

Oznaczanie zawartości grup tlenowych na powierzchni nanomateriałów węglowych metodą Boehma

Instrukcję do ćwiczenia opracował mgr Maciej Fronczak

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodą określania zawartości powierzchniowych grup kwasowych na materiałach węglowych metodą miareczkowania Boehma.

2. Wymagania do kolokwium

Równowagi kwasowo- zasadowe w roztworach wodnych, metody pomiaru pH, miareczkowanie Boehma, spektroskopia IR: reguły wyboru, drgania własne, definicja transmitancji i absorpcji, przeliczanie liczby falowej na energię i długość fali, chemia węgla: tlenki węgla, alotropowe odmiany węgla, nanomateriały węglowe: grafen, nanorurki węglowe, nanocebulki węglowe, nanokapsułki węglowe, metody utleniania powierzchniowego materiałów węglowych: metody gazowe, metody cieczowe.

3. Literatura

Nanorurki Węglowe otrzymywanie, charakterystyka, zastosowania, A. Huczko, M. Kurcz, M. Popławska, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2014.

Nanotechnologie, R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, PWN, Warszawa 2008

Chemia Nieorganiczna, F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, PWN, Warszawa 1998

Chemia: Przewodnik Po Pierwiastkach, PWN, Warszawa 1997

Fulereny 20 lat później, A. Huczko, B. Bystrzejewski, WUW, Warszawa 2007

Nanorurki Węglowe. Czarne Diamenty XXI wieku, A. Huczko, BEL Studio, Warszawa 2004

Podstawy spektroskopii molekularnej, Z. Kęcki, PWN, Warszawa 2013

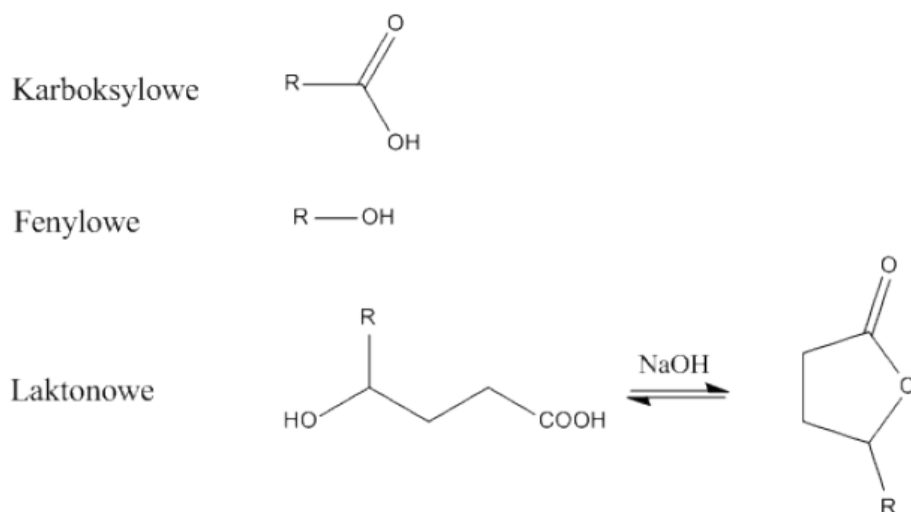
Chemia Analityczna, J. Minczewski, Z. Marczenko, PWN, Warszawa 2012

Punkt 4 niniejszej instrukcji

4. Miareczkowanie Boehma

Miareczkowanie Boehma jest szczególnym przypadkiem zastosowania miareczkowania potencjometrycznego. Metoda ta służy do określania zawartości grup tlenowych na powierzchni badanego materiału. Wykorzystuje się w niej fakt, że poszczególne grupy tlenowe różnią się stałymi kwasowymi o kilka rzędów wielkości. W związku z tym:

- NaHCO_3 (wodorowęglan sodu) zobojętnia jedynie grupy karboksylowe
- Na_2CO_3 (węglan sodu) zobojętnia grupy karboksylowe i laktonowe
- NaOH (wodorotlenek sodu) zobojętnia grupy karboksylowe, laktonowe i fenolowe
- $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$ (etanolan sodu) zobojętnia grupy karboksylowe, laktonowe, fenolowe i karbonylowe.



Rysunek 1 Kwasowe grupy występujące na powierzchni materiałów węglowych

Wykorzystuje się to w ten sposób, że sporządza się zawiesinę z kilku porcji tej samej próbki materiału węglowego w roztworach poszczególnych zasad. Następnie po 24-godzinym wytrząsaniu próbek wykonuje się miareczkowanie potencjometryczne roztworów po odsączeniu materiałów węglowych. Tytrantem zazwyczaj jest mianowany roztwór kwasu solnego. Wyniki miareczkowania porównuje się do wyników miareczkowania dla próbek bez materiału węglowego.

Zawartość grup tlenowych oblicza się według wzoru:

$$x = \frac{\left(\frac{V_{HCl}^0 - V_{HCl}^k}{V_{pr}} \right) C_{HCl} V_u}{m_c}$$

x- zawartość grup tlenowych [mmol g⁻¹]

V_{HCl}⁰- objętość mianowanego HCl użytego do miareczkowania próbki odpowiedniej zasady (0- czystej; k- po wytrząsaniu z materiałem węglowym) [ml]

V_{pr}- objętość próbki zasady wziętej do miareczkowania [ml]

C_{HCl}- miano titranta (kwasu solnego) [mol dm⁻³]

V_u- objętość zasady użyta do sporządzenia zawiesiny materiału węglowego [ml]

m_c- naważka suchego materiału węglowego użytego do sporządzenia zawiesiny [g]

Zawartości poszczególnych grup tlenowych oblicza się wiedząc, że w wyniku obliczeń przy miareczkowaniu roztworów etanolanu sodu otrzymamy sumaryczną zawartość wszystkich czterech grup, przy miareczkowaniu roztworów wodorotlenku sodu otrzymamy sumaryczną zawartość grup fenolowych, laktonowych i karboksylowych, przy miareczkowaniu roztworów węglanu sodu otrzymamy sumaryczną zawartość grup laktonowych i karboksylowych, a przy miareczkowaniu roztworów wodorowęglanu sodu otrzymamy zawartość grup karboksylowych.

Aby błąd w tej metodzie był możliwie jak najmniejszy ważne jest, by spełnione zostały następujące warunki:

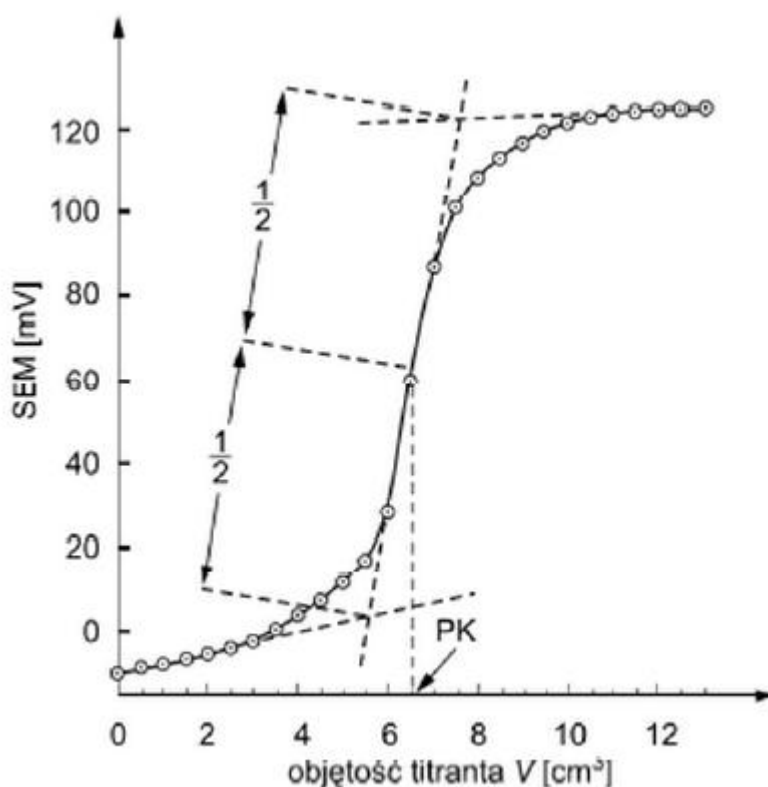
- Miano titranta musi być dokładnie określone
- Titrant musi być dodawany dokładnie skalibrowaną biuretą
- Punkt równoważnikowy musi być określony odpowiednio dokładnie

Przy spełnieniu wszystkich tych warunków błąd względny oznaczenia nie przekracza 0,5%.

Miareczkowanie może zostać zautomatyzowane i kontrolowane przez program komputerowy. Krzywa miareczkowania potencjometrycznego jest wyznaczana na podstawie mierzonej wartości potencjału elektrody po każdej dodanej porcji titranta. Wykreśla się wartość potencjału elektrody w mV w funkcji objętości dodanego titranta w ml. Zmiana potencjału elektrody związana jest ze zmianą pH. Początkowo zmiany te są niewielkie, by przy PR nastąpił gwałtowny skok wartości pH. Aby wyznaczyć punkt równoważnikowy miareczkowania stosuje się trzy metody:

- Graficzną
- Pierwszej pochodnej
- Drugiej pochodnej

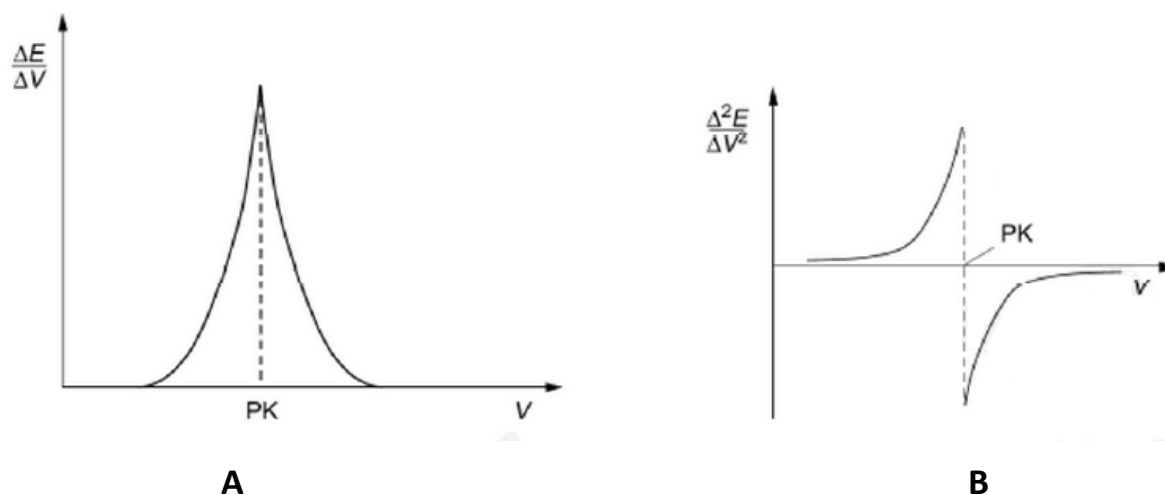
W metodzie graficznej do krzywej miareczkowania dodaje się trzy linie pomocnicze (Rys 2). Wszystkie te linie są przedłużeniem prostoliniowych części krzywej miareczkowania. Powstają zatem dwa punkty przecięcia się linii pomocniczych. Środkowy punkt odcinka łączącego dwa powstałe punkty wyznacza PK, a rzut tego punktu na oś określającą objętość titranta, wyznacza objętość titranta potrzebną do osiągnięcia PK.



Rysunek 2 Wyznaczanie PK metodą graficzną¹

¹ Źródło: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Skrypt dla III roku chemii*, W. Szczepaniak, WNUiAM, Poznań 1975

W metodach pierwszej i drugiej pochodnej oblicza się przyrosty potencjału elektrody przypadające na jednostkę objętości ($\Delta E/\Delta V$) lub zmiany stosunku przyrostu potencjału do przyrostu objętości ($\Delta^2 E/\Delta V^2$). Sposób wyznaczania PK pokazuje rysunek 3.



Rysunek 3 Wyznaczanie PK metodami pierwszej (A) i drugiej (B) pochodnej²

5. Jak stosować wzór na obliczenie zawartości grup tlenowych metodą Boehma?

W praktyce, ze względów bezpieczeństwa nie stosuje się etanolanu sodu. Z tego względu "sumaryczna kwasowość" będzie odnosić się do sumarycznej zawartości grup fenylowych, laktonowych oraz karboksylowych.

Wyniki miareczkowania należy przestawić następująco:

Miareczkowanie NaOH czystego:	2,50ml		
Miareczkowanie NaOH z materiałem A:	2,00ml		
Miareczkowanie Na ₂ CO ₃ czystego:	2,45ml		
Miareczkowanie Na ₂ CO ₃ z materiałem A:	2,20ml		
Miareczkowanie NaHCO ₃ czystego:	2,45ml	i	4,90ml
Miareczkowanie NaHCO ₃ z materiałem A:	2,30ml	i	4,60ml

² Źródło: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Skrypt dla III roku chemii*, W. Szczepaniak, WNUiAM, Poznań 1975

Obliczenie zawartości grup tlenowych dla materiału A

5ml próbki na miareczkowanie

300mg materiału do wytrząsania

0,1M kwas solny titrantem

Miareczkowanie NaOH

$$x_{NaOH} = \frac{\left(\frac{2,50 \text{ ml} - 2,00 \text{ ml}}{5 \text{ ml}}\right) \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 50 \text{ ml}}{0,300 \text{ g}} = 1,67 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

Miareczkowanie Na_2CO_3

$$x_{Na_2CO_3} = \frac{\left(\frac{2,45 \text{ ml} - 2,20 \text{ ml}}{5 \text{ ml}}\right) \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 50 \text{ ml}}{0,300 \text{ g}} = 0,83 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

Miareczkowanie NaHCO_3

$$x_{NaHCO_3} = \frac{\left(\frac{2,45 \text{ ml} - 2,30 \text{ ml}}{5 \text{ ml}}\right) \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 50 \text{ ml}}{0,300 \text{ g}} = 0,50 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

Grupy karboksylowe:

$$x_{NaHCO_3} = 0,50 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

Grupy laktonowe

$$x_{Na_2CO_3} - x_{NaHCO_3} = 0,83 \frac{\text{mmol}}{\text{g}} - 0,50 \frac{\text{mmol}}{\text{g}} = 0,33 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

Grupy fenylowe:

$$x_{NaOH} - x_{Na_2CO_3} = 1,67 \frac{\text{mmol}}{\text{g}} - 0,83 \frac{\text{mmol}}{\text{g}} = 0,84 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

Całkowita kwasowość:

$$x_{NaOH} = 1,67 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

6. Wykonanie ćwiczenia

Wykonanie ćwiczenia polega na określeniu zawartości powierzchniowych grup funkcyjnych na utlenionym powierzchniowo nanomateriale węglowym przygotowanym przez prowadzącego.

Pierwszym zadaniem jest wykonanie miareczkowań korzystając z titratora automatycznego. W tym celu należy pobrać 5ml próbki roztworu zasady i wlać ją do naczynka pomiarowego, w którym znajduje się ok. 50ml wody destylowanej. Następnie należy wykonać miareczkowanie potencjometryczne. Pomiar powtórzyć 3 razy. Po każdym z nich płukać elektrodę, wylot titratora oraz naczynko, w którym wykonywane jest miareczkowanie.

Następnym zadaniem jest wykonanie pomiarów IR. Pierwszy pomiar to pomiar tła- pastylki z czystego KBr, następnie należy wykonać pomiar dla próbek badanych materiałów.

7. Sprawozdanie

Sprawozdanie należy oddać w ciągu tygodnia po odbyciu ćwiczenia. Dopuszczalna jest tylko i wyłącznie wersja papierowa oddana osobiście. Wszelkie wykryte próby plagiatowania są niedopuszczalne. W przypadku wykrycia splagiatowanych sprawozdań studenci muszą się liczyć z konsekwencjami.

Sprawozdanie powinno zostać wykonane według następującego schematu:

- Opis metod utleniania powierzchniowego materiałów węglowych na podstawie 2-3 anglojęzycznych artykułów naukowych
- Opis przebiegu ćwiczenia
- Wyniki miareczkowania Boehma (wraz z krzywymi miareczkowania)
- Określona na podstawie miareczkowania Boehma zawartość grup: fenolowych, laktonowych i karboksylowych
- Uzyskane widma IR wraz z opisem zidentyfikowanych pasm
- Wnioski
- Spis literatury

8. Ocena z ćwiczenia

- Na ocenę z ćwiczenia decydujący wpływ ma kolokwium wejściowe przeprowadzane ustnie na początku zajęć.
- Poprawnie i starannie sporządzone sprawozdanie z ćwiczenia może podwyższyć ocenę o 0.5.
- Każdy tydzień spóźnienia z oddaniem sprawozdania obniża ocenę o 0.5.