pomiaru dla stężeń $>10^{-4}\%$ [$<10\%$] dla śladów $>10^{-7}$ [$<30\%$] oraz uniwersalnością (absorbancja powinna się mieścić w zakresie od 0,1 do 1,0). Ponadto jest to metoda tania i ogólnie dostępna. Dlatego też znalazła szerokie zastosowanie zarówno w analizie nieorganicznej, jak i organicznej.

W analizie nieorganicznej zastosowanie znajduje głównie spektrofotometria UV i VIS. Metodą spektrofotometrii UV-VIS można oznaczać substancje organiczne (np. w tym węglowodory aromatyczne, aldehydy, ketony, kwasy i aminy) i nieorganiczne (np. pierwiastki ziem rzadkich, ozon, SO_2) wykazujące absorpcję w nadfiolecie, związki absorbujące promieniowanie w zakresie widzialnym, w tym barwne związki organiczne (barwniki) i barwne sole metali (np. KMnO_4 , CuSO_4) oraz substancje, których formy absorbujące promieniowanie uzyskuje się na drodze reakcji chemicznych. Do celów tych najczęściej wykorzystuje się reakcje kompleksowania. Opracowano wiele procedur oznaczeń kationów metali w formie barwnych związków kompleksowych z ligandami organicznymi.

W inżynierii odlewniczej metody spektrofotometryczne wykorzystywane są głównie w badaniach wymywalności substancji szkodliwych ze zużytych mas formierskich i rdzeniowych. Wykonywane są w tym zakresie oznaczenia stężeń związków organicznych (m.in. fenole, formaldehyd) i nieorganicznych (m.in. azotany, fosforany, siarczany), które to mogą być uwalniane do środowiska podczas składowania zużytych mas. Dodatkowo metody spektrofotometryczne wykorzystuje się w oznaczeniach zawartości montmorylonitu w bentonitach (metoda błękitu metylenowego, metoda kompleksu Cu(II) -trietylenotetraminy).

3. ILOŚCIOWY POMIAR SPEKTROFOTOMETRYCZNY

Do precyzyjnych pomiarów fotometrycznych stosowane są przyrządy wykonujące pomiary energii strumienia światła z wykorzystaniem zjawiska fotoelektrycznego, zazwyczaj z użyciem ogniwa fotoelektrycznych i elektrometrycznym pomiarem ich sygnału.

W spektrofotometrach, przeprowadza się równocześnie wyodrębnienie wybranej i wąskiej części widma, jak też poszerzenie jego zakresu poza obszar widzialny do podczerwieni lub bliskiego nadfioletu. Spektrofotometry umożliwiają wykonanie oznaczeń kilku składników w jednym roztworze w oparciu o pomiar absorpcji w kilku zakresach widma. Specjalistyczne spektrofotometry, wyposażane są w kontrolery mikroprocesorowe wykonujące bieżące przeliczanie wzorcowych pomiarów stężeń, w tym również z uwzględnieniem odchylenia od prawa Beer'a, lub umożliwiające wprowadzanie wartości współczynników adsorpcji i bezpośrednie odczyty wyników.

UWAGA!

Istotne jest, by podczas analizy ilościowej dokonać wyboru:

- analitycznej długości fali przy której będą wykonane pomiary,
- odpowiednich stężeń substancji oznaczanej,
- metody pomiaru.

3.1. Kalibracja

Przeprowadzenie pomiaru wymaga przygotowania próbki kalibrującej przyrząd pomiarowy, któremu przypisuje się zerową ekstynkcję lub odpowiednio: 100 % transmisji. W przyrządach pomiarowych wykorzystujących dwie kuwety; porównawczą i pomiarową (Rys. 3), próbka kalibrująca znajduje się w

kuwecie porównawczej w całym cyklu pomiarów. Do kalibracji stosuje się roztwory zerowe, przygotowane według receptury wzorców bez dodatku oznaczanego składnika, lub rozpuszczalnik roztworu, zwykle wodę destylowaną.

Pomiary przeprowadza się wprowadzając kuetę porównawczą i kuetę pomiarową napełnione odpowiednimi roztworami w strumień światła przyrządów pomiarowych, zgodnie z ich cechami konstrukcyjnymi, równocześnie lub kolejno. Należy dążyć do wykonania pomiarów krzywej wzorcowej w możliwie jak najkrótszym czasie, w jednej serii łącznie z badanymi próbkami, wykonanymi najlepiej w środku cyklu pomiarów (Rys. 4).



a)

Rys. 3. Kuetety pomiarowe firmy: a) HELLMA, b) Hanna



b)



c)

Rys. 4. Pomiar spektrofotometryczny

3.2. Budowa spektrofotometru

Na rysunku 5 zamieszczono schemat blokowy spektrofotometru używanego do badań. Zazwyczaj wykonuje się pomiary na wzorcowych stężeniach badanych substancji barwnych i określa eksperymentalna funkcje ekstynkcji. Reprezentacja graficzna tej zależności w postaci krzywej nazywana jest krzywą wzorcową. Z krzywej wzorcowej która spełnia prawo Lamberta–Beera wyznacza się graficznie wartość stężenia oznaczanego składnika w badanym roztworze.

1. ŹRÓDŁO PROMIENIOWANIA CIĄGŁEGO	2. MONOCHROMATOR	3. KUWETA POMIAROWA Z ROZTWOREM BADANYM	4. DETEKTOR	5. MIERNIK
-----------------------------------	------------------	---	-------------	------------

Rys. 5. Schemat blokowy spektrofotometru

Najważniejsze elementy w budowie spektrofotometru:

1. Źródło promieniowania

Źródłem światła w zakresie 350-700 nm jest lampa wolframowa, a w zakresie 180-400nm lampa wodorowa lub deuterowa (180-380 nm).

2. Monochromator

Monochromator jako element dyspersyjny (rozszerzający) układu ma zadanie wyłonić z szerokiego zakresu promieniowania polichromatycznego właściwe pasmo o żądanej długości fali λ . Podczas pomiaru absorpcji promieniowanie ze źródła światła (odpowiedniej lampy) prowadzone jest wzdłuż

głównej osi optycznej, a po przejściu przez element rozszczepiający (siatkę dyfrakcyjną, rzadziej pryzmat) coraz to inne częstotliwości promieniowania padają na sektor wirujący, który rozdziela wiązkę na dwie, z których jedna pada na próbkę, a druga na odnośnik (zwykle rozpuszczalnik).

3. Kuweta pomiarowa

Kuwety pomiarowe muszą być precyzyjnie wykonane i zapewniać dokładnie znaną grubość warstwy absorbującej, wykazywać odporność na działanie chemikaliów i dużą transmisję promieniowania. Stosuje się głównie kuwety wykonane ze szkła kwarcowego lub optycznego, rzadziej z tworzywa sztucznego, o grubości 10 mm, spotyka się jednak również kuwety o mniejszej lub większej grubości.

4. Detektor

Kolejny sektor wirujący miesza obie wiązki wychodzące z próbki i kieruje na detektor, zwykle fotopowielacz, w którym następuje zamiana impulsów świetlnych na elektryczne.

Zadaniem detektora jest więc pomiar natężenia promieniowania. Stosowane są detektory fotoelektryczne, które przetwarzają energię promieniowania na energię elektryczną. Oprócz fotopowielaczy stosowane są fotokomórki i fotodiody.

5. Miernik

Następnie mierzony sygnał trafia do komputera gdzie obliczany jest stosunek I/I_0 dla danej, zadanej długości fali.

3.3. Spektrofotometryczne UV-Vis oznaczenia siarczanów, ortofosforanów oraz azotanów (V)











Poniżej przedstawiono szczegółowe instrukcje do spektrofotometrycznych oznaczeń siarczanów, ortofosforanów oraz azotanów (V).

OZNACZANIE SIARCZANÓW (OPROGRAMOWANIE ODYSSEY, FIRMA HACH)

★ Metoda 8051 Metoda z odczynnikiem SulfaVer 4*

Opakowania proszkowe lub ampułki AccuVac® (2 do 70 mg/l)

Zastosowanie i przeznaczenie: dla wody, ścieków i wody morskiej; metoda zaakceptowana przez USEPA do raportowania analiz ścieków





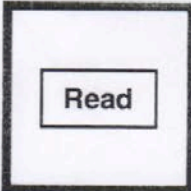
			
<p>1. Dotknąć Programy Hach (Hach Programs)</p> <p>Wybrać zapisany w pamięci program oznaczania siarczanów, SO_4^{2-} (numer programu 680).</p>	<p>2. Napełnić czystą kufewkę pomiarową 10 ml próby badanej.</p>	<p>3. Do kufewki dodać zawartość jednego opakowania proszkowego odczynnika "SulfaVer 4 Reagent Powder Pillow" (próbna badana). Wymieszać ruchem wirującym.</p>	<p>4. Dotknąć ikonę zegara.</p> <p>Dotknąć OK</p> <p>Rozpocznie się pięciominutowy czas reakcji. W tym czasie pozostawić próbę w spokoju.</p>
			
<p>5. Do drugiej kufewki pomiarowej wlać 10 ml próby badanej (próbna "zerowa").</p>	<p>6. Po sygnale czasowym, kufewkę z próbą "zerową" wstawić do gniazda pomiarowego i zasunąć pokrywę przyrządu.</p>	<p>7. Dotknąć Zero.</p> <p>Na ekranie ukaze się: $0.0 \text{ mg/L } SO_4^{2-}$</p>	<p>8. W ciągu pięciu minut od sygnału czasowego, umieścić kufewkę z próbą badaną w gnieździe pomiarowym i zasunąć pokrywę przyrządu.</p>
			
<p>9. Dotknąć Odczyt (Read).</p> <p>Na ekranie ukaze się wynik w mg/l siarczanów (lub w innych wybranych jednostkach).</p>	<p>10. Kufewki pomiarowe wymyć mydłem i szczotką.</p>		

OZNACZANIE ORTOFOSFORANÓW (OPROGRAMOWANIE ODYSSEY, FIRMA HACH)








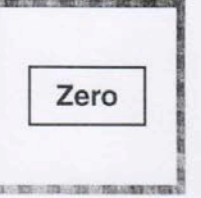

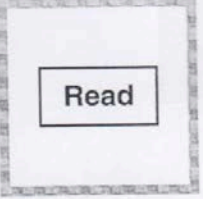
★ Metoda 8048 Metoda z odczynnikiem PhosVer 3
(z kwasem askorbinowym)

Opakowania proszkowe lub ampułki AccuVac® (0.02 do 2.50 mg/l PO₄³⁻)

Zastosowanie i przeznaczenie: dla wody, ścieków i wody morskiej; metoda zaakceptowana przez USEPA do raportowania analiz ścieków**

 <p>Hach Programs</p>	 <p>2. Napełnić kufkę pomiarową 10 ml próby badanej.</p>	 <p>3. Do kufki dodać zawartość jednego opakowania proszkowego odczynnika "PhosVer 3 Phosphate Powder Pillow" i natychmiast wymieszać ruchem wirowym (próba badana).</p>	 <p>Rozpocznie się dwuminutowy czas reakcji.</p> <p>Wymagany jest 10-minutowy czas reakcji jeżeli próba została zmineralizowana wg kwaśnej nadsiarczanowej procedury mineralizacyjnej.</p>
<p>1. Dotknąć Programy Hach Hach Programs.</p> <p>Wybrać zgromadzony w pamięci program oznaczania fosforu metodą z kwasem askorbinowym (numer programu 490).</p>	<p>5. Do drugiej kufki pomiarowej wlać 10 ml próby (próba "zerowa").</p>	<p>6. Po sygnale czasowym, wytrzeć kufkę z próbą "zerową" i wstawić do gniazda pomiarowego.</p> <p>Zasunąć pokrywę przyrządu.</p>	<p>8. Wytrzeć kufkę z próbą badaną i wstawić do gniazda pomiarowego.</p> <p>Zasunąć pokrywę przyrządu.</p>
 <p>Read</p>	<p>9. Dotknąć Odczyt (Read).</p> <p>Na ekranie ukaze się wynik w mg/l PO₄³⁻ (lub w innych wybranych jednostkach).</p>		

OZNACZANIE AZOTANÓW (OPROGRAMOWANIE ODYSSEY, FIRMA HACH)

Metoda 8039		Metoda redukcji kadmem	
Opakowania proszkowe lub ampułki AccuVac®		Zakres Wysoki (0,03 do 30,0 mg/l N-NO ₃ ⁻)	
Zastosowanie i przeznaczenie: do badania wody, ścieków i wody morskiej.			
			
<p>1. Dotknąć Programy Hach (Hach Programs)</p> <p>Wybrać z pamięci numer programu oznaczania azotanów zakres wysoki. (program numer 355)</p>	<p>2. Okrągłą kuwetę pomiarową napelnić 10ml badanej próbki.</p>	<p>3. Dodać zawartość jednego opakowania odczynnika "NitraVer 5" Zamknąć kuwetę (próbka badana)</p>	<p>4. Dotknąć ikonę zegara. Rozpocznie się jedno-minutowy czas reakcji. Kuwetę intensywnie wstrząsać do czasu usłyszenia sygnału dźwiękowego</p>
			
<p>5. Po usłyszeniu sygnału dźwiękowego dotknąć ikonę zegara. Rozpocznie się pięcio-minutowy czas reakcji. W obecności azotu azotanowego pojawi się bursztynowe zabarwienie</p>	<p>6. Po usłyszeniu sygnału dźwiękowego drugą okrągłą kuwetę pomiarową napelnić 10ml badanej próbki. (próbka zerowa)</p>	<p>7. Kuwetę z próbą zerową oczyścić i umieścić w gnieździe pomiarowym. Zasunąć pokrywę przyrządu</p>	<p>8. Dotknąć: Zero Na ekranie ukarze się: 0.0 mg/l N-NO₃⁻</p>
			
<p>9. W ciągu minuty od usłyszenia sygnału dźwiękowego kuwetę z próbą badaną oczyścić i umieścić w gnieździe pomiarowym. Zasunąć pokrywę przyrządu</p>	<p>10. Dotknąć Odczyt (Read) Na ekranie pojawi się wynik oznaczenia azotu azotanowego w mg/l N-NO₃⁻ (lub w innych wybranych jednost-</p>		

4. LITERATURA

- [1] Dańko J., Holtzer M.: Regeneracja zużytych mas formierskich sposobem zmniejszenia szkodliwego oddziaływania odlewni na środowisko, Odpady przemysłowe i komunalne, Kraków 1999.
- [2] Holtzer M. i in.: Metody ograniczenia odpadów z procesów odlewniczych oraz sposoby ich zagospodarowania, Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, 2010.
- [3] Holtzer M., Dańko R., Żymankowska-Kumon S.: Foundry industry – current state and future development. Metallurgy, 2012, vol. 51 no. 3, s. 337.
- [4] Lewandowski J.L., Solarski W., Kilarzka M., Zawada J.: Klasyfikacja mas formierskich i rdzeniowych pod względem toksyczności, Przegląd Odlewnictwa, 1994, 4, s. 115.
- [5] Holtzer M., Lewandowski J.L., Bilka M. Grabowska B.: Charakterystyka mas formierskich i rdzeniowych, stosowanych w odlewniach żeliwa w aspekcie wymywalności z nich szkodliwych substancji, Przegląd Odlewnictwa, 2004, 6, s. 482.
- [6] Grabowska B., Holtzer M., Dańko R., Bilka M.: Sands with acrylic binders – their impact on natural environment and reclamability assessment, Przegląd Odlewnictwa, 2006 t. 56 nr 10–11 s. 578–583.
- [7] Cygański A.: Metody spektroskopowe w chemii analitycznej, WNT Warszawa 2013.
- [8] Jarosz M., Malinowska E.: Pracownia Chemiczna. Analiza instrumentalna, WSiP Warszawa 1999.
- [9] Obowiązujące Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków jakie powinny spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
- [10] Obowiązujące Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia.

5. INSTRUKCJA DO ĆWICZENIA:

OBOWIĄZKOWY NA ZAJĘCIACH CHAŁAT OCHRONNY!

Zagadnienia obowiązujące do ćwiczenia:

1. Stężenie molowe, molarne, normalne, procentowe roztworów (definicje, wzory, obliczenia, jednostki);
2. pH roztworów i metoda pomiaru;
3. Przewodność elektrolityczna i metoda pomiaru;
4. Spektrofotometria (Prawo Beera, równanie Lamberta-Beera, definicja absorpcji i transmitancji, budowa i zasada działania spektrofotometru);
5. Metody spektrofotometrycznego oznaczania substancji (ortofosforany, azotany (V), siarczany (VI));
6. Wpływ na środowisko technologii odlewniczej;
7. Odpady odlewnicze – geneza powstawania, rodzaje, metody zagospodarowywania;
8. Wymywalność substancji szkodliwych ze zużytych mas formierskich.

5.1. Temat ćwiczenia: Spektrofotometryczne oznaczanie zawartości montmorylonitu w bentonitach odlewniczych metodą kompleksu Cu(II)-trietylenotetraminy.

5.2. Cel ćwiczenia: Określenie poziomu szkodliwości zużytej masy formierskiej pod kątem jej składowania.

5.3. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- wytrząsarka;
- wirówka;
- zestaw do sączenia z pompą próżniową;
- pH-metr mikrokomputerowy Cp-251 z układem automatycznej kompensacji temperatury firmy Elmetron, zaopatrzony w elektrodę kombinowaną pH typu OSH 10-00;
- mikrokomputerowy konduktometr CC-315 posiadający układ automatycznej oraz ręcznej kompensacji temperatury firmy Elmetron, zaopatrzony w elektrodę szklaną Euro Sensor EPS –2-ZE;
- spektrofotometr firmy Hach, typ DR 2500 Odyseey. Dane techniczne spektrofotometru: szerokość pasma < 4 nm+/-1 nm dla 456,07 nm; dokładność długości fali: +/-1 nm w zakresie 400-700 nm; rozdzielczość długości fali: 0,5 nm.

5.4. Odczynniki i materiały

- masa zużyta (według opisu prowadzącego),
- odczynnik Sulfa Ver 4,
- odczynnik PhosVer 3,
- odczynnik NitraVer 5,
- woda destylowana.

5.5. Wykonanie ćwiczenia:

1. Reprezentatywną próbkę zużytej masy formierskiej w ilości 1 kg rozdrobnić wymieszać, a następnie przesiać przez sito tkane o oczkach kwadratowych nr 10;
2. Z masy rdzeniowej przygotować wyciągi zgodnie z obowiązującym w Polsce zaleceniem w następujący sposób: próbkę z przesianej masy umieścić w szklanej kolbie i zalać taką ilością wody destylowanej, aby zapewnić zachowanie stosunku wagowego suchej masy do wody na poziomie 1:10;
3. Proces wymywania prowadzić zgodnie z zalecaną procedurą;
4. Następnie zawartość kolby odwirować i przesączyć;
5. W uzyskanych przesączach wykonać:
 - pomiar pH;
 - pomiar przewodnictwa;
6. W uzyskanych przesączach oznaczyć spektrofotometrycznie zgodnie procedurą postępowania (instrukcja oznaczenia) następujące parametry:
 - ortofosforany PO_4^{3-} metodą z odczynnikiem PhosVer 3;
 - azotany NO_3^- metodą redukcji kadmem z odczynnikiem NitraVer 5;

- siarczany SO_4^{2-} metodą z odczynnikiem Sulfa Ver 4;
7. Zestawić wyniki w tabeli.

Tabela wyników

Opis próbki masy				
Oznaczenie	Jednostka	Wynik oznaczenia		Średni wynik
		Próba A	Próba B	
Barwa przesącza				
Przewodność elektrolityczna				
pH				
Fosforany (V)				
Azotany (V)				
Siarczany (VI)				

5.6. Opracowanie sprawozdania

Imię i Nazwisko Rok Kierunek	TEMAT ĆWICZENIA	Data wykonania:
		Zaliczenie:

- Wstęp teoretyczny;
- Cel ćwiczenia;
- Wykonanie ćwiczenia;
- Stosowana aparatura;
- Metodyka oznaczeń;
- Tabela wyników;
- Zestawienie i analiza wyników oznaczania substancji szkodliwych zawartych w analizowanych przesączach z mas
- Porównanie uzyskanych wyników z wartościami dopuszczalnych stężeń wg obowiązujących rozporządzeń (porównawcze wykresy zależności);
- Wnioski.