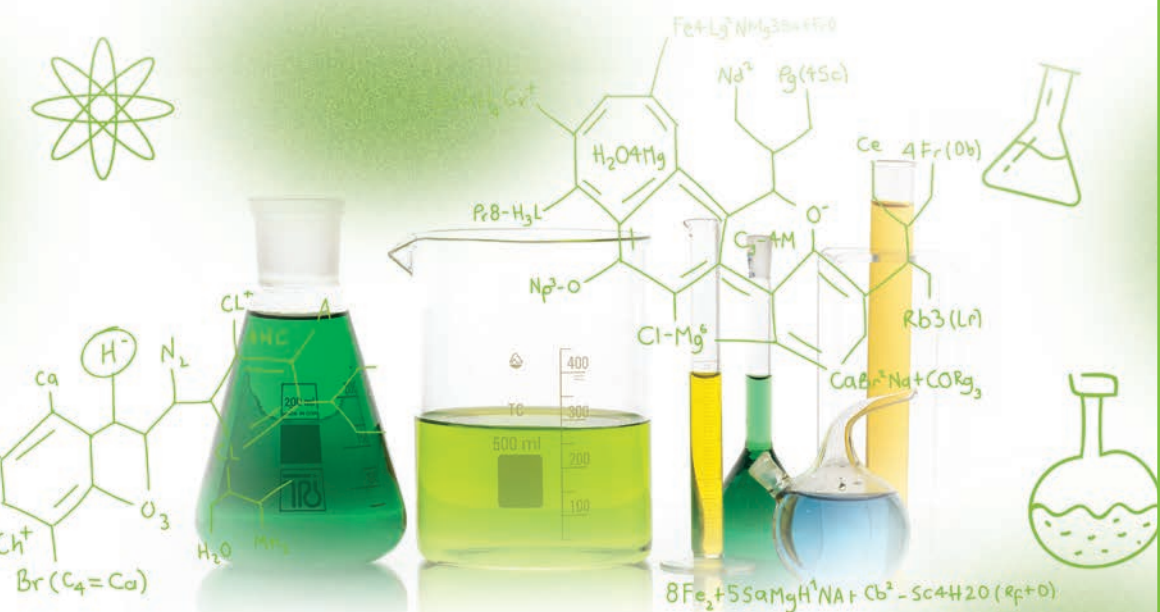


PODSTAWY CHEMII I MIKROBIOLOGII W DZIAŁALNOŚCI SŁUŻB RATOWNICTWA CHEMICZNEGO I EKOLOGICZNEGO

Monika Makowska i Jarosław Molenda



PODSTAWY CHEMII I MIKROBIOLOGII W DZIAŁALNOŚCI SŁUŻB RATOWNICTWA CHEMICZNEGO I EKOLOGICZNEGO

Monika Makowska i Jarosław Molenda

PODSTAWY CHEMII I MIKROBIOLOGII W DZIAŁALNOŚCI SŁUŻB RATOWNICTWA CHEMICZNEGO I EKOLOGICZNEGO

Autorzy: Monika Makowska i Jarosław Molenda

Recenzenci:

dr hab. inż. Marcin Kostrzewa, prof. URad

st. bryg. mgr inż. Marcin Ziomek

Niniejszy materiał został opublikowany dzięki dofinansowaniu Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Za jego treść odpowiada wyłącznie Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji.



**NARODOWY FUNDUSZ
OCHRONY ŚRODOWISKA
i GOSPODARKI WODNEJ**

Opracowanie wydawnicze: Anna Skrok

Projekt okładki: Anna Skrok

Korekta: Joanna Iwanowska, Karol Alichnowicz

ISBN: 978-83-7789-771-3

Radom 2024



Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji

Wydawnictwo Naukowe

ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel. (48) 364-42-41

e-mail: instytut@itee.lukasiewicz.gov.pl

<http://www.itee.lukasiewicz.gov.pl>

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie	5
1. Struktura i właściwości materii	7
1.1. Układ okresowy pierwiastków	7
1.2. Budowa atomu i cząsteczki	12
1.3. Izotopy i promieniotwórczość	18
2. Charakterystyka substancji nieorganicznych	21
2.1. Klasyfikacja i nazewnictwo związków nieorganicznych	21
2.2. Mieszaniny i roztwory	25
2.3. Typy reakcji chemicznych w chemii nieorganicznej	30
2.4. Szybkość reakcji chemicznych i efekty energetyczne	32
2.5. Reakcje odwracalne i nieodwracalne	33
2.6. Reakcje red-ox i elektrochemia	35
2.7. Przykłady reakcji unieszkodliwiania i dekontaminacji substancji chemicznych	39
3. Charakterystyka substancji organicznych	47
3.1. Węglowodory alifatyczne i aromatyczne	47
3.2. Jednofunkcyjne pochodne węglowodorów	57
3.3. Związki wielkocząsteczkowe	65
3.4. Substancje organiczne jako zagrożenia środowiskowe	66
3.5. Rozprzestrzenianie substancji organicznych w wodzie i glebie oraz sposoby przeciwdziałania	78
4. Pobór prób i identyfikacja związków chemicznych	83
4.1. Zasady poboru próbek gazowych, ciekłych i stałych	83
4.2. Wykorzystanie metod instrumentalnych do identyfikacji związków chemicznych	86
4.3. Wstępna identyfikacja tworzyw sztucznych	94
4.4. Właściwości fizykochemiczne substancji	98
4.5. Ocena rodzaju zagrożenia na podstawie wyników badań	108
5. Wybrane zagadnienia z zakresu mikrobiologii	111
5.1. Podstawy mikrobiologii	111
5.2. Zagrożenia biologiczne i środki ochrony osobistej	116
5.3. Metody sterylizacji i dezynfekcji	118
6. Postępowanie z odpadami	121
6.1. Klasyfikacja i podstawy prawne gospodarki odpadami	121
6.2. Odpady niebezpieczne	126
6.3. Składowiska odpadów	128
Literatura	130

Wprowadzenie

Niniejszy materiał dedykowany jest w szczególności specjalistycznym służbom ratownictwa chemicznego i ekologicznego, których zadaniem jest prowadzenie działań z zakresu zmniejszania lub likwidacji bezpośrednich zagrożeń dla środowiska naturalnego, stwarzanych przez substancje niebezpieczne. Zawarte w opracowaniu treści obejmują podstawową wiedzę merytoryczną z obszaru budowy i właściwości materii, chemii organicznej i nieorganicznej, chemii analitycznej (w tym analizy instrumentalnej), ekologii oraz mikrobiologii. Podjęty został także temat gospodarki i prawnych aspektów postępowania z odpadami niebezpiecznymi oraz prawidłowego poboru reprezentatywnych próbek środowiskowych, dezynfekcji, sterylizacji, a także stosowania odpowiednich środków ochrony osobistej.

Aktualny rozwój technologiczny, szczególnie w sektorze chemicznym, oraz postęp cywilizacyjny generuje nowe zagrożenia dla środowiska naturalnego, do których wyspecjalizowane służby ratownicze powinny być odpowiednio przygotowane merytorycznie. Istotnym zagrożeniem są w szczególności skutki awarii przemysłowych, wypadków komunikacyjnych, katastrof naturalnych i klęsk żywiołowych, a także niekontrolowane rozprzestrzenianie się groźnych dla zdrowia bakterii i wirusów, co dobitnie pokazała ostatnia pandemia Covid-19. Potencjalne działania terrorystyczne i militarne również mogą być źródłem ogromnych zagrożeń oraz skażeń chemicznych i mikrobiologicznych dla ludzi oraz środowiska. Według danych GUS i Komendy Głównej PSP ochrona przeciwpożarowa, będąca podstawą działalności straży pożarnych, ustępuje miejsca zdarzeniom w transporcie drogowym oraz zdarzeniom chemicznym i ekologicznym (łącznie ok. 60% interwencji). Tak więc znajomość najważniejszych zagadnień z zakresu chemii i mikrobiologii przez przedstawicieli służb ratownictwa chemicznego i ekologicznego jest niezbędna do racjonalnego podejmowania odpowiednich działań.

Podczas oceny stopnia zagrożenia chemicznego i ekologicznego w pierwszej kolejności przeprowadza się wstępną ocenę właściwości nieznaną substancji chemicznych, co umożliwia właściwe podejście do ich zabezpieczenia przed dalszym rozprzestrzenianiem w środowisku. Często bowiem nie jest możliwe określenie rodzaju substancji chemicznych na podstawie np. opisów na zbiornikach, dokumentacji przewozowej lub innych informacji dostępnych na miejscu zdarzenia. W takich sytuacjach konieczne jest szybkie określenie bezpośrednio na miejscu zdarzenia cech substancji, tj.: stan skupienia, zapach, rozpuszczalność w wodzie, jednorodność, gęstość, odczyn pH, zachowanie w płomieniu.

Do bardziej szczegółowych informacji, niezbędnych podczas podejmowania decyzji na miejscu akcji ratowniczej, zalicza się skład pierwiastkowy substancji i jej budowę chemiczną. Przeprowadzając analizę składu możliwe jest określenie

obecności pierwiastków toksycznych, pierwiastków promieniotwórczych czy też pierwiastków wchodzących w skład szkodliwego związku chemicznego lub stanowiących tzw. pierwiastki ziem rzadkich. Może to być podstawą do określenia rodzaju procesu przemysłowego, którego odpadem jest nieznana substancja i determinować sposób jej neutralizacji. Przykładowo obecność chromu może wskazywać na odpad garbarski, natomiast miedź i cynk – na galwaniczny. Z kolei nikiel, kobalt i molibden mogą pochodzić z katalizatorów stosowanych w przemyśle chemicznym. W takich sytuacjach przeprowadza się analizę jakościową i ilościową z użyciem specjalistycznych metod instrumentalnych.

Zakres treści merytorycznych, zawartych w niniejszym opracowaniu, został dobrany w oparciu o wyniki konsultacji z kadrą szkoleniowo-dowódczą straży pożarnej oraz zoptymalizowany na podstawie opinii słuchaczy szkoleń stacjonarnych, przeprowadzonych przez specjalistów Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Technologii Eksploatacji w Radomiu i zrealizowanych w ramach projektu pt.: *Rozwój kompetencji merytorycznych strażaków poprzez teoretyczne i praktyczne szkolenie z zakresu zasad likwidacji chemicznych zagrożeń dla środowiska naturalnego oraz minimalizacji ich skutków*, dofinansowanego ze środków NFOŚiGW (program priorytetowy nr 7.2.1 *Edukacja ekologiczna Część 1. Edukacja ekologiczna na lata 2021–2025*). W niniejszym opracowaniu wykorzystano fragmenty materiałów, zawartych w poradnikach dla uczniów z 2007 roku (obudowa dydaktyczna programu jednostki modułowej dla zawodu operator urządzeń przemysłu chemicznego) autorstwa Moniki Makowskiej pt.: *Posługiwanie się podstawowymi pojęciami fizykochemicznymi* i *Badanie właściwości fizycznych substancji* oraz autorstwa Jarosława Molendy pt.: *Stosowanie reakcji chemicznych w procesach przemysłowych*.

1. Struktura i właściwości materii

1.1. Układ okresowy pierwiastków

Według prawa okresowości, odkrytego przez D. Mendelejewa, właściwości pierwiastków uporządkowanych według wzrastającej liczby atomowej zmieniają się w sposób okresowy.

Tablica pierwiastków ukazująca ich chemiczne podobieństwo nosi nazwę układu okresowego. W obrębie rzędów poziomych, zwanych okresami, właściwości pierwiastków zmieniają się w sposób ciągły. Pionowe kolumny układu okresowego noszą nazwę grup. Jest ich osiemnaście, a ich nazwy wywodzą się od pierwszego pierwiastka w grupie. Pierwiastki każdej grupy wykazują podobne właściwości. Grupy 1 i 2 oraz 13–18 to tzw. grupy główne. Grupa 18 (helowce; gazy szlachetne) zaczyna się w pierwszym okresie, pozostałe grupy główne mają początek w drugim okresie, natomiast grupy 3–12 rozpoczynają się w okresie czwartym. Charakter niemetaliczny pierwiastków wzrasta od strony lewej ku prawej w okresie, a od góry ku dołowi grupy wzrasta charakter metaliczny. W przypadku pierwiastków grup głównych liczba elektronów walencyjnych określa wartościowość danego pierwiastka.

W celu skrócenia geometrycznego układu okresowego pierwiastków pod tablicą umieszczone są dwa szeregi pierwiastków: lantanowce i aktynowce. W rzeczywistości należą one do okresu szóstego i siódmego.

Wodór (H)

Wodór jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem we wszechświecie. Atomy wodoru to najprostsze istniejące atomy – zbudowane są tylko z jednego protonu i jednego elektronu. Wodór w stanie wolnym jest gazem o dwuatomowych cząsteczkach H_2 . W temperaturze pokojowej jest bezbarwny i bezwonny. Duże ilości wodoru występują w postaci związków chemicznych, głównie wody. Wodór gazowy ma liczne zastosowania: jest ważnym reduktorem stosowanym w wielu działach chemii i metalurgii, a także jest używany do syntezy amoniaku, utwardzania tłuszczów oraz wielu syntez organicznych. Ponadto, wykorzystywany jest w palnikach wodorotlenowych oraz jako paliwo w ogniwach i w silnikach rakietowych.

Litowce: lit (Li), sód (Na), potas (K), rubid (Rb), cez (Cs), frans (Fr)

Pierwiastki grupy 1 nazywane są często **metalami alkalicznymi**. Wszystkie pierwiastki tej grupy to miękkie, srebrzystoszare metale, które są łatwo topliwe (temperatura topnienia obniża się w dół grupy). Są to pierwiastki o największej

aktywności chemicznej. Reagują bezpośrednio z większością niemetali. Gwałtownie reagują z wodą, z wydzieleniem wodoru (lit reaguje najslabiej, rubid i cez – wybuchowo).

Sód występuje w przyrodzie głównie w postaci glinokrzemianów lub rozpuszczalnych soli sodu, np. chlorku sodu (NaCl), który jest jednym z najważniejszych surowców przemysłu chemicznego. Stopiony sód jest czynnikiem chłodzącym w reaktorach jądrowych, a pary sodu wypełniają tzw. lampy sodowe.

Jednym z głównych źródeł potasu jest minerał sylwin. Związki potasu są na ogół trudniej rozpuszczalne i mniej higroskopijne niż związki sodu. Metaliczny potas jest używany w fotokomórkach, a także jako medium chłodnicze w reaktorach jądrowych. Węglan potasu (K_2CO_3) jest wykorzystywany w produkcji szkła, a chlorek potasu (KCl) dodawany jest do nawozów. Jeden z naturalnych izotopów potasu jest promieniotwórczy.

Berylownce: beryl (Be), magnez (Mg), wapń (Ca), stront (Sr), bar (Ba), rad (Ra)

Pierwiastki grupy 2 to metale, które nie występują w przyrodzie w stanie wolnym. Są one tylko nieznacznie cięższe, twardsze i trudniej topliwe niż litownce, ale dużo mniej reaktywne od nich. Beryl jest najtwardszy spośród nich i topi się w najwyższej temperaturze. W dół grupy spada twardość i temperatura topnienia pierwiastków, a metaliczny charakter berylownców staje się coraz silniejszy (tylko beryl wykazuje nieznaczny charakter niemetaliczny).

Magnez jest srebrzystobiałym, bardzo aktywnym chemicznie metalem, pokrywającym się na powietrzu warstewką białego tlenku (MgO), która chroni go przed dalszym utlenianiem. Pozbawienie magnezu tej warstewki powoduje, że rozkłada on wodę z wydzieleniem wodoru. Magnez spala się energicznie w powietrzu jaskrawobiałym płomieniem, tworząc tlenek i azotek magnezu. Azotek magnezu (Mg_3N_2) rozkłada się w wodzie z wydzieleniem amoniaku (NH_3). Magnez metaliczny jest składnikiem wielu lekkich stopów stosowanych m.in. w przemyśle lotniczym. W technice laboratoryjnej i przemyśle chemicznym magnez używany jest jako silny reduktor, natomiast minerały magnezu (dolomit i magnezyt) stosowane są jako materiały ogniotrwałe.

Wapń jest pierwiastkiem niezbędnym do życia wszystkich organizmów. Najważniejsze minerały wapnia to: krzemiany, glinokrzemiany, siarczany (np. gips), węglany (np. kalcyt) i fosforany. Wapń gwałtownie reaguje z tlenem, wypiera wodór z wody i kwasów, reaguje z fluorowcami, azotem, wodorem i węglem. Zastosowanie wapnia metalicznego jest bardzo szerokie: jest to dodatek do stopów żelazkowych i ważny reduktor w metalurgii. Związki wapnia są często stosowane jako materiały konstrukcyjne. Wodorotlenek wapnia (tzw. wapno gaszone) jest głównym składnikiem zapraw murarskich i neutralizatorem substancji kwaśnych, natomiast tlenek

wapnia jest aktywnym składnikiem cementu, ma też zastosowanie w metalurgii, przemyśle ceramicznym i szklarskim.

Borowce: bor (B), glin (Al), gal (Ga), ind (In), tal (Tl)

Pierwiastki grupy 13, z wyjątkiem boru, są metalami. Bor jest twardym pierwiastkiem o charakterze niemetalicznym, glin natomiast to metal lekki, wytrzymały i reaktywny. Glin jest trzecim pod względem rozpowszechnienia pierwiastkiem w skorupie ziemskiej (po tlenie i krzemie). Jego powierzchnia ulega pasywacji przez trwałą warstwę tlenkową pod działaniem powietrza. Zastosowanie glinu metalicznego jest bardzo duże. Ze względu na małą gęstość, łatwą dostępność i odporność na korozję jest on idealnym materiałem konstrukcyjnym. Stopy glinu stosuje się m.in. w budownictwie, przemyśle lotniczym i maszynowym. Lekkość i dobre przewodnictwo elektryczne glinu decydują o wykorzystaniu go do wytwarzania np. przewodów elektrycznych i folii.

Węglowce: węgiel (C), krzem (Si), german (Ge), cyna (Sn), ołów (Pb)

Charakter pierwiastków grupy 14 zmienia się od niemetalicznego węgla do metalicznej cyny i ołowiu. Krzem jest drugim pod względem rozpowszechnienia pierwiastkiem w skorupie ziemskiej. Różnice pomiędzy pierwiastkami tej grupy są większe niż w jakiejkolwiek innej grupie układu okresowego. W zasadzie węgiel jest jedynym pierwiastkiem w tej grupie, tworzącym często wiązania wielokrotne. Rzadko występują jeszcze podwójne wiązania krzemu.

Węgiel jest jednym z pierwiastków odgrywających podstawową rolę w procesach życiowych. Tworzy tak wiele związków, że są one przedmiotem chemii organicznej. Znane są cztery główne odmiany alotropowe węgla: grafit, diament, fullereny i grafen. Występują także struktury takie jak nanorurki czy nanopianki. Liczba znanych związków węgla jest ponad 10 razy większa niż liczba wszystkich znanych związków innych pierwiastków. Oprócz organicznych związków węgla duże znaczenie mają też ditlenek węgla (CO_2), tlenek węgla, kwas węglowy, węglany oraz węgliki. Węgiel powszechnie jest stosowany w stopach z żelazem (stal i żeliwo), poza tym wciąż jest jednym z najważniejszych surowców energetycznych. Węglany natomiast należą do podstawowych surowców w przemyśle materiałów budowlanych.

Krzem jest ciemnoszarym, twardym, połyskującym ciałem stałym. Występuje w różnych skałach w postaci krzemianów oraz jako krzemionka (SiO_2). Jest on względnie bierny chemicznie, z tlenem reaguje w wysokich temperaturach, nie ulega działaniu kwasów (z wyjątkiem fluorowodorowego i azotowego). Rozpuszcza się w alkaliach z wydzielaniem wodoru. Reaguje też z niektórymi metalami. Krzem ma liczne zastosowania techniczne. Jest bardzo ważnym materiałem

półprzewodnikowym, używanym m.in. do produkcji obwodów scalonych i baterii słonecznych. Krzemiany i krzemionka są podstawowymi surowcami w przemyśle szklarskim oraz materiałów budowlanych i ceramicznych.

Azotowce: azot (N), fosfor (P), arsen (As), antymon (Sb), bizmut (Bi)

Charakter pierwiastków grupy 15 zmienia się od niemetalicznego (azot, fosfor) do wyraźnie metalicznego (bizmut). Azot, w odróżnieniu od innych pierwiastków tej grupy, jest silnie elektroujemny.

Azot wchodzi w skład takich związków jak: amoniak, kwas azotowy, azotany oraz wielu ważnych związków organicznych. W stanie wolnym występuje w postaci cząsteczek dwuatomowych N_2 . Ze względu na silne wiązanie $N \equiv N$ azot jest pierwiastkiem bardzo biernym chemicznie. Związki azotu wykorzystywane są w produkcji nawozów sztucznych, materiałów wybuchowych i tworzyw sztucznych. Ciekły azot stosowany jest jako czynnik chłodzący i zamrażający w technice laboratoryjnej, przemyśle i medycynie.

Fosfor występuje w kilku odmianach alotropowych. Odmiana biała fosforu (P_4) jest najbardziej reaktywna, łatwo zapalna, utlenia się powoli na powietrzu i świeci w ciemności. Jest miękka, rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych i bardzo toksyczna. Fosfor biały stopniowo polimeryzuje, przechodząc w czerwony, a w końcu w fioletowy. Istnieje również fosfor czarny o cechach metalicznych. Zapotrzebowanie na związki fosforu jest bardzo duże w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, metalurgicznego i farmaceutycznego. Wyroby zawierające fosfor mają istotne znaczenie także w rolnictwie (nawozy sztuczne, pestycydy), inżynierii materiałowej (polimery, materiały elektroniczne) i chemii gospodarczej. Tlenki fosforu używane są jako reduktory lub środki osuszające.

Tlenowce: tlen (O), siarka (S), selen (Se), tellur (Te), polon (Po)

Metaliczny charakter pierwiastków grupy 16 wzrasta w dół grupy (od niemetalicznego tlenu i siarki do metalicznego polonu), a elektroujemność maleje. Tlenowce są pierwiastkami bardziej aktywnymi od azotowców z powodu większej elektroujemności. Reagują z litowcami, a także z metalami takimi jak miedź, srebro i ręć, tworząc tlenki lub sole. Tlen jest pierwiastkiem najbardziej rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej. Tlen i siarka należą do pierwiastków niezwykle aktywnych chemicznie, łączą się praktycznie ze wszystkimi pierwiastkami, z wyjątkiem gazów szlachetnych.

Tlen jest w temperaturze pokojowej bezbarwnym i bezwonny gazem, trudno rozpuszczalnym w wodzie, cięższym od powietrza i podtrzymującym palenie. Jest on składnikiem wszystkich organizmów żywych. Występuje w postaci cząsteczek dwuatomowych O_2 i trójatomowych O_3 (ozonu). Wchodzi w skład wielu ważnych

związków chemicznych: tlenków (w szczególności wody oraz ditlenku węgla), nad-tlenków, kwasów tlenowych, zasad i wielu związków organicznych. Tlen ciekły i gazowy ma zastosowanie w wielu dziedzinach chemii, metalurgii oraz w medycynie.

Siarka to niemetal barwy żółtej, bezwonny, nierozpuszczalny, pozbawiony smaku. W przyrodzie występuje jako pierwiastek lub w postaci siarczków (np. piryt) i siarczanów (np. gips). W zwykłej temperaturze siarka jest mało aktywna. Bardzo łatwo łączy się tylko z fluorem, nieco trudniej z chlorem. Z innymi pierwiastkami (np. z wodorem), łączy się dopiero w podwyższonej temperaturze. Siarka i jej związki są cennymi surowcami do otrzymywania kwasu siarkowego, podstawowego produktu przemysłu chemicznego, a także do produkcji disiarczku węgla (CS_2). Dużych ilości siarki używa się w procesie wulkanizacji kauczuków. Ze względu na niską temperaturę zapłonu, siarka stosowana jest do wyrobu sztucznych ogni. Niewielkie ilości tego pierwiastka używa się do produkcji leków, pestycydów, zapalek, papieru oraz tzw. betonu siarkowego.

Fluorowce: fluor (F), chlor (Cl), brom (Br), jod (I), astat (At)

Pierwiastki grupy 17 są bardzo reaktywnymi niemetalami. Właściwości chemiczne fluorowców zmieniają się stopniowo w dół grupy. Fluor i chlor w warunkach normalnych są gazami, brom cieczą, a jod łatwo sublimującym ciałem stałym (przechodzącym z fazy ciała stałego bezpośrednio w gaz). Związki nieorganiczne fluorowców oraz różne związki organiczne, zawierające fluorowce, noszą nazwę halogenków.

Fluor jest najaktywniejszym niemetalem o największej elektroujemności, tworzącym związki z większością innych pierwiastków. Nawet bez dostępu światła, w niskiej temperaturze łączy się wybuchowo z wodorem, tworząc fluorowodór. W strumieniu gazowego fluoru palą się szkło, metale i woda. Z powodu dużej aktywności nie można go przechowywać ani wytwarzać w naczyniach szklanych.

Główne minerały chloru to halit (sól kamienna, sól kuchenna). Suchy chlor gazowy w temperaturze pokojowej słabo reaguje z metalami, znacznie silniej reaguje w podwyższonej temperaturze chlor wilgotny oraz chlor poddany działaniu światła. Gazowy chlor działa drażniąco na układ oddechowy i błony śluzowe. Jest niezwykle toksyczny zarówno dla roślin, jak i zwierząt. Związki chloroorganiczne, stosowane jako pestycydy oraz tworzywa sztuczne, są poważnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego, dlatego istnieje wyraźna światowa tendencja do ograniczania jego zużycia. Chlor używany jest w instalacjach do uzdatniania wody. Stosuje się go także do dezynfekcji oraz wybielania (papieru, tkanin), wyrobu barwników, środków owadobójczych, farb, tworzyw sztucznych, lekarstw, wyrobów włókienniczych, rozpuszczalników itd.

1.2. Budowa atomu i cząsteczki

Materia jest wszystko co ma masę i zajmuje objętość. Materia nie jest ciągła, lecz składa się z małych cząstek. Może być ona dzielona na coraz mniejsze fragmenty.

Substancje

Jednorodny rodzaj materii o określonym i niezmiennym składzie chemicznym nazywany jest **substancją**. Substancje dzieli się na: proste (pierwiastek chemiczny) i złożone (związek chemiczny).

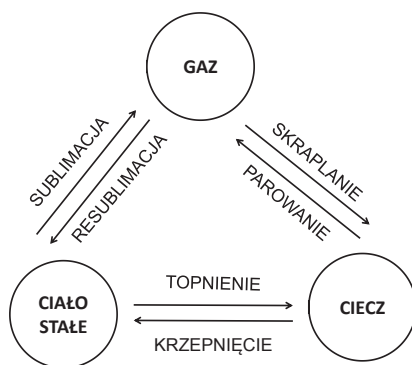
Pierwiastek chemiczny jest substancją prostą, złożoną z atomów jednego rodzaju, której nie da się metodami chemicznymi rozdzielić na składniki. **Związek chemiczny** natomiast to jednorodna substancja złożona, która zawiera co najmniej dwa pierwiastki chemiczne, pozostające względem siebie w określonych stosunkach ilościowych. Właściwości związku chemicznego nie są wypadkową właściwości tworzących je pierwiastków.

Do identyfikowania substancji wykorzystuje się właściwości fizyczne i chemiczne materii. Właściwości chemiczne określają zdolność substancji do przekształcania się w inną substancję, np. wodór przekształca się w wodę podczas spalania w tlenie. Właściwości fizyczne substancji to takie jej cechy, które można obserwować i mierzyć, nie zmieniając tożsamości substancji, np. barwa, twardość, gęstość i temperatura topnienia. Ważną właściwością fizyczną substancji jest jej stan skupienia. **Stan skupienia** to zależna od temperatury i ciśnienia postać materii, w której ma ona określone właściwości fizyczne. Tradycyjny podział wyróżnia trzy stany skupienia:

- **stały** – ciało stałe ma określoną objętość i kształt, może mieć budowę krystaliczną (kryształ) lub być amorficzne (ciało bezpostaciowe); substancja występuje w postaci ciała stałego w temperaturach niższych od jej temperatury topnienia,
- **ciekły** – ciecz ma określoną objętość, ale nie ma określonego kształtu (przyjmuje kształt naczynia); temperaturowy zakres istnienia substancji w postaci cieczy jest ograniczony z dołu przez temperaturę topnienia i z góry przez temperaturę wrzenia, które są charakterystyczne dla danej cieczy,
- **gazowy** – gaz jest stanem skupienia, w którym cząstki poruszają się swobodnie w objętości znacznie większej od ich objętości własnej; substancje gazowe nie mają ustalonego kształtu ani wymiarów, ale przybierają kształt zbiornika, w którym się znajdują.

Przemiany fazowe, polegające na zmianie stanu skupienia pod wpływem temperatury lub ciśnienia, są przykładem **przemian fizycznych**, czyli takich zmian układu fizycznego, które nie powodują zmian właściwości chemicznych substancji. Najlepszym przykładem jest woda, która pod normalnym ciśnieniem

atmosferycznym w temperaturze poniżej 0°C jest ciałem stałym, w temperaturach od 0 do 100°C jest cieczą, a powyżej 100°C staje się gazem.



Zmiany stanów skupienia substancji

Stan skupienia substancji może się zmieniać w zależności od warunków zewnętrznych:

- krzepnięcie – przejście ze stanu ciekłego do stałego,
- topnienie – przejście ze stanu stałego do ciekłego,
- parowanie – przejście ze stanu ciekłego do gazowego,
- skraplanie – przejście ze stanu gazowego do ciekłego,
- sublimacja – przejście ze stanu stałego do gazowego,
- resublimacja – przejście ze stanu gazowego do stałego.

Zmiany stanu skupienia, m.in. wrzenie, skraplanie, topnienie i krzepnięcie, zachodzą w określonych warunkach temperatury i ciśnienia, które są charakterystyczne dla danej substancji: ciało stałe $\rightarrow$ ciecz (temperatura topnienia), ciecz $\rightarrow$ ciało stałe (temperatura krzepnięcia = temperatura topnienia), ciecz $\rightarrow$ gaz (temperatura wrzenia), gaz $\rightarrow$ ciecz (temperatura kondensacji = temperatura wrzenia). W zasadzie każda substancja charakteryzuje się dwiema istotnymi temperaturami: temperaturą wrzenia i temperaturą topnienia.

Atom i cząsteczka

Atom jest najmniejszą, niepodzielną metodami chemicznymi, cząstką materii. Jest to najmniejsza część pierwiastka chemicznego, zachowująca jego indywidualne właściwości chemiczne. Atomy mogą występować samodzielnie lub łączyć się w cząsteczki.

Atom jest elektrycznie obojętną mikrostrukturą, zbudowaną z dodatnio naładowanego jądra i otaczających je elektronów (cząstek o ładunku ujemnym). W skład jądra wchodzi nukleony: protony (cząstki o ładunku dodatnim) i neutrony (cząstki elektrycznie obojętne).

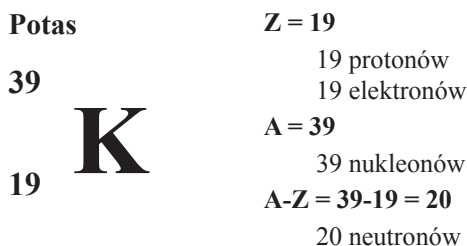
Liczba atomowa (oznaczana symbolem Z) jest całkowitą liczbą protonów w jądrze. Liczba atomowa nazywana jest także liczbą porządkową, ponieważ jest kolejnym numerem pierwiastka w układzie okresowym pierwiastków. Pierwiastek chemiczny jest zbiorem atomów o tej samej liczbie atomowej.

Liczba atomowa Z	=	Liczba protonów w jądrze	=	Liczba elektronów otaczających jądro
-----------------------	---	-----------------------------	---	---

Łączna liczba protonów i neutronów (nukleonów) w jądrze atomowym nosi nazwę **liczby masowej**. Jest ona oznaczana symbolem A i podaje się ją w górnym indeksie przed symbolem pierwiastka, np. ^{16}S .

Liczba masowa A	=	Liczba protonów w jądrze	+	Liczba neutronów w jądrze
----------------------	---	-----------------------------	---	------------------------------

Przykładowo:



Masa atomowa to masa atomu wyrażona w jednostkach masy atomowej – uniach (u). 1 u odpowiada 1/12 masy izotopu węgla ^{12}C . Przykładowo masa atomowa wybranych izotopów węgla, tlenu i siarki wynosi odpowiednio 12 u, 16 u i 32 u. Przeliczenie atomowej jednostki masy na jednostki masy układu SI umożliwia wzór:

$$1\text{g} \approx 6,02 \times 10^{23} \text{ u}$$

Atom pozbawiony jednego lub kilku elektronów nosi nazwę jonu dodatniego (kationu), a atom, który przyłączył jeden lub kilka elektronów nosi nazwę jonu ujemnego (anionu). **Jon** to dodatnie lub ujemnie naładowana cząstka, powstała z atomu lub cząsteczki przez przyłączenie lub odłączenie pewnej liczby elektronów.

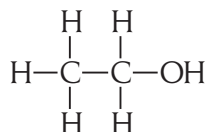
Cząsteczka jest to obojętna elektrycznie grupa atomów, trwale ze sobą połączonych wiązaniami chemicznymi. Cząsteczka stanowi najmniejszą ilość związku chemicznego, zachowującą jego właściwości chemiczne. Może się ona składać z takich samych atomów (pierwiastki, np. O_2) lub różnych atomów (związki chemiczne, np. H_2O).

Masę cząsteczki, wyrażoną w jednostkach masy atomowej u , nazywa się **masą cząsteczkową**. Jest ona równa sumie mas atomowych wszystkich atomów, wchodzących w jej skład. Przykładowo masa cząsteczkowa wody wynosi $18\ u$ ($2 \times 1\ u + 16\ u$).

Związki chemiczne zapisuje się w formie wzorów chemicznych, w których podaje się liczbę i rodzaj atomów tworzących je cząsteczek. Wzory sumaryczne uwzględniają tylko sumaryczną liczbę atomów pierwiastków, występujących w jednej cząsteczce określonego związku chemicznego, zaś wzór strukturalny dodatkowo zawiera informacje o sposobie połączenia tych atomów wiązaniami chemicznymi, np.:



wzór sumaryczny



wzór strukturalny

Każdy związek chemiczny niezależnie od metody jego otrzymywania ma stały skład jakościowy i ilościowy. Obowiązuje **prawo stałości składu**, które brzmi: *Stosunek mas składników w związku chemicznym jest wielkością stałą, niezależną od warunków, w których związek powstał*. Na przykład woda (H_2O) jest zawsze związkiem wodoru (H) i tlenu (O), w którym na jeden atom tlenu przypadają dwa atomy wodoru.

Wiązania chemiczne

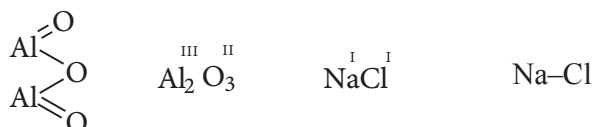
W atomie wyodrębnia się umownie dwie strefy: rdzeń (składa się z jądra i elektronów niewalencyjnych) i elektrony walencyjne. Do **elektronów walencyjnych** zalicza się elektrony, które mają stosunkowo wysokie wartości energii i dzięki temu mogą brać udział w tworzeniu wiązań chemicznych. Wiązanie chemiczne tworzy się, jeśli pomiędzy dwoma atomami, jonami, cząsteczkami lub układami cząsteczek występuje oddziaływanie, które powoduje, że układ jest bardziej stabilny, gdy obiekty są ze sobą związane, niż gdy są od siebie oddalone na dowolną odległość.

Wiązania chemiczne powstają na skutek uwspólnienia dwóch lub więcej elektronów walencyjnych, pochodzących bądź z jednego, bądź z obu łączących się atomów lub przeskoku jednego lub więcej elektronów z jednego atomu na drugi.

Do utworzenia typowego wiązania chemicznego potrzeba minimum dwóch elektronów, zwykle po jednym z każdego łączącego się atomu. Wiązanie, które tworzą dwa elektrony nazywa się wiązaniem pojedynczym, cztery elektrony – wiązaniem podwójnym, sześć elektronów – wiązaniem potrójnym. Wiązania pojedyncze, podwójne i potrójne występują dość powszechnie. Dużo rzadziej spotykane są wiązania o większej krotności.

Liczba wiązań chemicznych, które tworzy atom danego pierwiastka w cząsteczce substancji, nazywana jest jego **wartościowością**, np. atom tworzący dwa wiązania chemiczne z innymi atomami jest dwuwartościowy. Wartościowość podaje się cyfrą rzymską po symbolu chemicznym pierwiastka, np. CO – tlenek węgla(II). Niekiedy pierwiastek może posiadać różne wartościowości (np. siarka – II, IV, VI). Bez znajomości wartościowości pierwiastka w danym związku nie jest możliwe ustalenie wzoru związku chemicznego. Wzory strukturalne przedstawiają wartościowość za pomocą kresek wiążących atomy.

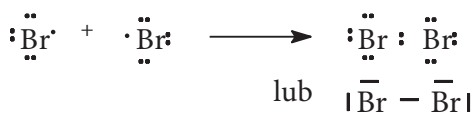
Przykładowo:



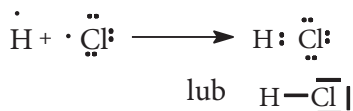
Miarą zdolności atomu do przyciągania pary elektronów w cząsteczce jest **elektroujemność**. Atom o wysokiej elektroujemności może przyciągać elektrony walencyjne tak silnie, że staje się anionem. Pojęcie elektroujemności wprowadził L. Pauling (tzw. skala elektroujemności Paulinga). Do pierwiastków elektroujemnych zalicza się te, których atomy wykazują wyższą tendencję do przyłączania elektronów niż do jonizacji. W praktyce są to niemetale. Natomiast do pierwiastków o niskiej elektroujemności (elektrododatnich) zalicza się te, których atomy wykazują wyższą tendencję do jonizacji niż do przyłączania elektronów. W praktyce są to metale.

Istnieją dwa zasadnicze rodzaje wiązań chemicznych: kowalencyjne i jonowe.

Wiązanie kowalencyjne powstaje na skutek utworzenia wspólnej pary elektronowej przez dwa atomy. Każdy atom dostarcza taką samą liczbę elektronów. W cząsteczkach składających się z atomów tego samego pierwiastka elektrony pary elektronowej, a więc i ładunek elektryczny, są rozmieszczone w sposób symetryczny przy obu atomach. Wiązanie nosi wtedy nazwę **wiązania niespolaryzowanego**.



Jeśli uwspólnienie pary elektronowej następuje pomiędzy atomami różnych pierwiastków, wtedy rozkład ładunku jest niesymetryczny, gdyż elektrony tworzące wiązanie są przesunięte w stronę atomu pierwiastka o większej elektroujemności (np. w HCl – w kierunku atomu chloru). Wiązanie takie nazywa się **wiązaniem spolaryzowanym**.



Wiązanie kowalencyjne powstaje między dwoma atomami, których wzajemna różnica elektroujemności jest mniejsza od 1,7 w skali Paulinga. Granica ta jest bardzo umowna i ma raczej charakter orientacyjny.

Wiązanie jonowe powstaje w wyniku przeniesienia elektronu lub elektronów z powłoki walencyjnej pierwiastka o niższej elektroujemności i umieszczeniu na powłoce walencyjnej pierwiastka o większej elektroujemności. Polega ono na elektrostatycznym przyciąganiu się jonów przeciwnego znaku i istnieje wyłącznie w ciele stałym, a zanika po przeprowadzeniu substancji do roztworu, stopieniu lub przeprowadzeniu w stan gazowy.



Na ogół, aby powstało wiązanie jonowe, różnica elektroujemności musi być większa lub równa 1,7 w skali Paulinga. Jednak granica, przy której tworzy się wiązanie jonowe, jest bardzo płynna, gdyż zależy ona od wielu różnych czynników. Na przykład we fluorowodorze różnica elektroujemności między fluorem a wodorem wynosi 1,9, a mimo to wiązanie F-H ma charakter kowalencyjny spolaryzowany.

Liczność materii

Jednostką ilości (liczności) materii jest **mol**. Jest to ilość substancji, w której jest zawarta taka liczba cząstek (np. atomów, cząsteczek, jonów, elektronów itp.), jaka znajduje się w 12 g izotopu węgla ^{12}C . W jednym molu znajduje się ok. $6,02 \cdot 10^{23}$ cząstek – liczba ta jest nazywana stałą Avogadra.

$$1 \text{ mol} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ cząstek}$$

Masa jednego mola danej substancji nosi nazwę **masy molowej**. Jednostką masy molowej w układzie SI jest kg/mol, chociaż częściej wyrażana jest w jednostce pochodnej g/mol. Przykładowo masa molowa H_2O wynosi 18 g/mol i liczbowo odpowiada masie cząsteczkowej H_2O . Masę molową stosuje się do przeliczania masy próbki na liczbę moli lub odwrotnie:

$$m_s = nM$$

gdzie:

m_s – masa próbki (g),

n – liczba moli (mol),

M – masa molowa (g/mol).

Objętość, jaką zajmuje 1 mol substancji, nazywana jest **objętością molową**:

$$V_m = \frac{V_s}{n}$$

gdzie:

V_m – objętość molowa (m^3/mol),

V_s – objętość substancji (m^3),

n – liczba moli (mol).

Jednostką objętości molowej w układzie SI jest m^3/mol . Dla cieczy i ciał stałych objętości molowe podaje się często w cm^3/mol lub dm^3/mol (np. dla wody $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Zawartość procentowa pierwiastka w związku chemicznym to stosunek masy molowej pierwiastka do masy molowej tego związku, wyrażony w procentach, np. skład procentowy CO_2 oblicza się w następujący sposób:

$$\%C = \frac{M_C}{M_{\text{CO}_2}} 100\% = \frac{12\text{g}}{44\text{g}} 100\% = 27,3\%$$

$$\%O = 100\% - 27,3\% = 72,7\%$$

1.3. Izotopy i promieniotwórczość

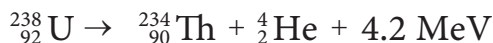
Atomy tego samego pierwiastka o jednakowej liczbie atomowej, lecz o różnych liczbach masowych, noszą nazwę izotopów. **Izotopy** pierwiastka mają jednakową liczbę protonów i elektronów, lecz różne liczby neutronów. Mogą różnić się właściwościami fizycznymi, np. temperaturą topnienia. Izotopy oznacza się poprzez dopisanie do nazwy lub symbolu liczby masowej (np. ^{12}C – 6 protonów i 6 neutronów, ^{13}C – 6 protonów i 7 neutronów, ^{14}C – 6 protonów i 8 neutronów).

Ze względu na stabilność izotopy dzieli się na:

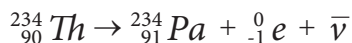
- trwałe, nieulegające samorzutnej przemianie na izotopy tego samego lub innych pierwiastków,
- nietrwałe (izotopy promieniotwórcze), ulegające samorzutnej przemianie na inne izotopy, zazwyczaj innego pierwiastka.

Promieniotwórczość (radioaktywność) to zdolność jąder atomowych do rozpadu promieniotwórczego, który najczęściej jest związany z emisją cząstek alfa, cząstek beta oraz promieniowania gamma. Cząstka alfa składa się z dwóch protonów i dwóch neutronów. Jest identyczna z jądrem atomu izotopu helu ^4He . Do pierwiastków naturalnie promieniotwórczych zalicza się te, które znajdują się w 6 i 7 okresie (lantanowce i aktynowce), np.: uran, tor, aktyn, rad, polon, pluton.

Cząstki alfa są wytwarzane przez jądra pierwiastków promieniotwórczych takich jak np. uran i rad. Proces ten określany jest jako rozpad alfa i występuje zazwyczaj w jądrach o $Z \geq 82$. Suma liczb atomowych oraz liczb masowych po prawej stronie równania odpowiada wartościom liczb rozpadającego się izotopu po lewej stronie równania.



Podczas rozpadu beta emitowany jest elektron, który powstaje w wyniku rozpadu neutronu na proton, elektron oraz kwant energii. W takim procesie liczba protonów Z wzrasta o jeden, a liczba nukleonów A pozostaje bez zmiany.



Podczas emisji promieniowania gamma nie zachodzi zmiana liczby atomowej i masowej.

Czas, w którym połowa pierwotnej liczby jąder ulegnie rozpadowi, nazywany jest **okresem połowicznego rozpadu** substancji promieniotwórczej.

Miarą aktywności promieniotwórczej jest liczba rozpadów promieniotwórczych na sekundę. Jednostką jest 1 bekerel, Bq (1 Bq = jeden rozpad na sekundę). Dawkę pochłoniętą przez organizm wyraża się w układzie SI w siwertach (Sv). W tych jednostkach wyskalowane są też mierniki promieniowania jonizującego, służące do ochrony osobistej narażonych na promieniowanie. W Polsce wartość dopuszczalna pochłoniętej dawki wynosi 3,4 mSv/rok dla osób nienarażonych zawodowo na kontakt z promieniowaniem oraz 20 mSv/rok lub 6 mSv/rok dla osób narażonych (w zależności od grupy narażenia).

Do pomiaru ilości energii, która jest absorbowana przez organizm lub materiał podczas ekspozycji na promieniowanie alfa, beta, gamma służy detektor promieniowania jonizującego, tzw. **licznik Geigera** (dozymetr).

2. Charakterystyka substancji nieorganicznych

2.1. Klasyfikacja i nazewnictwo związków nieorganicznych

Do najważniejszych grup związków nieorganicznych należą: tlenki, wodorotlenki, kwasy i sole.

Tlenki

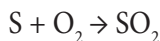
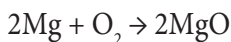
Tlenki są to związki chemiczne tlenu z innymi pierwiastkami o wzorze ogólnym $E_n O_m$ (E – symbol dowolnego pierwiastka). Znane są tlenki niemal wszystkich pierwiastków. Nazwa tlenku składa się ze słowa *tlenek* oraz nazwy pierwiastka, tworzącego dany tlenek (jeśli to potrzebne wraz z wartościowością), np.:

- CO_2 – tlenek węgla(IV),
- CO – tlenek węgla(II),
- Na_2O – tlenek sodu,
- Fe_2O_3 – tlenek żelaza(III),
- FeO – tlenek żelaza(II).

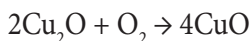
Dla niektórych tlenków (głównie tlenków niemetalu) dopuszczalne jest także stosowanie nazewnictwa przedrostkowego, np.:

- CO – tlenek węgla,
- CO_2 – ditlenek węgla,
- SO_2 – ditlenek siarki
- Cr_2O_3 – tritlenek dichromu.

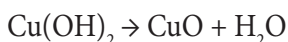
Tlenki najczęściej otrzymuje się poprzez bezpośrednią reakcję pierwiastka z tlenem, np.:



utlenianie niższych tlenków:



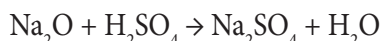
oraz poprzez rozkład termiczny soli lub wodorotlenków:



Tlenki mają bardzo różne właściwości fizyczne i chemiczne. Tlenki metali są zwykle ciałami stałymi, natomiast tlenki niemetalu – głównie gazami, rzadziej ciałami stałymi. Ich właściwości chemiczne zależą od elektroujemności pierwiastka łączącego się z tlenem. Najbardziej znaną reakcją chemiczną tlenków jest reakcja z wodą, w czasie której powstają kwasy i zasady.

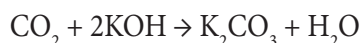
Ze względu na właściwości kwasowo-zasadowe tlenki można podzielić na:

- tlenki zasadowe (np. tlenki metali 1 i 2 grupy głównej oprócz berylu), które reagują z kwasami (tworząc sole) i z wodą (tworząc wodorotlenki):



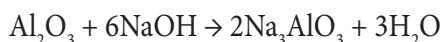
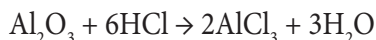
Tlenki zasadowe są tlenkami metali;

- tlenki kwasowe (np. CO_2 , SO_2 , SO_3 , N_2O_3 , N_2O_5 , P_4O_{10}), które reagują z zasadami (tworząc sole) i z wodą (tworząc kwasy):



Tlenki kwasowe są na ogół tlenkami niemetalu. Nazywane są **bezwodnikami kwasowymi**, gdyż w reakcji z wodą tworzą kwasy tlenowe;

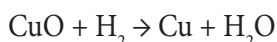
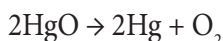
- tlenki amfoteryczne, które na ogół nie reagują z wodą, a reagują z kwasami i z zasadami (np. Al_2O_3 , ZnO), tworząc sole:



Amfoteryczność jest to zdolność niektórych tlenków i wodorotlenków do wykazywania właściwości zarówno kwasowych, jak i zasadowych;

- tlenki obojętne, które nie reagują ani z kwasami, ani z zasadami. Jest to nieliczna grupa tlenków (np. CO , NO), które mogą się rozpuszczać w wodzie, ale z nią nie reagują.

Do innych ważnych reakcji tlenków należą rozkład termiczny niektórych tlenków oraz redukcja do wolnego pierwiastka:



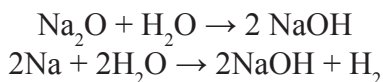
Wodorotlenki

Wodorotlenki to nieorganiczne związki metali typu $\text{M}(\text{OH})_x$ (M – metal). W strukturze wodorotlenków występuje metal oraz grupa(y) wodorotlenowa(e).

Większość wodorotlenków jest ciałami stałymi. Ich nazwa składa się ze słowa *wodorotlenek* oraz nazwy pierwiastka, tworzącego dany wodorotlenek (jeśli to potrzebne wraz z jego wartościowością), np.:

- NaOH – wodorotlenek sodu,
- Ca(OH)₂ – wodorotlenek wapnia,
- Al(OH)₃ – wodorotlenek glinu,
- Fe(OH)₂ – wodorotlenek żelaza(II),
- Fe(OH)₃ – wodorotlenek żelaza(III).

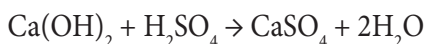
Wodorotlenki litowców i berylowców otrzymuje się w reakcji tlenku lub metalu z wodą:



Inne metale i ich tlenki w większości przypadków nie reagują z wodą.

Podstawową właściwością chemiczną wodorotlenków jest ich zdolność do reagowania z kwasami. Wodorotlenki dzieli się na zasadowe i amfoteryczne. Charakter kwasowo-zasadowy wodorotlenków jest zależny od charakteru i energii wiązania metal-tlen. Jeżeli wiązanie to jest silnie jonowe, wodorotlenek ma charakter zasadowy. Jeżeli wiązanie ma charakter kowalencyjny, wodorotlenek może mieć właściwości amfoteryczne z przewagą zasadowych (np. Zn(OH)₂), a nawet kwasowych (np. Ti(OH)₄).

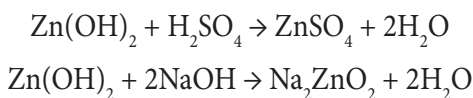
Wodorotlenki zasadowe (np. wodorotlenki metali 1 i 2 grupy głównej oprócz berylu) reagują z kwasami, a nie reagują z zasadami:



Wodne roztwory wodorotlenków zasadowych powszechnie określane są jako **zasady** lub **ługi**, np.: NaOH (zasada sodowa; ług sodowy). Roztwory te barwią lakmus na niebiesko, fenoloftaleinę na różowo, a oranż metylowy na żółto. Wodorotlenki w roztworach wodnych dysocjują na kationy metalu i aniony grupy wodorotlenowej, np.:



Wodorotlenki amfoteryczne (np. Zn(OH)₂) reagują z kwasami i z zasadami:



Większość wodorotlenków amfoterycznych praktycznie nie rozpuszcza się w wodzie.

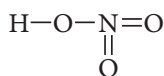
Kwasy

Kwasy to związki chemiczne, składające się z atomów wodoru oraz reszt kwasowych o wzorze ogólnym H_nR_m (H – wodór, R – reszta kwasowa). Większość kwasów posiada tlen wchodzący w skład reszty kwasowej. We wzorach kwasów wodór zapisywany jest na pierwszym miejscu. Aby utworzyć nazwę kwasu beztlenowego, do słowa *kwas* dodaje się nazwę niemetalu i końcówkę, np. wodorowy. Wszystkie kwasy tlenowe mają końcówkę *-owy*, a w nawiasie wartościowość niemetalu w kwasie (jeżeli jest to potrzebne).

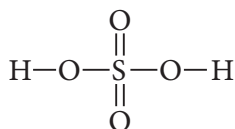
Najważniejsze **tlenowe kwasy** nieorganiczne:

- HNO_3 – kwas azotowy(V),
- HNO_2 – kwas azotowy(III),
- H_2SO_4 – kwas siarkowy(VI),
- H_2SO_3 – kwas siarkowy(IV),
- H_3PO_4 – kwas fosforowy(V),
- H_2CO_3 – kwas węglowy,
- $HClO_3$ – kwas chlorowy(V),
- H_3BO_3 – kwas borowy.

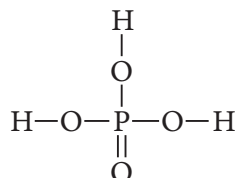
Poniżej przedstawiono przykładowe wzory strukturalne kwasów tlenowych:



kwas azotowy(V)



kwas siarkowy(VI)



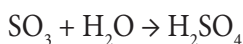
kwas fosforowy(V)

Najważniejsze **beztlenowe kwasy** nieorganiczne:

- HCl – kwas chlorowodorowy (kwas solny),
- HCN – kwas cyjanowodorowy,
- H_2S – kwas siarkowodorowy,
- HF – kwas fluorowodorowy,
- HBr – kwas bromowodorowy,
- HI – kwas jodowodorowy.

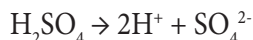
Kwasy najczęściej są żrącymi cieczami (przy rozcieńczaniu kwasu wodą, należy zawsze wlewać kwas do wody!). Barwią lakmus i oranż metylowy na czerwono.

Kwasy beztlenowe otrzymuje się przez rozpuszczenie w wodzie odpowiedniego wodorku. Większość kwasów tlenowych można otrzymać w reakcji odpowiedniego tlenku (bezwodnika kwasowego) z wodą, np.:

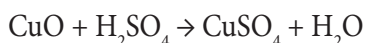
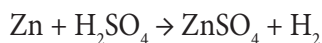
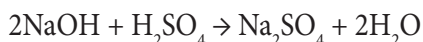




Kwasy w roztworach wodnych dysocjują na kationy wodorowe i aniony reszt kwasowych, np.:



Podstawową cechą kwasów jest zdolność do reagowania z zasadami, niektórymi metalami i tlenkami z utworzeniem soli, np.:

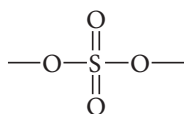


Sole

Sole to związki chemiczne o budowie jonowej, składające się najczęściej z metalu i reszty kwasowej, o wzorze ogólnym M_nR_m (M – metal, R – reszta kwasowa). Metal może być jednak zastąpiony inną grupą, jak np. NH_4Cl (chlorek amonu). Sole są na ogół substancjami stałymi i krystalicznymi. Większość soli jest mocnymi elektrolitami. Dysocjują na kationy metali (lub NH_4^+) oraz aniony reszt kwasowych, np.:



Wartościowość reszty kwasowej (liczba *wolnych wiązań*, którymi dysponuje reszta kwasowa po usunięciu atomów wodoru z cząsteczki kwasu) jest równa liczbie atomów wodoru w cząsteczce danego kwasu, np. reszta kwasu siarkowego(VI) jest dwuwartościowa:

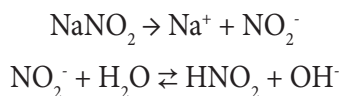


Przy tworzeniu nazw soli beztlenowych do nazwy reszty kwasowej dodaje się końcówkę *-ek*, a następnie nazwę pierwiastka metalu, np. FeCl_2 – chlorek żelaza(II). W nazwach soli kwasów tlenowych wszystkie aniony mają natomiast końcówkę *-an*, np. FeSO_4 – siarczan(VI) żelaza(II).

Rozpuszczaniu niektórych soli w wodzie towarzyszy reakcja jonów soli z jonami wody, zwana hydrolizą. **Hydroliza** to reakcja cząsteczek związku chemicznego, zachodząca pod wpływem wody, w wyniku której odtwarza się słaby kwas i/lub słaba zasada. Reakcja hydrolizy soli przebiega według schematu:



Przykładowo:



W przeciwieństwie do soli słabych kwasów i/lub słabych zasad sole mocnych kwasów i mocnych zasad nie ulegają hydrolizie. Są one dobrze rozpuszczalne w wodzie, a ich roztwory mają odczyn obojętny.

Sole można otrzymywać wieloma metodami (przykłady tych reakcji przedstawiono w podrozdziale *Kwasy*), tj.:

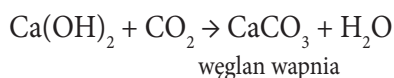
zasada + kwas $\rightarrow$ sól + woda

metal + kwas $\rightarrow$ sól + wodór

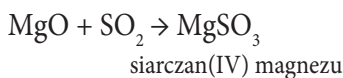
tlenek metalu + kwas $\rightarrow$ sól + woda

Ponadto sole otrzymuje się w reakcjach:

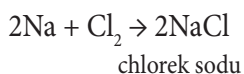
zasada + bezwodnik kwasowy $\rightarrow$ sól + woda



tlenek metalu + bezwodnik kwasowy $\rightarrow$ sól



metal + niemetal $\rightarrow$ sól



2.2. Mieszaniny i roztwory

Układ dwóch lub więcej substancji zmieszanych ze sobą w dowolnym stosunku i wykazujących swoje indywidualne właściwości nazywa się **mieszaniną**. Wyróżnia się dwa rodzaje mieszanin:

- mieszaniny jednorodne – wszystkie składniki stanowią jedną fazę i zazwyczaj niemożliwe jest wzrokowe określenie jej składu, np. stopy metali, benzyna, solanka, powietrze, roztwory wodne soków, ocet;
- mieszaniny niejednorodne – wszystkie składniki tworzą oddzielne fazy i często można je określić wzrokowo, np. opiłki żelaza zmieszane z cukrem, piasek z wodą, zaprawa murarska, opiłki żelaza w wodzie.

W celu ustalenia składu mieszaniny należy rozdzielić i zidentyfikować poszczególne jej składniki. Metody rozdzielania mieszanin opierają się na różnicach we właściwościach fizycznych ich składników. Są to np. filtracja (wykorzystuje się różnice rozpuszczalności składników) czy destylacja (wykorzystuje się różnice temperatur wrzenia składników).

Mieszaniny niejednorodne rozdziela się np. poprzez sączenie (np. przez bibułę), segregację mechaniczną, wirowanie, dekantację (zlewanie cieczy znad osadu) lub sedymentację (samorzutne opadanie cząsteczek ciała stałego w cieczy), natomiast mieszaniny jednorodne za pomocą destylacji, krystalizacji lub chromatografii.

Roztwór jest jednorodną mieszaniną dwóch lub więcej substancji. Zazwyczaj dominującym ilościowo składnikiem roztworu jest **rozpuszczalnik**, który jest substancją ciekłą, zdolną do rozpuszczania innych substancji. W rozpuszczalniku rozpuszczone są pozostałe składniki roztworu, tzw. **substancje rozpuszczone**. Roztwór posiada inne właściwości fizyczne (np. gęstość, barwa, stan skupienia) niż tworzące go składniki (substancje rozpuszczone i rozpuszczalnik).

Budowa chemiczna cząsteczek rozpuszczalnika określa rodzaj substancji, które będą się w nich dobrze rozpuszczały. Substancje polarne (np. woda, ciekły amoniak) są zwykle dobrymi rozpuszczalnikami dla innych substancji polarnych. Mniej polarne ciecze (np. alkohole, ketony) rozpuszczają związki o podobnej polarności, a niepolarne (np. węglowodory) rozpuszczają się dobrze w niepolarnych rozpuszczalnikach (np. benzyna). Obowiązuje zasada: *podobne rozpuszcza się w podobnym*.

Rozpuszczalność to ilość substancji rozpuszczonej, obecnej w roztworze nasyconym, w danym rozpuszczalniku, w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem. Ze wzrostem temperatury, rozpuszczalność najczęściej rośnie dla cieczy i ciał stałych, zaś maleje dla gazów. Zależy ona nie tylko od temperatury, rodzaju rozpuszczalnika i substancji rozpuszczanej, ale również m.in. od ciśnienia. Może być ona podawana jako liczba moli bądź masa substancji rozpuszczonej w jednostce objętości lub określonej masie rozpuszczalnika, np. w 100 g rozpuszczalnika.

Każdą substancję można zaliczyć do jednej z trzech grup:

- substancja praktycznie nierozpuszczalna (rozpuszczalność $<0,1$ g/100 g),
- substancja słabo rozpuszczalna (rozpuszczalność $0,1 \div 1$ g/100 g),
- substancja dobrze rozpuszczalna (rozpuszczalność >1 g/100 g).

Stan skupienia roztworu zależy od stanu skupienia rozpuszczalnika. Roztwory mogą być: gazowe (np. powietrze), ciekłe (np. mieszanina wody i cukru) i stałe (np. stop miedzi i złota). Wszystkie gazy mieszają się bez ograniczeń ilościowych. Niektóre ciecze mieszają się bez ograniczeń (np. woda i etanol), albo nie mieszają się wcale (np. woda i olej). Są również takie, które mieszają się tylko w pewnym zakresie.

Odwrotnością procesu rozpuszczania jest krystalizacja, czyli proces wydzielania się substancji rozpuszczonej z roztworu. Krystalizację z roztworu przeprowadza się poprzez schłodzenie roztworu lub odparowanie rozpuszczalnika. Można też przeprowadzać krystalizację, dodając stopniowo do roztworu ciecz, w której nie rozpuszcza się jeden z jego składników. Przykładem krystalizacji jest np. wydzielanie się kryształów soli podczas odparowania wody.

Ilość substancji znajdującej się w roztworze, przypadająca na określoną ilość rozpuszczalnika lub roztworu, określa stężenie roztworu. Bywa ono podawane w różnych jednostkach. Najczęściej stosuje się stężenie procentowe i molowe.

Stężenie procentowe wagowe to liczba gramów substancji rozpuszczonej zawarta w jednostce masy roztworu, wyrażona w %. Oblicza się go z zależności:

$$c_p = \frac{m_s}{m_R} = 100\%$$

gdzie:

- c_p – stężenie procentowe (% wag.),
- m_s – masa substancji rozpuszczonej (g),
- m_R – masa roztworu (g),
- $m_R = m_s + m_r$ (m_r – masa rozpuszczalnika).

W przypadku roztworów złożonych z dwóch cieczy zwykle stosowane jest **stężenie procentowe objętościowe** (wyrażane w % obj.), gdzie we wzorze zamiast masy używana jest objętość. Stężenie procentowe objętościowe nie jest równe stężeniu procentowemu wagowemu.

Stężenie molowe to liczba moli substancji rozpuszczonej zawarta w jednostce objętości roztworu. Oblicza się go z zależności:

$$c_M = \frac{n}{V_R}$$

gdzie:

- c_M – stężenie molowe (mol/dm³),
- n – liczba moli substancji rozpuszczonej (mol),
- V_R – objętość roztworu (dm³).

Możliwe jest przeliczenie stężenia procentowego na molowe (i odwrotnie) pod warunkiem, że znana jest gęstość roztworu (d_R) i masa molowa substancji rozpuszczonej (M). W tym celu do wzoru na obliczanie stężenia molowego podstawia się:

$$V_R = \frac{m_R}{d_R} \quad \text{ i } \quad n = \frac{m_s}{M} \quad \text{ stąd: } \quad c_M = \frac{m_s d_R}{M m_R}$$

a po podstawieniu m_s ze wzoru na obliczanie c_p , wzór ma postać:

$$c_M = \frac{c_p d_R}{100\% M}$$

gdzie:

d^R – gęstość roztworu (g/dm^3).

Natomiast c_p można obliczyć z zależności:

$$c_p = \frac{c_M \cdot M}{d_R} \cdot 100\%$$

W praktyce często zachodzi także potrzeba sporządzenia roztworu o określonym stężeniu procentowym c_p przez zmieszanie dwóch roztworów o znanych stężeniach c_1 i c_2 (warunek: $c_1 > c_p > c_2$). Z równań matematycznych wynika, że stosunek mas roztworów, które będą mieszane, wynosi:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{c_p - c_2}{c_1 - c_p}$$

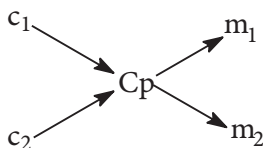
gdzie:

c_1, c_2 – stężenia procentowe roztworów wyjściowych,

c_p – żądane stężenie procentowe,

m_1, m_2 – części wagowe roztworów ($m_1 = C_p - C_2, m_2 = C_1 - C_p$).

Jest to tzw. **reguła mieszania**, którą w praktyce przedstawia się w postaci schematu:



Podobny schemat stosowany jest w przypadku stężeń molowych, przy czym ilości roztworów wyraża się nie w częściach wagowych, ale w jednostkach objętości.

Stężenia roztworów mogą także być wyrażane poprzez:

- ułamek molowy (stosunek liczby moli rozpuszczonej substancji do liczby moli wszystkich składników roztworu),
- ułamek wagowy (stosunek masy rozpuszczonej substancji do masy całego roztworu),
- ułamek objętościowy (stosunek objętości rozpuszczonej substancji do objętości całego roztworu).

Dysocjacja elektrolityczna

Związki chemiczne, w których występują wiązania jonowe lub silnie spolaryzowane wiązania kowalencyjne, po rozpuszczeniu w polarnych rozpuszczalnikach (np. w wodzie) rozpadają się na jony, ulegając reakcji chemicznej, zwanej **dysocjacją elektrolityczną**. Jest to odwracalny proces rozpadu cząsteczek związków chemicznych na kationy i aniony, następujący pod wpływem działania polarnego rozpuszczalnika, np.



Stosunek liczby cząsteczek, które uległy dysocjacji do ogólnej liczby cząsteczek obecnych w układzie, nazywany jest **stopniem dysocjacji**.

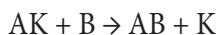
Związki ulegające dysocjacji elektrolitycznej to **elektrolity**. Rozróżnia się elektrolity mocne, których rozpad na jony w wyniku dysocjacji elektrolitycznej jest całkowity (sole, niektóre kwasy i zasady), i elektrolity słabe, które wykazują niewielki stopień dysocjacji (słabe kwasy i zasady).

2.3. Typy reakcji chemicznych w chemii nieorganicznej

Cząsteczki powstają i rozpadają się w wyniku tworzenia i zrywania wiązań chemicznych między atomami. Proces powstawania nowych substancji chemicznych na skutek zerwania lub powstawania wiązań chemicznych nazywany jest **reakcją chemiczną** lub przemianą chemiczną. Substancje uczestniczące w reakcji chemicznej (**substraty**) ulegają przemianie w **produkty** (substancje otrzymane w wyniku reakcji chemicznej). **Reagenty** to łączna nazwa substratów i produktów reakcji chemicznej.

Reakcja prosta to pojedynczy akt zerwania lub powstania jednego wiązania chemicznego. W przyrodzie bardzo rzadko obserwuje się jednak reakcje proste, np. rozpad cząsteczek chloru ($\text{Cl}-\text{Cl}$) pod wpływem światła UV. Olbrzymia większość reakcji to reakcje złożone, w których dochodzi jednocześnie do rozpadu jednych wiązań i powstawania drugih. Każdą reakcję złożoną można zapisać jako ciąg reakcji prostych.

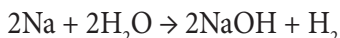
Reakcje chemiczne mogą przebiegać w jednym kierunku do całkowitego wyczerpania się jednego z substratów (są to reakcje nieodwracalne) lub w dwóch kierunkach, tzn. w stronę tworzenia się produktów oraz w stronę ich rozpadu na substraty (są to reakcje odwracalne). Szybkość reakcji można zmienić przy pomocy katalizatora. **Katalizator** to substancja (pierwiastek lub związek chemiczny), która dodana do układu reakcyjnego przyspiesza (katalizuje) reakcję i odtwarza się po każdym elementarnym przekształceniu substratu w produkt, np.:



gdzie: A, B – substraty, K – katalizator.

Przebieg reakcji chemicznej przedstawia się w postaci **równania reakcji chemicznej** za pomocą symboli i wzorów. Substraty umieszcza się po lewej stronie równania, a produkty po prawej stronie. Kierunek reakcji zaznacza się za pomocą strzałki skierowanej od substratów do produktów, a w przypadku reakcji odwracalnej – dwóch strzałek przeciwnie skierowanych.

W równaniach reakcji przed wzorami występują liczby określające proporcje molowe, w jakich reagują substancje (tzw. współczynniki stechiometryczne). Współczynnik 1 jest zawsze pomijany. Równanie takie musi być ściśle zbilansowane – tzn. liczba i rodzaj atomów występujących w substratach musi się zgadzać z liczbą atomów występujących w produktach. Równania te dostarczają ważnych informacji ilościowych dotyczących reakcji i stanowią podstawę obliczeń stechiometrycznych, np.:



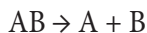
W reakcji przebiegającej w zamkniętym zbiorniku masa reagentów nie ulega zmianie. Wynika to z **prawa zachowania masy**: *Suma mas substratów reakcji chemicznej jest równa sumie mas produktów, czyli w układzie zamkniętym suma mas jest stała.*

Wyróżnia się trzy zasadnicze typy reakcji chemicznych:

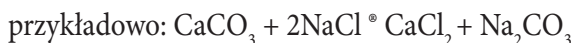
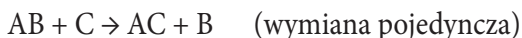
- **synteza** – reakcja chemiczna, w której związek chemiczny powstaje z substancji prostych lub związek bardziej złożony powstaje ze związków prostszych:



- **analiza (rozkład)** – reakcja chemiczna rozpadu związku na substancje proste lub związki o mniejszej masie cząsteczkowej, zachodząca np. pod wpływem temperatury:

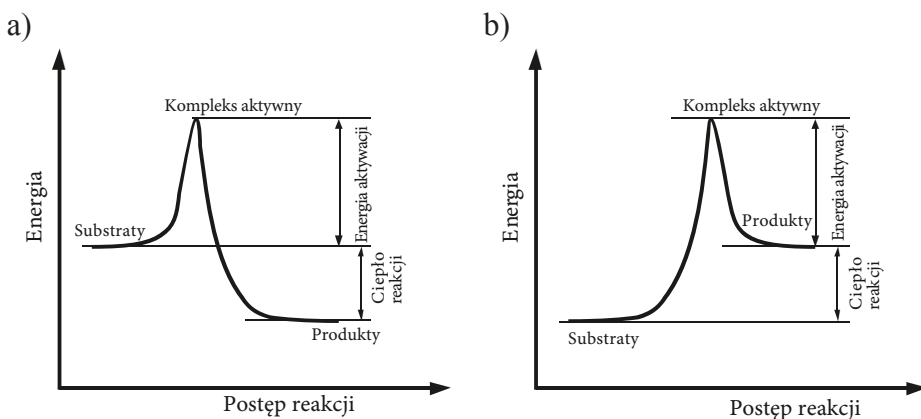


- **wymiana** – reakcja chemiczna, podczas której następuje w cząsteczce zamiana jednych atomów lub jonów na inne:



2.4. Szybkość reakcji chemicznych i efekty energetyczne

Szybkość reakcji chemicznych zależy od tzw. zderzeń efektywnych poszczególnych cząstek substratu, umożliwiających przebieg reakcji chemicznych. Zderzenia takie mogą wystąpić tylko wówczas, gdy cząstki chemiczne obdarzone są dostatecznie wysoką energią, nazywaną **energią aktywacji**. Zgodnie z teorią stanu przejściowego (kompleksu aktywnego) substraty przed przejściem w produkty tworzą kompleks aktywny, niebędący jeszcze produktem, ale jednocześnie będący czymś więcej niż wzbudzonym substratem, w którym nastąpiły już częściowe przegrupowania oraz zmiana energii poszczególnych wiązań. Kompleks aktywny charakteryzuje się wyższą energią wewnętrzną niż suma substratów czy suma produktów. Zatem substraty, zanim osiągną stan produktów, muszą uzyskać energię wewnętrzną odpowiadającą kompleksowi aktywnemu, bez względu na to czy po zakończeniu reakcji energia produktów będzie wyższa (reakcja endotermiczna) czy niższa (reakcja egzotermiczna) od substratów. Ta energetyczna przeszkoda na drodze od substratu do produktu jest najczęściej głównym wyznacznikiem szybkości reakcji, całkowicie ją niekiedy uniemożliwiając.



Zmiany energii wewnętrznej reagentów podczas reakcji chemicznej:
a) egzotermicznej, b) endotermicznej

Miarą szybkości reakcji chemicznej jest ubytek liczby moli substratów i przyrost liczby moli produktów w jednostce czasu oraz w jednostkowej objętości układu reakcyjnego. Na szybkość reakcji wpływają przede wszystkim następujące czynniki:

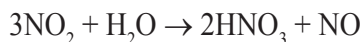
- stężenie reagentów – ze wzrostem stężenia rośnie całkowita ilość zderzeń efektywnych, a tym samym wzrasta szybkość reakcji,
- temperatura – wzrost temperatury powoduje na ogół wzrost szybkości reakcji (zgodnie z **regułą van't Hoffa**: wzrost temperatury o 10 stopni prowadzi do dwu- lub czterokrotnego wzrostu szybkości reakcji),

- obecność katalizatora – katalizator obniża energię aktywacji, przyspieszając reakcję chemiczną.

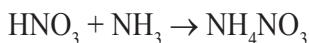
Duży wpływ na szybkość reakcji ma również stan skupienia reagentów, dlatego reakcje w układach jednorodnych (ciecz–ciecz, gaz–gaz) przebiegają szybciej niż w układach niejednorodnych. W układach niejednorodnych reakcje przebiegają na granicy faz, dlatego w tym wypadku dużą rolę odgrywa proces dyfuzji substratów do strefy reakcyjnej, na który ma wpływ stopień rozdrobnienia reagentów. Im większe rozdrobnienie substancji reagujących, tym większa szybkość przemiany chemicznej.

Reakcja egzotermiczna to reakcja chemiczna, która ma dodatni bilans wymiany ciepła z otoczeniem, tj. taka, podczas której wydzielą się ciepło. Przykładowo:

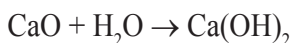
- otrzymywanie kwasu azotowego(V):



- otrzymywanie saletry amonowej:

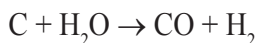


- gaszenie wapna:

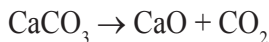


Reakcja endotermiczna to reakcja chemiczna, która ma ujemny bilans wymiany ciepła z otoczeniem, tj. taka, która pochłania ciepło z otoczenia. Przykładowo:

- otrzymywanie gazu syntezowego:



- prażenie wapienia i otrzymywanie wapna palonego:



- proces kalcynacji:



2.5. Reakcje odwracalne i nieodwracalne

Reakcja nieodwracalna to taka przemiana, w której powstające produkty, uzyskane z wydajnością bliską 100%, nie reagują ze sobą. Praktycznie przyjmuje się, że reakcjami nieodwracalnymi są takie, podczas których powstaje produkt

opuszczający środowisko reakcyjne lub produkt słabo zdysocjowany. Można zatem przyjąć, że reakcjami nieodwracalnymi są przemiany, w których:

- powstaje nierozpuszczalny produkt (wytrącony osad),
- wydziela się produkt gazowy,
- powstaje słabo zdysocjowany produkt, np. woda w reakcji zobojętniania.

Reakcja odwracalna to taka przemiana, w której między substratami a produktami ustala się stan równowagi ilościowej w danych warunkach. Zarówno reakcja substrat–produkt jak i produkt–substrat przebiega samorzutnie:



Stała równowagi odwracalnej reakcji chemicznej ma postać:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Symbole zapisane w nawiasach kwadratowych (A, B, C, D) oznaczają, według przyjętych zasad, stężenia molowe odpowiednich reagentów, a wykładniki (a, b, c, d) – odpowiednie współczynniki stechiometryczne (liczba moli). Przedstawiony wzór, opisujący stałą równowagi chemicznej, stanowi **prawo działania mas**.

Przykładem nieorganicznej reakcji odwracalnej jest reakcja chlorku żelaza(III) z rodankiem potasu, czyli siarkocyjanianem potasu (KNCS), która przebiega zgodnie z równaniem:



W takim przypadku stała równowagi reakcji będzie wyrażona następującym wzorem:

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})_3][\text{KCl}]^3}{[\text{FeCl}_3][\text{KNCS}]^3}$$

Kolejnym przykładem reakcji odwracalnej, wykorzystywanej na skalę przemysłową, jest synteza amoniaku:



Stałą równowagi tej reakcji można opisać równaniem:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$$

Dla przyspieszenia tej reakcji stosuje się katalizatory, tj. osm, platynę, nikiel, żelazo. Największe zastosowanie jako katalizator znajduje jednak żelazo z domieszkami innych metali. Zwiększenie ciśnienia poprawia wydajność reakcji, natomiast wyższa temperatura obniża ją, zwiększając przy tym szybkość reakcji.

2.6. Reakcje red-ox i elektrochemia

Redukcja to proces, w trakcie którego atom lub grupa atomów przechodzi z wyższego stopnia utlenienia na niższy. Natomiast **utlenianie (oksydacja)** to proces, w którym atom przechodzi z niższego stopnia utlenienia na wyższy.

Stopniem utlenienia pierwiastka, wchodzącego w skład określonej substancji, nazywa się liczbę dodatnich lub ujemnych ładunków elementarnych, jakie można przypisać atomom tego pierwiastka, gdyby cząsteczki tej substancji miały budowę jonową. Inaczej można powiedzieć, że stopniem utlenienia jest liczba elektronów związanych z atomem danego pierwiastka w związku chemicznym, które stanowią nadmiar albo niedomiar elektronów w stosunku do liczby atomowej tego pierwiastka. Nadmiar elektronów nazywa się ujemnym stopniem utlenienia, natomiast niedomiar elektronów – dodatnim stopniem utlenienia.

Utlenianie polega na oddawaniu elektronów przez atomy lub grupy atomów. Odebranie elektronów możliwe jest tylko, gdy w układzie oprócz atomów, cząsteczek lub jonów oddających elektrony obecne są także atomy, cząsteczki lub jony zdolne do równoczesnego pobrania elektronów. Dlatego proces utleniania przebiega zawsze równolegle z procesem redukcji i odwrotnie: redukcji towarzyszy utlenienie. Łącznie taki proces nazywa się **reakcją red-ox** (redukcja+oksydacja). Podczas reakcji red-ox następuje wymiana elektronów pomiędzy substancją utleniającą a substancją redukującą.

Zapis reakcji red-ox wymaga znajomości zasad bilansu elektronowego, które ułatwiają ustalenie współczynników stechiometrycznych. Umiejętność ta wymaga znajomości kilku podstawowych reguł:

- suma stopni utlenienia wszystkich atomów, wchodzących w skład cząsteczki obojętnej, wynosi zero, natomiast wchodzących w skład jonu równa się wartości ładunku jonu,
- pierwiastkom w stanie wolnym przypisuje się stopień utlenienia 0,
- fluor we wszystkich swych połączeniach występuje na stopniu utlenienia I,
- tlen w swych połączeniach występuje na stopniu utlenienia II (wyjątek stanowią np. BaO_2 – stopień utlenienia I, OF_2 – stopień utlenienia II),
- wodór przyjmuje w swych związkach stopień utlenienia I (wyjątek stanowią tlenki litowców i berylowców, w których jego stopień utlenienia równy jest I),
- stopień utlenienia litowców wynosi I, a berylowców II.

Stopień utlenienia podaje się cyframi rzymskimi np. siarka(VI) lub S(VI), ołów(IV) lub Pb(IV) itp. Czasami stosuje się także oznaczenie stopni utlenienia

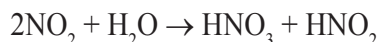
jako liczbę arabską ze znakiem „+” albo „-”, umieszczoną za nazwą lub symbolem pierwiastka, np. żelazo(+3) lub Fe(+3).

Zgodnie z elektronową interpretacją procesów utleniania-redukcji, **utleniaczami** są atomy, jony lub cząsteczki posiadające zdolność przyjmowania elektronów, tzn. odbierania ich od innych atomów lub grup atomów, powodując w ten sposób ich utlenienie. Utleniacze zatem, utleniając inne substancje, same ulegają redukcji. **Reduktorami** są natomiast atomy, jony lub cząsteczki posiadające zdolność oddawania elektronów innym atomom, jonom lub cząsteczkom, powodując redukcję tych substancji. Reduktory w procesie redukcji same ulegają utlenieniu.

Wykaz wybranych utleniaczy oraz reduktorów

Utleniacze		Reduktory	
Nazwa	Wzór chemiczny	Nazwa	Wzór chemiczny
Fluor	F ₂	Sód	Na
Chlor	Cl ₂	Potas	K
Brom	Br ₂	Wodór	H ₂
Tlen	O ₂	Węgiel	C
Nadmanganian(VII) potasu	KMnO ₄	Chlorek cyny(II)	SnCl ₂
Dichromian potasu	K ₂ Cr ₂ O ₇	Chlorek żelaza(II)	FeCl ₂
Nadtlenek wodoru	H ₂ O ₂	Kwas siarkowy(IV)	H ₂ SO ₃
Azotan(V) potasu	KNO ₃	Azotan(III)sodu	NaNO ₂
Kwas azotowy(V)	HNO ₃	Tlenek węgla(II)	CO

Do reakcji utleniania-redukcji zalicza się także tzw. **reakcje dysproporcjonowania**, czyli reakcje wewnętrznego utleniania-redukcji. W reakcjach tych atomy (cząsteczki) danego pierwiastka lub cząsteczki danego związku ulegają jednocześnie utlenieniu i redukcji, np.:



Przebieg reakcji red-ox, a tym samym liczba przenoszonych elektronów, mających wpływ na zmiany stopnia utlenienia, jest uzależniony od odczynu środowiska reakcyjnego.

Wpływ odczynu środowiska reakcyjnego na zmiany stopnia utlenienia KMnO₄

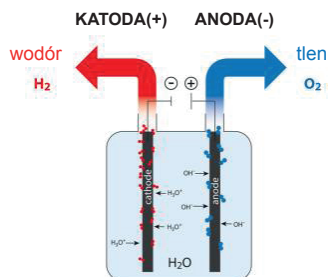
Odczyn środowiska reakcyjnego	Zmiany stopnia utlenienia utleniacza	Występujące jony	Obserwowane zmiany barwy
Kwaśny (obecność jonów H ⁺)	Mn ^{VII} → Mn ^{II}	MnO ₄ ⁻ → Mn ²⁺	z fioletowej na białoróżową lub bezbarwną
Zasadowy (obecność jonów OH ⁻)	Mn ^{VII} → Mn ^{VI}	MnO ₄ ⁻ → MnO ₄ ²⁻	z fioletowej na zieloną
Obojętny	Mn ^{VII} → Mn ^{IV}	MnO ₄ ⁻ → MnO ₂ ↓	z fioletowej na brudną (wytrąca się osad MnO ₂)

Wpływ odczynu środowiska reakcyjnego na zmiany stopnia utlenienia $K_2Cr_2O_7$

Odczyn środowiska reakcyjnego	Zmiany stopnia utlenienia utleniacza	Występujące jony	Obserwowane zmiany barwy
Kwaśny (obecność jonów H^+)	$Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$	$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$	z pomarańczowej na zieloną
Zasadowy (obecność jonów OH^-)	$Cr^{VI} \rightarrow Cr^{III}$	$CrO_4^{2-} \rightarrow CrO_2^-$	z żółtej na zieloną lub fioletową

Elektrochemia

Elektrochemia zajmuje się m.in. badaniem procesów chemicznych, towarzyszących przepływowi prądu elektrycznego przez elektrolity, którymi są stopy i roztwory związków chemicznych zdolnych do dysocjacji elektrolitycznej. **Elektrolit** to substancja, która po stopieniu lub rozpuszczeniu (zwykle w wodzie; rozpuszczalnikami mogą być też np. ciekły amoniak, ciekły ditlenek siarki) ulega dysocjacji elektrolitycznej, a powstały roztwór może przewodzić prąd elektryczny. Elektrolitami są zazwyczaj roztwory związków jonowych, np. chlorku sodu ($NaCl$). Jednym z procesów elektrochemicznych jest **elektroliza**, która polega na przemianach red-ox jonów obecnych w roztworze, pod wpływem zewnętrznego napięcia elektrycznego. Proces ten przebiega w elektrolizerze, którego głównymi elementami konstrukcyjnymi są elektrody, przez które przepływa prąd elektryczny. **Elektroda**, na której zachodzi proces utleniania to **anoda**, a proces redukcji – to **katoda**.



Elektroliza wody (rozkład wody na pierwiastki)

Elektrody w elektrolizerze wykonane są zazwyczaj z platyny lub z materiałów węglowych. W przypadku elektrolizy roztworów, w których występuje kilka różnych jonów metali, wydzielane są one na katodzie w kolejności zależnej od tzw. **potencjału elektrodowego**. Potencjał elektrodowy danego metalu wyznacza się w odniesieniu do tzw. **normalnej elektrody wodorowej** (NEW), której potencjał, w ściśle określonych warunkach, przyjmuje się jako równy 0 V. NEW jest to układ składający się z blaszki platynowej pokrytej czernią platynową (platyna o bardzo dużym rozdrobnieniu), opłukiwanej strumieniem wodoru pod ciśnieniem 1013 hPa i zanurzonej w roztworze zawierającym jony wodorowe o stężeniu 1 mol/dm^3 .

Wyznaczone wartości normalnego potencjału elektrodowego metali są podstawą do ich usystematyzowania w postaci tzw. **szeregu elektrochemicznego metali**.

Szereg elektrochemiczny metali

Nazwa pierwiastka	Symbol pierwiastka	Normalne potencjały elektrodowe [V]	Reakcja przebiegająca na elektrodzie
Lit	Li	-3,00	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}$
Rubid	Rb	-2,97	$\text{Rb} \rightarrow \text{Rb}^+ + \text{e}$
Potas	K	-2,92	$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}$
Rad	Ra	-2,92	$\text{Ra} \rightarrow \text{Ra}^{2+} + 2\text{e}$
Bar	Ba	-2,90	$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}$
Stront	Sr	-2,89	$\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{e}$
Wapń	Ca	-2,84	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}$
Sód	Na	-2,71	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}$
Lantan	La	-2,52	$\text{La} \rightarrow \text{La}^{3+} + 3\text{e}$
Magnez	Mg	-2,38	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$
Itr	Y	-2,37	$\text{Y} \rightarrow \text{Y}^{3+} + 3\text{e}$
Beryl	Be	-1,70	$\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{2+} + 2\text{e}$
Glin	Al	-1,66	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$
Niob	Nb	-1,10	$\text{Nb} \rightarrow \text{Nb}^{3+} + 3\text{e}$
Mangan	Mn	-1,05	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}$
Cynk	Zn	-0,76	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$
Chrom	Cr	-0,71	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$
Gal	Ga	-0,56	$\text{Ga} \rightarrow \text{Ga}^{3+} + 3\text{e}$
Żelazo	Fe	-0,44	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$
Kadm	Cd	-0,40	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$
Tal	Tl	-0,33	$\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+ + \text{e}$
Ind	In	-0,33	$\text{In} \rightarrow \text{In}^{3+} + 3\text{e}$
Kobalt	Co	-0,28	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$
Nikiel	Ni	-0,24	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$
Molibden	Mo	-0,20	$\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}$
Cyna	Sn	-0,14	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}$
Ołów	Pb	-0,13	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$
Wodór	H	0,00	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
Antymon	Sb	+0,20	$\text{Sb} \rightarrow \text{Sb}^{3+} + 3\text{e}$
Bizmut	Bi	+0,23	$\text{Bi} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{e}$
Miedź	Cu	+0,37	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$
Ruten	Ru	+0,45	$\text{Ru} \rightarrow \text{Ru}^{2+} + 2\text{e}$
Srebro	Ag	+0,80	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$
Osm	Os	+0,85	$\text{Os} \rightarrow \text{Os}^{2+} + 2\text{e}$
Rtęć	Hg	+0,85	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}$
Pallad	Pd	+0,85	$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}$
Iryd	Ir	+1,15	$\text{Ir} \rightarrow \text{Ir}^{3+} + 3\text{e}$
Platyna	Pt	+1,20	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}$
Złoto	Au	+1,42	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}$

Wartości liczbowe normalnych potencjałów elektrodowych, oprócz przewidywania kolejności wydzielania się metali na katodzie elektrolizera, mogą służyć również do wielu innych zastosowań praktycznych, w szczególności do: przewidywania kierunku reakcji red-ox, ustalania znaków elektrod ogniwa galwanicznego, dobierania materiału galwanicznych powłok ochronnych, dobierania materiału prętów protektorowych stosowanych do ochrony konstrukcji stalowych przed korozją czy wyznaczania siły elektromotorycznej ogniwa.

2.7. Przykłady reakcji unieszkodliwiania i dekontaminacji substancji chemicznych

Dekontaminacja jest procesem polegającym na usuwaniu i dezaktywacji substancji potencjalnie szkodliwych, które mogą zagrażać życiu lub zdrowiu organizmu żywego poprzez kontakt bezpośredni lub używane sprzęty. W określonych sytuacjach poddawani jej są ludzie, zwierzęta, odzież, pomieszczenia i infrastruktura (np. ciągi komunikacyjne, zbiorniki wodne). Służby ratownicze zwykle przeprowadzają ją w specjalistycznych namiotach, kontenerach lub na tymczasowych stanowiskach dekontaminacyjnych lub w skażonych obiektach technicznych, z wykorzystaniem specjalistycznych urządzeń. Sposób prowadzenia dekontaminacji oraz logistykę działań opisują szczegółowo procedury służb ratownictwa chemicznego i ekologicznego.

Dekontaminacja polega na:

- zabijaniu i usuwaniu drobnoustrojów (dezynfekcja; sterylizacja narzędzi, materiałów opatrunkowych i ubrań; oczyszczanie powierzchni i pomieszczeń),
- usuwaniu i neutralizacji materiałów toksycznych, tj. chemikalia, odpady radioaktywne lub materiały napromieniowane,
- usuwaniu toksycznych substancji ze skóry, oczu, przewodu pokarmowego.

Środki dekontaminacyjne usuwają groźne drobnoustroje (bakterie, wirusy, grzyby) i neutralizują niebezpieczne środki chemiczne. W praktyce wyróżnia się trzy typy dekontaminacji:

- **dekontaminacja chemiczna** (usunięcie >90% środków chemicznych z większości powierzchni),
- **dekontaminacja biologiczna** (zabicie bakterii wegetatywnych, grzybów i wirusów),
- **dekontaminacja radiologiczna** (usunięcie pyłu radioaktywnego z powierzchni).

Podczas dekontaminacji biologicznej stosuje się chemiczne (nadtlenek wodoru, nadmanganian potasu, jodyna, spirytus etylowy, spirytus salicylowy, ozon) i/lub fizyczne (para wodna, promieniowanie UV, ultradźwięki) środki dezynfekujące.

Chemiczne metody dekontaminacji to przede wszystkim:

- neutralizacja – unieszkodliwianie roztworów alkalicznych i kwaśnych poprzez reakcje zobojętniania, które prowadzą do powstania roztworów obojętnych,
- strącanie – usuwanie jonów metali ciężkich, wodorotlenków, węglanów, soli zasadowych z roztworów wodnych,
- reakcje red-ox – usuwanie lub odzysk związków organicznych i nieorganicznych z wykorzystaniem utleniaczy i reduktorów (substancje organiczne poddaje się najczęściej utlenianiu, a nieorganiczne – redukcji),
- elektroliza – redukowanie substancji rozpuszczonej poprzez przyłączanie elektronów z elektrody dodatniej i utlenianie innej substancji poprzez oddanie elektronów do elektrody ujemnej (w taki sposób odzyskuje się miedź, ołów, kadm, cynk, złoto i srebro),
- hydroliza – rozkład substancji pod wpływem wody (zachodzi jedynie w przypadku soli: słabych kwasów i słabych zasad, słabych kwasów i mocnych zasad lub mocnych kwasów i słabych zasad),
- ekstrakcja chemiczna i wymywanie – wymywanie specjalnie dobranym rozpuszczalnikiem (ekstrahentem) rozdzielanych składników z mieszaniny stałej lub ciekłej, dzięki procesowi dyfuzji.

W praktyce służb ratownictwa chemicznego i ekologicznego najczęściej podczas dekontaminacji stosuje się: neutralizację, strącanie i reakcje red-ox.

Neutralizacja

Najpopularniejszą metodą dekontaminacji jest zmywanie zanieczyszczeń za pomocą wody lub wody ze środkiem powierzchniowo czynnym (np. mydłem). Zastosowanie środka powierzchniowo czynnego ułatwia rozpraszanie zanieczyszczenia chemicznego w wodzie poprzez zmniejszenie napięcia powierzchniowego na granicy faz woda-zanieczyszczenie. W niektórych przypadkach możliwe jest wykorzystanie podczas dekontaminacji innych roztworów, które pozwalają jednocześnie na neutralizację zanieczyszczeń chemicznych.

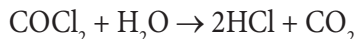
Jako neutralizatory mogą być stosowane roztwory kwaśne lub zasadowe, które podczas reakcji z substancją niebezpieczną prowadzą do powstawania produktu o odczynie obojętnym.

Przykładowo jako neutralizatory stosuje się:

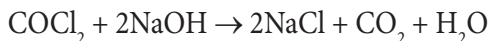
- neutralizatory kwasów:
 - tlenek wapnia CaO ,
 - wodorotlenek wapnia Ca(OH)_2 ,
 - węglan wapnia CaCO_3 ,
 - wodorotlenek sodu NaOH ,
 - wodorowęglan sodu NaHCO_3 ,
 - węglan sodu Na_2CO_3 ;

- neutralizatory zasad:
 - kwas borowy H_3BO_3 ,
 - kwas cytrynowy $\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3$,
 - rozcieńczony kwas solny HCl ,
 - rozcieńczony kwas octowy CH_3COOH ;
- neutralizatory halogenów:
 - wodorotlenek sodu NaOH ,
 - węglan sodu Na_2CO_3 .

Wykorzystanie chemikaliów podczas dekontaminacji jest dopuszczalne wyłącznie w sytuacji, gdy znana jest budowa chemiczna usuwanych zanieczyszczeń. Podczas reakcji chemicznych, przebiegających podczas dekontaminacji, mogą wydzielać się duże ilości ciepła oraz gazy. W związku z tym należy zachować szczególną ostrożność, zwłaszcza w obecności ludzi i/lub zwierząt. Wybór środka dekontaminacyjnego powinien być dokonany z pełną świadomością skutków przebiegu reakcji chemicznych. Nawet woda, która jest najczęściej wykorzystywana podczas dekontaminacji, wchodzi w reakcje chemiczne, których produkty mogą wymagać zachowania szczególnej ostrożności. Takim przykładem jest reakcja substancji bojowej – fosgenu (dichloru kwasu węglowego COCl_2) z wodą, w wyniku której powstaje chlorowódz, a po rozpuszczeniu w wodzie – kwas solny:



Dlatego też w przypadku usuwania zanieczyszczeń zawierających fosgen rekomenduje się stosowanie roztworów zasadowych, które skutecznie neutralizują tego typu środek bojowy, a przebiegające reakcje prowadzą do powstania bezpiecznych produktów, tj. ditlenku węgla, wody oraz chlorku sodu:



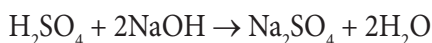
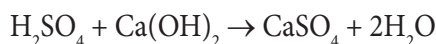
Woda jest także czynnikiem, który wchodzi w reakcję z metalami alkalicznymi, tj. sód, potas, wapń, magnez (z 1 i 2 grupy układu okresowego). W wyniku egzotermicznej reakcji powstaje wodór, który na skutek wydzielającego się ciepła może ulegać zapaleniu:



Tym samym podczas prowadzenia działań dekontaminacyjnych, np. na składowiskach substancji chemicznych zawierających metale, konieczne jest rozpoznanie ich rodzaju oraz ocena potencjalnej możliwości zajścia reakcji z wodą.

W przypadku neutralizacji kwasów stosuje się różnego typu substancje zasadowe w postaci stałej, zawiesin lub roztworów. Preparatami zasadowymi, stosowanymi do neutralizacji kwasów, są w szczególności: soda kalcynowana (Na_2CO_3), soda

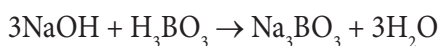
kaustyczna (NaOH), soda oczyszczona (NaHCO₃), wapno palone (CaO), wapno gaszone (Ca(OH)₂). Poniżej przedstawiono przykładowe reakcje chemiczne (są to reakcje wymiany podwójnej, podczas których powstaje sól i woda), przebiegające podczas dekontaminacji kwasu siarkowego (H₂SO₄) za pomocą substancji o odczynnie zasadowym:



Reakcje neutralizacji są w większości przemianami egzotermicznymi, a więc towarzyszy im wydzielanie ciepła. W związku z tym istnieje ryzyko wystąpienia wrzenia wody, a w konsekwencji rozprysku neutralizowanego kwasu. Intensywność wydzielania ciepła podczas neutralizacji kwasów jest uzależniona od rodzaju zastosowanej substancji zasadowej i układu się w następującym szeregu:



Natomiast w przypadku konieczności neutralizacji zasad stosuje się roztwory kwasów, a w szczególności: kwasu borowego, kwasu cytrynowego, ewentualnie rozcieńczone roztwory kwasu octowego lub kwasu solnego. Reakcja opisująca neutralizację zasady sodowej (wodorotlenku sodu) za pomocą kwasu borowego (H₃BO₃) to typowa reakcja wymiany podwójnej:



Reakcje neutralizacji są stosowane również podczas dekontaminacji halogenów (fluorowców) rozpuszczonych w wodzie. Halogeny w większości wykazują dużą reaktywność oraz właściwości kwasowe. W związku z tym ich neutralizacja wymaga zastosowania neutralizatorów zasadowych:



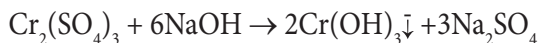
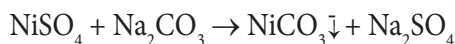
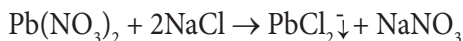
W wyniku reakcji chloru, np. rozpuszczonego w wodzie, z wodorotlenkiem sodu powstaje chlorek sodu, podchloryn sodu (NaClO) o właściwościach bakteriobójczych oraz woda.

Strącanie

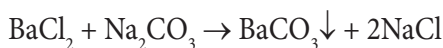
Inną grupą przemian chemicznych, które mogą być wykorzystywane podczas unieszkodliwiania i dekontaminacji zanieczyszczeń chemicznych, są reakcje strącaniowe. **Reakcje strącaniowe** przebiegają pomiędzy niektórymi jonami (kationami i anionami), w wyniku czego powstaje trudno rozpuszczalny lub nierozpuszczalny produkt (zwykle są to wodorotlenki i sole). Zachodzi wówczas reakcja wytrącania

osadu oraz wymiany podwójnej. W wyniku tych procesów otrzymany produkt można oddzielić od reszty roztworu.

Stosuje się je głównie do usuwania jonów metali ciężkich, ale również wodorotlenków, węglanów czy soli zasadowych z roztworów wodnych, co pozwala na ich łatwiejsze zbieranie i przeciwdziałanie rozprzestrzenianiu się ciekłych substancji zawierających często toksyczne zanieczyszczenia. Przykładowo chemikaliami zawierającymi metale ciężkie mogą być: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – azotan ołowiu występujący np. w odpadach z produkcji barwników, NiSO_4 – siarczan niklu występujący m.in. w kąpielach galwanicznych, czy też $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – siarczan chromu(III) występujący w odpadach z procesów garbowania skór. Odpady takie mogą znaleźć się na różnego typu składowiskach, w tym nielegalnych, na których może być potrzeba realizacji działań ratowniczych. Strącenie nierozpuszczalnych związków chemicznych może w takim przypadku być skuteczną metodą ograniczenia przenikania metali ciężkich (chrom, ołów, nikiel) do środowiska naturalnego, w tym do wód i gleby. Przeprowadzenie reakcji strąceniowych wymaga zastosowania typowych, nietoksycznych reagentów dostępnych dla służb ratownictwa chemicznego, tj. chlorek sodu, węglan sodu, wodorotlenek sodu. Reakcje te przebiegają z wytrąceniem nierozpuszczalnych związków chemicznych (osadów), tj.: PbCl_2 , NiCO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



Na podstawie tablicy rozpuszczalności możliwy jest dobór anionu, który z kationem metalu wytrąci osad, tj. substancję nierozpuszczalną (N) lub trudno rozpuszczalną (T). Przykładowo, mając w roztworze zidentyfikowane jony baru Ba^{2+} (występujące np. w wodnym roztworze chlorku baru BaCl_2), należy sprawdzić w tabeli, jaki anion powoduje powstanie związku nierozpuszczalnego. Takimi anionami są np.: SO_3^{2-} występujące w siarczanach(IV), SO_4^{2-} występujące w siarczanach(VI), a także CO_3^{2-} występujące w węglanach. Substancją łatwo dostępną dla służb ratownictwa chemicznego może być węglan sodu, który dodany do roztworu zawierającego jony baru spowoduje przebieg reakcji:



Analiza tablicy rozpuszczalności pozwala na zidentyfikowanie jonów metali, które mogą być wytrącone za pomocą typowych chemikaliów, dostępnych w specjalistycznych wozach ratownictwa chemicznego. Na przykład za pomocą roztworu

NaOH można strącić jony metali: Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Natomiast za pomocą Na_2CO_3 można strącić jony metali: Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} .

O rozpuszczalności danego związku można dowiedzieć się z **tablicy rozpuszczalności**.

Tablica rozpuszczalności soli i wodorotlenków w wodzie (temp. 25°C)

	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	CrO_4^{2-}	PO_4^{3-}	OH^-
Na^+	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
K^+	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
NH_4^+	R	R	R	R	R	R	R	R	R	-	R	R	R
Cu^{2+}	R	R	-	R	R	N	N	R	-	N	N	N	N
Ag^+	N	N	N	R	R	N	N	T	N	N	N	N	-
Mg^{2+}	R	R	R	R	R	R	R	R	N	N	R	N	N
Ca^{2+}	R	R	R	R	R	T	N	T	N	N	T	N	T
Ba^{2+}	R	R	R	R	R	R	N	N	N	N	N	N	R
Zn^{2+}	R	R	R	R	R	N	T	R	N	N	T	N	N
Al^{3+}	R	R	R	R	R	-	-	R	-	N	N	N	N
Sn^{2+}	R	R	R	R	R	N	-	R	-	N	N	N	N
Pb^{2+}	T	T	N	R	R	N	N	N	N	N	N	N	N
Mn^{2+}	R	R	R	R	R	N	N	R	N	N	N	N	N
Fe^{2+}	R	R	R	R	R	N	N	R	N	N	-	N	N
Fe^{3+}	R	R	-	R	R	N	-	R	-	N	N	N	N

R – substancja rozpuszczalna, T – substancja trudno rozpuszczalna (strąca się w stężonych roztworach), N - substancja nierozpuszczalna, – substancja rozkłada się w wodzie albo nie została otrzymana

(źródło: T. Mizerski, *Tablice chemiczne*, Warszawa 2004)

Reakcje red-ox

Podczas akcji prowadzonych przez służby ratownictwa chemicznego i ekologicznego możliwe jest także zastosowanie czynnika utleniającego (np. podchloryn sodu – NaClO , nadmanganian potasu – KMnO_4 , nadtlenek wodoru – H_2O_2) w celu wywołania reakcji utleniania powodującej konwersję substancji niebezpiecznej w substancję mniej szkodliwą. Stosowanie środków silnie utleniających w niektórych przypadkach może jednak prowadzić do powstawania produktów drażniących, duszących lub negatywnie oddziałujących na środowisko. W związku z tym niezbędna jest znajomość przebiegu reakcji chemicznych, w których zachodzą procesy red-ox, a także zapewnienie ratownikom odpowiedniej ochrony osobistej.

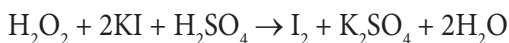
Przykładowo: jeśli roztwór nadmanganianu potasu (KMnO_4) zostanie wykorzystany do unieszkodliwiania chloropochodnych węglowodorów, posiadających przynajmniej dwa atomy chloru przy jednym węglu (np. chloroform, czyli

trichlorometan CHCl_3), to w wyniku utlenienia przy udziale światła powstanie fosgen (dichlorek kwasu węglowego COCl_2), czyli substancja toksyczna o działaniu duszącym:

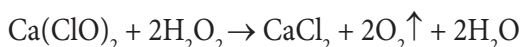


Reduktorem, a więc substancją, która podlega utlenieniu, jest w tym przypadku chloroform, w którym węgiel występuje na stopniu utlenienia II i utlenia się do fosgeny, w którym węgiel jest na stopniu utlenienia IV. Natomiast utleniaczem, czyli substancją, która podlega zredukowaniu, jest w tym przypadku nadmanganian potasu (KMnO_4). Mangan w tym związku jest na stopniu utlenienia VII, a podczas reakcji powstaje ditlenek manganu (brunatny osad), w którym mangan jest na stopniu utlenienia IV. Innymi produktami tej reakcji jest chlorek potasu oraz chlorowódór.

Nadtlenek wodoru (H_2O_2) w reakcjach red-ox może pełnić funkcję zarówno utleniacza, jak i reduktora. Przykładem reakcji red-ox, w której nadtlenek wodoru pełni funkcję utleniacza, jest reakcja z jodkiem potasu w środowisku kwaśnym. Nadtlenek wodoru redukuje się do wody, natomiast jodek potasu (KI) jest reduktorem i utlenia się do jodu:

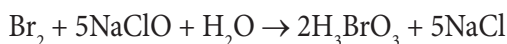


Natomiast przykładem reakcji red-ox, w której nadtlenek wodoru pełni funkcję reduktora i utlenia się do tlenu cząsteczkowego, jest jego reakcja z podchlorynem wapnia $\text{Ca}(\text{ClO})_2$:



Podchloryn wapnia jest substancją silnie utleniającą i może być także wykorzystywany jako substancja bieląca w papierniach lub wytwórniach tekstyliów. W związku z tym stanowi on również odpad z procesu technologicznego, a więc może wystąpić konieczność dekontaminacji tego typu substancji chemicznej podczas akcji ratowniczych. Wykorzystanie nadtlenku wodoru do unieszkodliwiania podchlorynu wapnia prowadzi do powstania chlorku wapnia (CaCl_2), tlenu oraz wody. Reakcja taka nie może być prowadzona w strefie zagrożenia pożarowego ze względu na generowanie tlenu, czyli gazu podtrzymującego palenie.

Podchloryny są również wykorzystywane jako substancje do neutralizacji halogenów, np. bromu, który jest cieczą. Przykładowo reakcja neutralizacji bromu za pomocą podchlorynu sodu jest klasyczną reakcją red-ox:



W tej reakcji brom na stopniu utlenienia 0 jest utleniany do kwasu bromowego(V) (H_3BrO_3), w którym brom znajduje się na stopniu utlenienia V. Natomiast podchloryn, w którym chlor jest na +I stopniu utlenienia, jest redukowany do chlorku sodu z chlorem na -I stopniu utlenienia.

3. Charakterystyka substancji organicznych

3.1. Węglowodory alifatyczne i aromatyczne

Węglowodory to organiczne związki chemiczne, których cząsteczki zbudowane są wyłącznie z atomów węgla i wodoru. Można je podzielić na węglowodory alifatyczne i aromatyczne. Węglowodory alifatyczne dzieli się na:

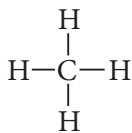
- węglowodory nasycone (alkany), w których występują wyłącznie pojedyncze wiązania chemiczne pomiędzy atomami węgla,
- węglowodory nienasycone, w których występuje wiązanie podwójne lub potrójne pomiędzy atomami węgla.

Węglowodory nasycone

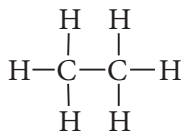
Głównym źródłem alkanów jest ropa naftowa oraz gaz ziemny. Wszystkie alkany mają ogólny wzór sumaryczny:



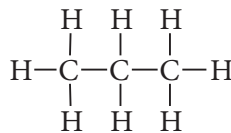
Trzema najprostszymi przedstawicielami tej grupy związków są: metan, etan i propan o podanych poniżej wzorach strukturalnych:



metan



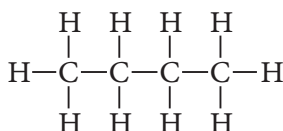
etan



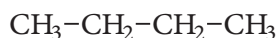
propan

Węglowodory tworzą tzw. szeregi homologiczne. **Szereg homologiczny** to zbiór związków organicznych o zbliżonej strukturze i podobnych właściwościach chemicznych, których cząsteczki różnią się od siebie dowolną liczbą grup $-\text{CH}_2-$. Poszczególne związki z tego zbioru nazywane są homologami.

W przypadku butanu i wyższych węglowodorów możliwe jest występowanie łańcuchów rozgałęzionych. Na przykład znane są dwa związki o wzorze C_4H_{10} . Jeden o łańcuchu prostym:

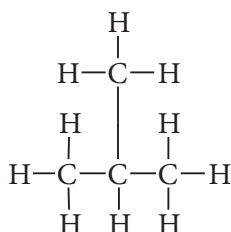


lub inaczej

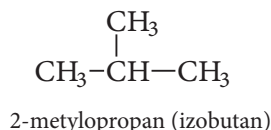


n-butan

drugi o łańcuchu rozgałęzionym:



lub inaczej



Wzory chemiczne oraz temperatury wrzenia i topnienia wybranych n-alkanów

Lp.	Nazwa	Wzór sumaryczny	Wzór półstrukturalny	Temperatura wrzenia, °C	Temperatura topnienia, °C
1	Metan	CH ₄	CH ₄	-162	-183
2	Etan	C ₂ H ₆	CH ₃ -CH ₃	-89	-183
3	Propan	C ₃ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	-42	-188
4	n-Butan	C ₄ H ₁₀	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	-0,5	-138
5	n-Pentan	C ₅ H ₁₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	36	-130
6	n-Heksan	C ₆ H ₁₄	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	69	-95
7	n-Heptan	C ₇ H ₁₆	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	99	-91
8	n-Oktan	C ₈ H ₁₈	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	126	-57
9	n-Nonan	C ₉ H ₂₀	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	151	-54
10	n-Dekan	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	174	-30

Występowanie dwóch cząsteczek butanu o różnej budowie jest przykładem zjawiska zwanego izomerią. **Izomeria** polega na występowaniu związków chemicznych o takim samym wzorze sumarycznym, lecz o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych, wynikających z różnic w budowie. Związki takie nazywa się izomerami. Im więcej atomów węgla zawiera cząsteczka węglowodoru, tym większa jest liczba możliwych izomerów, np. pentan ma trzy, a heksan pięć izomerów.

Systematyczne nazwy alkanów tworzy się, przyjmując za podstawę nazwę najdłuższego fragmentu łańcucha węglowego. Następnie numeruje się atomy węgla tego łańcucha od końca, bliżej którego znajduje się rozgałęzienie. Łańcuchy boczne noszą nazwę reszt lub grup alkilowych i często oznaczane są we wzorach symbolem R. Poniżej przedstawiono przykładowe grupy alkilowe:

CH₃ – metyl

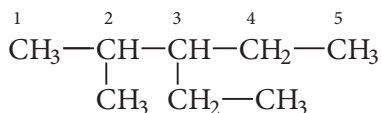
CH₃ – CH₂ – CH₂ – propyl

CH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₂ – butyl

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 \diagup \\
 \text{CH} - \\
 \diagdown \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$
 izopropyl

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 \diagup \\
 \text{CH} - \text{CH}_2 - \\
 \diagdown \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$
 izobutyl

Jeżeli z najdłuższym łańcuchem węglowym połączona jest większa liczba grup alkilowych, to w nazwie należy wymienić każdą z nich w porządku alfabetycznym, np.

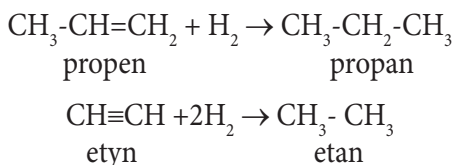


3-etylo-2-metylopentan

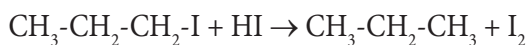
Cztery pierwsze związki w szeregu homologicznym n-alkanów w temperaturze normalnej są gazami, kolejne od pentanu – cieczami, a od oktadekanu ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$) – ciałami stałymi. W miarę wzrostu liczby atomów węgla w cząsteczce wzrastają temperatury wrzenia oraz temperatury topnienia alkanów.

Pierwszy w szeregu homologicznym alkanów – metan – jest bezbarwnym gazem, bez zapachu, pali się niebieskim płomieniem, z tlenem tworzy mieszaniny wybuchowe. Jest on głównym składnikiem gazu ziemnego.

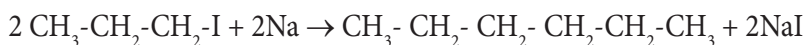
Większość alkanów w stanie czystym otrzymuje się w wyniku destylacji ropy naftowej. Mogą być one także otrzymywane w warunkach laboratoryjnych poprzez uwodornienie odpowiednich węglowodorów nienasyconych w obecności katalizatora:



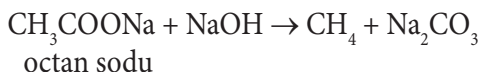
Inną metodą otrzymywania alkanów jest reakcja fluorowcoalkanów z jodowodem:



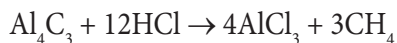
Metoda otrzymywania alkanów w reakcji z metalicznym sodem (tzw. reakcja Wurtza) polega natomiast na przedłużaniu łańcucha węglowego cząsteczki:



W warunkach laboratoryjnych metan otrzymuje się poprzez ogrzewanie soli kwasów karboksylowych z wodorotlenkami metali alkalicznych:

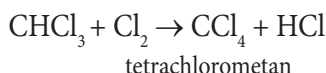
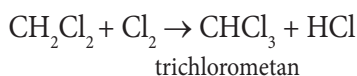
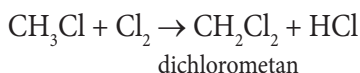
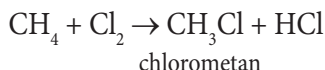


lub w reakcji:



Węglowodory nasycone są na ogół mało reaktywne. Najbardziej charakterystyczną reakcją, jakiej ulegają, jest tzw. reakcja fluorowcowania, która polega na

podstawieniu atomów wodoru fluorowcem (w wyniku tego typu reakcji otrzymuje się mieszaninę wszystkich możliwych izomerów). Reakcja węglowodorów nasyconych z innymi fluorowcami przebiega podobnie, jednak reaktywność fluorowców maleje w szeregu $F > Cl > Br > I$. Przykładem może być reakcja metanu z chlorem:



Reakcja fluorowcowania jest typowym przykładem reakcji substytucji. **Substytucja (podstawienie)** jest reakcją zamiany atomu lub grupy atomów w cząsteczce organicznego związku chemicznego przez inny atom lub grupę atomów.

Drugi rodzaj reakcji, jakim ulegają wszystkie węglowodory nasycone to spalanie, które można podzielić na:

- spalanie całkowite, które prowadzi do powstawania ditlenku węgla i wody,
- półspalanie, które prowadzi do powstawania tlenku węgla(II) i wody,
- spalanie niecałkowite, które prowadzi do powstawania węgla i wody.

Spalanie metanu z ograniczoną ilością powietrza prowadzi do powstawania drobno sproszkowanego węgla (sadzy):



Procesy zachodzące podczas ogrzewania węglowodorów nasyconych w wysokich temperaturach ($400 \div 700^\circ C$) i pod wysokim ciśnieniem, które prowadzą do otrzymania niższych węglowodorów, noszą nazwę krakingu termicznego.

Węglowodory nasycone mają liczne zastosowania przemysłowe. Alkany gazowe i ciekłe stosowane są jako źródła energii (gaz ziemny, benzyna, nafta, olej napędowy, olej opałowy), natomiast stałe alkany głównie jako środki kosmetyczne (wazelina, parafina) i uszczelniające (asfalt).

Węglowodory nienasycone

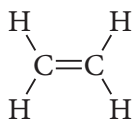
W cząsteczkach nienasyconych węglowodorów alifatycznych oprócz wiązań pojedynczych pomiędzy atomami węgla mogą występować wiązania podwójne lub potrójne. Te węglowodory, które mają wiązanie podwójne $C=C$, nazywane są

alkenami (olefinami), natomiast te, które zawierają wiązanie potrójne C $\equiv$ C, nazywane są alkinami.

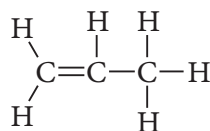
Alkeny, zawierające w cząsteczce jedno wiązanie podwójne, mają ogólny wzór sumaryczny:



Najprostszymi przedstawicielami tej grupy związków są eten i propen o podanych poniżej wzorach strukturalnych:



eten

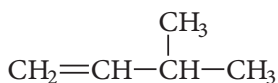
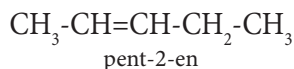
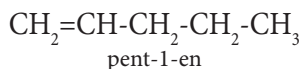


propen

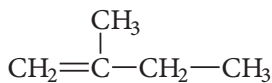
Nazwy systematyczne alkenów wywodzi się z nazw odpowiednich alkanów poprzez zamianę końcówki *-an* na *-en*. Przed końcówką umieszcza się liczbę porządkową, wskazującą, przy którym atomie węgla występuje wiązanie podwójne. Podstawowymi przedstawicielami szeregu homologicznego alkenów (w nawiasach podano najczęściej stosowane nazwy zwyczajowe) są:

- eten (etylen) C₂H₄,
- propen (propylen) C₃H₆,
- but-1-en (butylen) C₄H₈,
- pent-1-en C₅H₁₀,
- heks-1-en C₆H₁₂,
- hept-1-en C₇H₁₄,
- okt-1-en C₈H₁₆,
- non-1-en C₉H₁₈,
- dek-1-en C₁₀H₂₀.

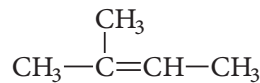
Izomeria alkenów spowodowana jest nie tylko możliwością różnej budowy łańcucha węglowego, ale również różnym usytuowaniem wiązania podwójnego. Położenie wiązań podwójnych określa się, dodając przed nazwą numer pierwszego atomu węgla, tworzącego to wiązanie. W przypadku pentenu istnieją dwa izomery o łańcuchu prostym i trzy o łańcuchu rozgałęzionym:



3-metylobut-1-en



2-metylobut-1-en

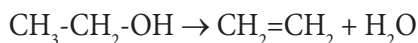


2-metylobut-2-en

Alkeny, podobnie jak alkany, tworzą szereg homologiczny, w którym właściwości fizyczne zmieniają się w sposób dosyć regularny wraz ze wzrostem łańcucha węglowego. Temperatury wrzenia i topnienia alkenów, zawierających jedno wiązanie podwójne, są zbliżone do analogicznych wielkości, charakterystycznych dla alkanów o tej samej długości łańcucha węglowego. Trzy najlżejsze alkeny są gazami, kolejne cieczeniami, a powyżej dekeny – ciałami stałymi. Alkeny nie rozpuszczają się w wodzie i są palne.

Alkeny występują w niektórych ropach naftowych. Na skalę przemysłową alkeny uzyskuje się np. poprzez termiczny kraking alkanów. W większości przypadków alkeny na skalę laboratoryjną otrzymuje się w wyniku **reakcji eliminacji (odszczepienia)**, która polega na usunięciu podstawników z cząsteczki związku organicznego.

Eten można uzyskać poprzez wyeliminowanie cząsteczki wody z alkoholu etylowego w wysokiej temperaturze:

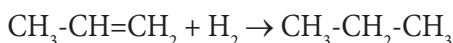


lub poprzez eliminację fluorowcowodoru z fluorowcoalkanów w obecności KOH rozpuszczonego w alkoholu:

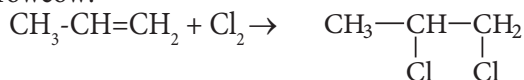


Najbardziej charakterystycznymi reakcjami chemicznymi węglowodorów nienasyconych są **reakcje addycji (przyłączania)**, które polegają na przyłączeniu cząsteczki (np. fluorowca) do wiązania wielokrotnego pomiędzy atomami węgla. W wyniku reakcji addycji następuje zerwanie tego wiązania. Przykładem takiej reakcji jest:

– addycja wodoru:



– addycja fluorowców:

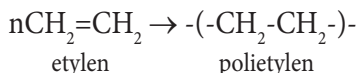


– addycja fluorowcowodorów:



Woda bromowa (nasycony, wodny roztwór bromu o barwie brunatnej) stosowana jest w chemii organicznej do wykrywania wiązań wielokrotnych pomiędzy atomami węgla. Brom przyłącza się do wiązania wielokrotnego i następuje odbarwienie wody bromowej.

Alkeny wykazują także zdolność polimeryzacji, w wyniku której powstają tworzywa sztuczne, np. etylen podczas ogrzewania w temp. ok. 400°C pod zwiększonym ciśnieniem tworzy długie łańcuchy polietylenu:



Alkiny, zawierające w cząsteczce jedno wiązanie potrójne, mają ogólny wzór sumaryczny:



Systematyczne nazwy alkinów ustala się podobnie jak nazwy alkenów, zamieniając końcówkę *-en* na *-yn* (np. propyn, butyn, pentyn). Poniżej przedstawiono przykładowe wzory alk-1-ynów oraz ich izomerów:

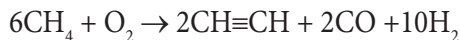
- etyn $\text{CH}\equiv\text{CH}$,
- propyn $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$,
- but-1-yn $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,
- but-2-yn $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$,
- pent-1-yn $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,
- pent-2-yn $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,
- heks-1-yn $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,
- heks-2-yn $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,
- heks-3-yn $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Alkiny, podobnie jak inne węglowodory, tworzą szereg homologiczny, w którym właściwości fizyczne zmieniają się w sposób regularny wraz ze wzrostem łańcucha węglowego. Temperatury wrzenia i topnienia alkinów o nie rozgałęzionym łańcuchu węglowym są zazwyczaj nieco wyższe niż odpowiednich alk-1-enów lub n-alkanów. Trzy najlżejsze alkiny są bezbarwnymi gazami. Wszystkie alkiny są palne i są lżejsze od wody. Nie rozpuszczają się w wodzie, ale są dobrze rozpuszczalne w większości rozpuszczalników organicznych.

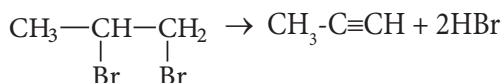
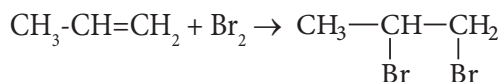
Najprostszym przedstawicielem tej grupy związków jest etyn (acetylen). Na skalę przemysłową otrzymuje się go z węgla wapnia (karbidu):



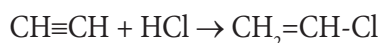
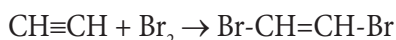
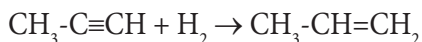
Alternatywną metodą jego otrzymywania jest częściowe utlenianie metanu w wysokiej temperaturze (>1500°C):



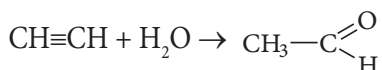
Alkiny można także otrzymywać w reakcji addycji fluorowca do alkenu, a następnie eliminacji dwóch cząsteczek fluorowcowodoru:



Alkiny, podobnie jak alkeny, ulegają reakcji addycji, przyłączając wodór, fluorowce i fluorowcowodory:



Przyłączanie wody (hydratacja) do acetyleny prowadzi do powstawania aldehydu octowego i jest stosowane na skalę przemysłową. Proces ten znany jest jako reakcja Kuczerowa:



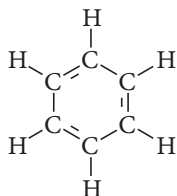
Acetylen jest bezbarwnym, bezwonnym gazem o temp. wrzenia -75°C i temp. topnienia -82°C . Charakterystyczny, ostry zapach acetyleny techniczny pochodzi od zanieczyszczeń, które powstają w procesie jego otrzymywania. Jest łatwopalny i tworzy z powietrzem mieszaninę wybuchową. Zmieszany w odpowiednim stosunku z tlenem służy do uzyskiwania płomienia o temp. ok. 3000°C przy spawaniu metali. Do zastosowań technicznych przechowywany jest pod zwiększonym ciśnieniem w stalowych butlach jako roztwór w acetonie. Acetylen znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym jako surowiec do syntezy, m.in. tworzyw sztucznych.

Węglowodory aromatyczne

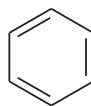
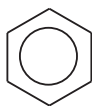
Pomiędzy atomami węgla – oprócz wiązań pojedynczych, podwójnych i potrójnych – istnieje także szczególny typ wiązania, charakterystyczny dla węglowodorów aromatycznych, zawierających w cząsteczce sześciocząłowy pierścień (tzw. pierścień aromatyczny). Szereg prostych przedstawicieli tej grupy związków ma charakterystyczny zapach, stąd pochodzi ich nazwa – węglowodory aromatyczne.

Źródłem tych związków jest smoła węglowa oraz produkty przeróbki ropy naftowej. Są one bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie. Lotne węglowodory aromatyczne są łatwopalne i płoną jasnym, kopącym płomieniem. Ich temperatury wrzenia wzrastają wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej związku.

Najprostszym i najbardziej pospolitym przedstawicielem węglowodorów aromatycznych jest **benzen**, którego cząsteczka składa się z sześciu atomów węgla i sześciu atomów wodoru. Bardzo często cząsteczka benzenu zapisywana jest w formie skróconej:



benzen

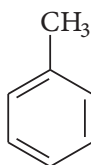


formy skrócone wzoru strukturalnego

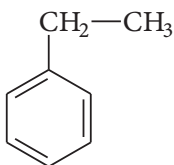
Wzór sumaryczny benzenu C_6H_6 sugeruje, iż powinien on mieć właściwości związku nienasyconego. Pierścień aromatyczny benzenu wykazuje jednak wyjątkową trwałość i w większości swoich reakcji nie zachowuje się jak związek nienasycony.

Benzen jest lotną, bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu, lżejszą od wody i praktycznie nierozpuszczalną w wodzie. W powietrzu spala się, wydzielając znaczne ilości sadzy. Ze względu na łatwopalność benzen stosowany jest w materiałach pędnych. Znajduje również zastosowanie w przemyśle do otrzymywania surowców niezbędnych w produkcji polimerów, barwników, środków dezynfekcyjnych, detergentów, środków owadobójczych i leków, a także jako rozpuszczalnik substancji organicznych. Należy zachować szczególną ostrożność przy stosowaniu benzenu, gdyż jego opary działają toksycznie, a długotrwały kontakt skóry z ciekłym benzenem może prowadzić do chorób nowotworowych.

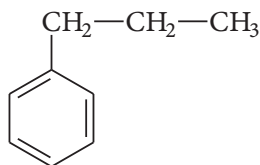
Nazwy systematyczne węglowodorów aromatycznych tworzy się, biorąc za podstawę odpowiedni układ aromatyczny, do nazwy którego dodaje się odpowiednie przedrostki:



metylobenzen (toluen)

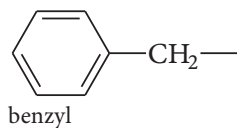
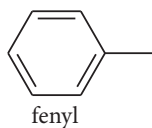


etylobenzen

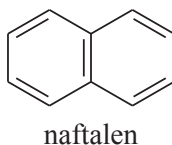


propylobenzen

Reszta benzenowa nazywana jest grupą fenyłową, natomiast reszta węglowodorowa, powstająca przez odsczczenie atomu wodoru od grupy metylowej toluenu nazywa się grupą benzyłową.



Cząsteczki węglowodorów aromatycznych mogą zawierać kilka skondensowanych pierścieni benzenowych, jak np. naftalen ($C_{10}H_8$):

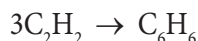


Oprócz benzenu, do najważniejszych – z punktu widzenia przemysłowego – węglowodorów aromatycznych należą toluen i naftalen.

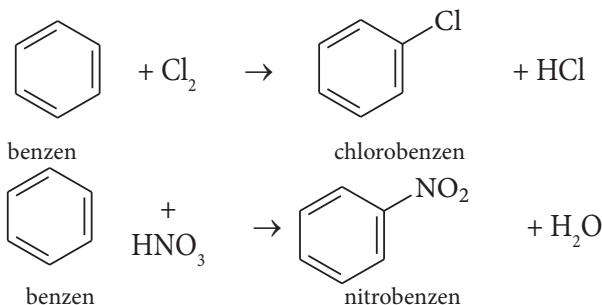
Toluen, podobnie jak benzen, jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu, słabo rozpuszczalną w wodzie. Rozpuszcza się natomiast w alkoholu i węglowodorach. Ma zastosowanie jako rozpuszczalnik oraz surowiec do otrzymywania m.in. barwników, materiałów wybuchowych oraz surowców do produkcji tworzyw sztucznych.

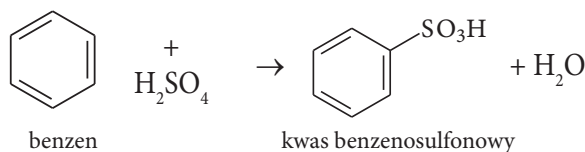
Naftalen jest ciałem stałym o charakterystycznym zapachu, nierozpuszczalnym w wodzie, ale rozpuszczalnym w rozpuszczalnikach organicznych. Naftalen stosowany jest do produkcji np. barwników. Nieprzetworzony naftalen w formie sprasowanej jest używany do rozpalania w piecach, a oczyszczony – jako środek przeciw molom.

Węglowodory aromatyczne można otrzymać m.in. poprzez bezpośrednią syntezę ze związków łańcuchowych, np. poprzez trimeryzację acetylenu:



Reakcją typową dla węglowodorów aromatycznych jest substytucja, np. fluorowcowanie, nitrowanie (reakcja z kwasem azotowym) i sulfonowanie (reakcja z kwasem siarkowym) benzenu:





Węglowodory aromatyczne znacznie trudniej ulegają reakcjom addycji niż nienasycone węglowodory alifatyczne. Wymagają one obecności katalizatorów i warunków podwyższonej temperatury i ciśnienia.

3.2. Jednofunkcyjne pochodne węglowodorów

Przejście od węglowodorów do ich pochodnych następuje w wyniku podstawienia atomu wodoru w cząsteczce węglowodoru atomem lub grupą atomów nadającą związkowi charakterystyczne właściwości i warunkującą jego reaktywność (tzw. **grupą funkcyjną**).

Grupy funkcyjne związków organicznych

Lp.	Nazwa związku organicznego	Struktura grupy funkcyjnej	Nazwa grupy funkcyjnej
1	Alkohole	—OH	grupa wodorotlenowa (hydroksylowa)
2	Aldehydy	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—H} \end{array}$	grupa aldehydowa
3	Ketony	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$	grupa ketonowa (grupa karbonyłowa)
4	Kwasy karboksylowe	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$	grupa karboksylowa
5	Aminy	—NH ₂	grupa aminowa

Podobnie jak węglowodory, ich pochodne także tworzą szeregi homologiczne.

Alkohole i fenole

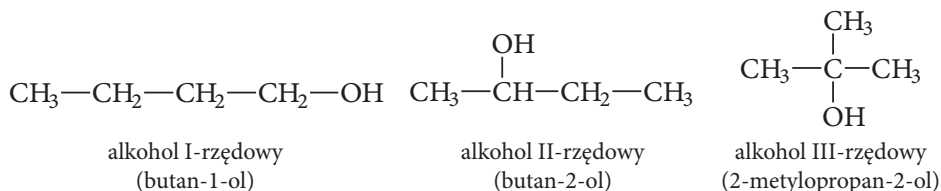
Alkohole to alifatyczne związki organiczne, w których grupę funkcyjną stanowi grupa hydroksylowa. Nazwy systematyczne prostych alkoholi tworzy się od nazwy najdłuższego łańcucha węglowodorowego, związanego z grupą —OH, dodając końcówkę *-ol*, poprzedzoną liczbą porządkową opisującą położenie grupy

hydroksylowej. Nazwy zwyczajowe powstają natomiast poprzez dodanie do wyrażu *alkohol* potocznej nazwy odpowiedniego podstawnika alkilowego z końcówką *-owy*. W związku z możliwością różnego położenia grupy hydroksylowej w łańcuchu węglowym, w alkoholach występuje izomeria strukturalna.

Wzory i nazwy wybranych alkoholi

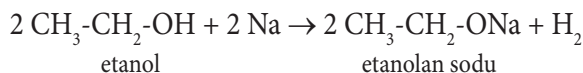
Lp.	Wzór półstrukturalny	Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa
1	CH_3OH	metanol	alkohol metylowy
2	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	etanol	alkohol etylowy
3	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	propan-1-ol	alkohol n-propylowy
4	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	butan-1-ol	alkohol n-butyłowy
5	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	pentan-1-ol	alkohol n-pentylowy

Alkohole dzielą się na trzy grupy strukturalne w zależności od rzędowości atomu węgla, z którym połączona jest grupa hydroksylowa. Rzędowość atomu węgla to liczba wiązań, jakie dany atom węgla tworzy z innymi atomami węgla w związku organicznym, np.:

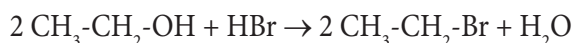


Alkohole posiadające jedną grupę hydroksylową, przyłączoną do łańcucha o długości od 1 do 13 atomów węgla, są cieczami. Temperatury wrzenia alkoholi są znacznie wyższe niż węglowodorów o podobnej masie cząsteczkowej, np. temp. wrzenia etanolu wynosi 78,5°C, a etanu -88,6°C.

Alkohole w reakcji z bezwodnymi litowcami, berylłowcami i glinem tworzą tzw. alkoholany. Przykładem takiej reakcji jest reakcja etanolu z sodem:

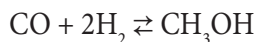


Ponadto reagują one z fluorowcowodorami:



Utlennianie alkoholi prowadzi natomiast do powstawania aldehydów, a następnie kwasów karboksylowych.

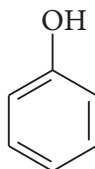
Metanol jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu. Jest bardzo toksyczny. Wypicie lub wchłonięcie jego par przez drogi oddechowe poraża układ nerwowy i może spowodować zgon. Miesza się w każdym stosunku z wodą i alkoholem etylowym. Otrzymuje się go w wyniku syntezy tlenku węgla i wodoru w temp. 350°C w obecności katalizatora:



Metanol jest ważnym surowcem przemysłowym do uzyskiwania m.in. niektórych barwników i tworzyw sztucznych. Stosowany jest również jako rozpuszczalnik.

Etanol jest także bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu i palącym smaku. Otrzymuje się go najczęściej na drodze fermentacji cukrów. Stosowany jest głównie w przemyśle spożywczym oraz farmaceutycznym i kosmetycznym.

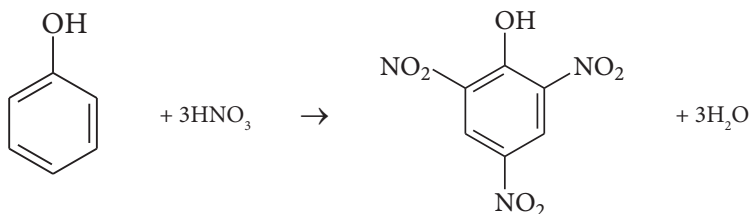
Pochodne benzenu, zawierające – podobnie jak alkohole – grupę hydroksylową nazywane są fenolami. Grupa –OH połączona jest bezpośrednio z atomem węgla pierścienia aromatycznego, co odróżnia fenole od alkoholi i wpływa na ich właściwości, m.in. na wzrost właściwości kwasowych. Grupa hydroksylowa w fenolach nazywana jest często grupą fenolową. Nazwa całej grupy związków pochodzi od nazwy zwyczajowej najprostszego z nich – hydroksybenzenu (fenolu) o wzorze chemicznym $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$:



hydroksybenzen (fenol, benzenol)

W temperaturze pokojowej czysty fenol jest bezbarwnym, krystalicznym ciałem stałym o charakterystycznym zapachu. Pod wpływem światła następuje częściowe jego utlenienie, w wyniku czego zmienia barwę na różową. Słabo rozpuszcza się w wodzie, ale dobrze – w rozpuszczalnikach organicznych. Jest toksyczny w kontakcie ze skórą (powoduje oparzenia i martwicę) i po spożyciu.

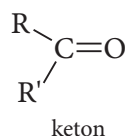
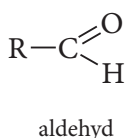
Reaktywność fenolu jest związana nie tylko z grupą hydroksylową, ale również z pierścieniem aromatycznym, który może ulegać reakcjom substytucji (np. nitrowaniu, sulfonowaniu, fluorowcowaniu), np.:



Najważniejsze zastosowania fenolu to produkcja żywic fenolowo-formaldehydowych, leków (np. kwasu acetylosalicylowego), detergentów i barwników.

Aldehydy i ketony

Aldehydy to związki organiczne zawierające w cząsteczce grupę -CHO . Związki o wyższych masach cząsteczkowych są ciałami stałymi. W aldehydach atom węgla grupy karbonylowej >C=O połączony jest z jednym atomem wodoru i jednym podstawnikiem węglowodorowym (wyjątek stanowią metanal), natomiast w ketonach węgiel grupy karbonylowej związany jest z dwoma podstawnikami węglowodorowymi:



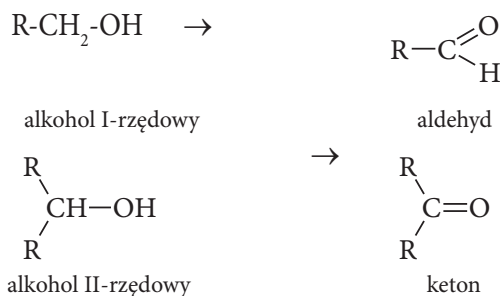
Nazwy systematyczne alkoholi tworzone są od nazwy węglowodoru nasyconego, zawierającego tyle atomów węgla, ile ma aldehyd w najdłuższym łańcuchu, dodając końcówkę *-al*. Nazwy zwyczajowe aldehydów pochodzą od nazw zwyczajowych odpowiednich kwasów karboksylowych.

Wzory i nazwy wybranych aldehydów

Lp.	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa
1	HCHO	$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	metanal	aldehyd mrówkowy (formaldehyd)
2	CH_3CHO	$\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	etanal	aldehyd octowy
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	propanal	aldehyd propionowy
4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	butanal	aldehyd masłowy

Nazwy systematyczne ketonów tworzy się od nazwy najdłuższego łańcucha węglowodorowego, zawierającego grupę karbonylową, dodając przedrostek z numerem atomu węgla karbonylowego oraz końcówkę *-on*.

Nazwa aldehyd wywodzi się od łacińskiego określenia *alkohol dehydrogenatus*, które oznacza alkohol odwodorniony. Pochodzi ono od głównej metody otrzymywania aldehydów (i ketonów), która polega na utlenianiu alkoholi I- i II-rzędowych:

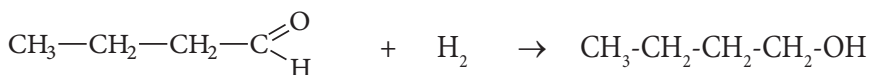


Wzory i nazwy wybranych ketonów

Lp.	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa
1	C ₃ H ₆ O	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	propanon	keton dimetylowy (aceton)
2	C ₄ H ₈ O	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	butanon	keton etylowometylowy
3	C ₅ H ₁₀ O	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	2-pentanon	keton metylowopropylowy
4	C ₅ H ₁₀ O	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3-pentanon	keton etylowoetylowy

Aldehydy powstają także w wyniku przyłączenia wody do alkinów oraz w wyniku redukcji kwasów karboksylowych.

Aldehydy i ketony są głównie cieczeniami (wyjątek stanowi aldehyd mrówkowy, który jest gazem). Zarówno aldehydy, jak i ketony łatwo ulegają redukcji do alkoholi, np:



Aldehydy łatwo także ulegają utlenieniu do kwasów karboksylowych, natomiast ketony znacznie trudniej. Aldehydy różnią się od ketonów silnie

redukującymi właściwościami, dzięki czemu można je odróżniać za pomocą próby Tollensa (tzw. próba lustra srebrnego) lub próby Trommera.

Najważniejsze aldehydy, tzn. aldehyd mrówkowy (formaldehyd) i octowy są cieczami o ostrym, nieprzyjemnym zapachu, dobrze rozpuszczalnymi w wodzie. Formaldehyd stosuje się w postaci wodnego roztworu (formaliny) jako środek bakterio- i grzybobójczy. Jest on stosowany także w produkcji tworzyw sztucznych i środków wybuchowych oraz w medycynie i farmacji.

Do wytwarzanych na szeroką skalę przemysłową ketonów należą popularne rozpuszczalniki, które znajdują zastosowanie m.in. przy produkcji leków, barwników, klejów, lakierów, farb i środków czyszczących: propanon (aceton) i butanon. Aceton jest rozpuszczalnikiem większości miękkich tworzyw sztucznych, lakierów, tłuszczów i olejów. Butanon jest natomiast wykorzystywany jako rozpuszczalnik w procesach związanych z gumami, skórą, żywicami syntetycznymi oraz powłokami akrylowymi, winylowymi i nitrocelulozowymi.

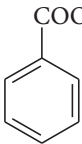
Kwasy karboksylowe

Kwasy karboksylowe to związki organiczne zawierające karboksylową grupę funkcyjną, w skład której wchodzi grupa karbonylowa $>C=O$ i grupa hydroksylowa $-OH$:



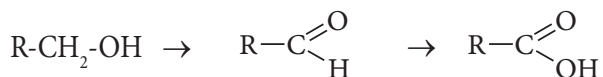
Nazwa systematyczna alifatycznych kwasów karboksylowych składa się ze słowa *kwas* oraz nazwy węglowodoru połączonego z grupą karboksylową, z końcówką *-owy*. Tworząc nazwę kwasu, uwzględnia się najdłuższy łańcuch węglowy, łącznie z grupą karboksylową. Nazwy aromatycznych kwasów karboksylowych wywodzą się od nazw węglowodorów aromatycznych związanych z grupą karboksylową.

Systematyczne i zwyczajowe nazwy wybranych kwasów karboksylowych

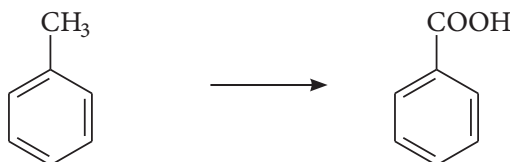
Lp.	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Nazwa systematyczna	Nazwa zwyczajowa
1	HCOOH	H-COOH	kwas metanowy	kwas mrówkowy
2	CH ₃ COOH	CH ₃ -COOH	kwas etanowy	kwas octowy
3	C ₂ H ₅ COOH	CH ₃ -CH ₂ -COOH	kwas propanowy	kwas propionowy
4	C ₃ H ₇ COOH	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	kwas butanowy	kwas masłowy
5	C ₆ H ₅ COOH		kwas benzenokarboksylowy	kwas benzoesowy

Temperatury wrzenia kwasów karboksylowych są znacznie wyższe od innych związków organicznych, np. temp. wrzenia kwasu mrówkowego wynosi 100,5°C, kwasu octowego 117,5°C, kwasu propionowego 141°C, kwasu masłowego 162°C, a kwasu benzoowego 249°C. Wymienione, alifatyczne kwasy karboksylowe bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie i mają ostry, gryzący zapach.

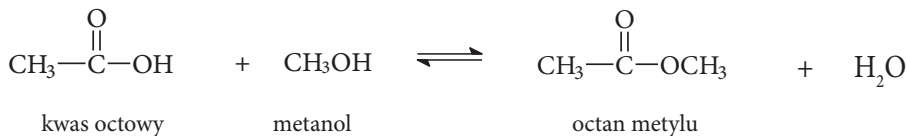
Alifatyczne kwasy karboksylowe otrzymuje się zwykle w reakcji utleniania odpowiednich alkoholi I-rzędowych lub aldehydów:



Aromatyczne kwasy karboksylowe otrzymuje się natomiast poprzez utlenianie alkilowych pochodnych benzenu:

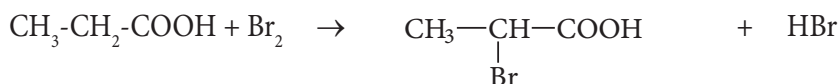


Typowym przykładem reakcji kwasów karboksylowych jest tzw. **reakcja estryfikacji**. Jest to reakcja odwracalna. Polega ona na syntezie kwasów karboksylowych z alkoholami, w obecności mocnych kwasów np. H_2SO_4 , w wyniku której powstają estry:



Wiele estrów intensywnie, przyjemnie pachnie, jednak obecnie ich zastosowanie w przemyśle spożywczym i kosmetycznym zostało ograniczone ze względu na właściwości rakotwórcze niektórych estrów.

Łańcuch węglowodorowy, związany z grupą karboksylową, może również brać udział w reakcjach chemicznych kwasów karboksylowych, np. z fluorowcami:

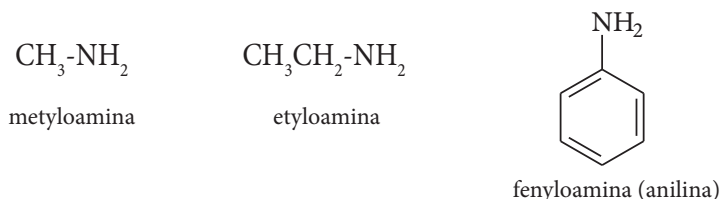


Kwasy karboksylowe, z nielicznymi wyjątkami, są słabymi kwasami, tzn. w roztworach wodnych dysocjują w niewielkim stopniu. Wszystkie w reakcji z zasadami tworzą sole.

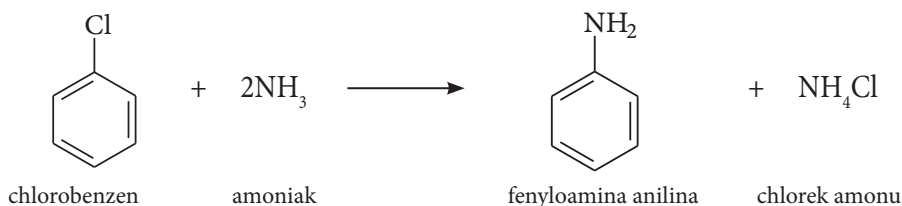
Kwas mrówkowy oraz jego sole mają zastosowanie głównie w garbarstwie, farbiarstwie oraz w przemyśle spożywczym. Kwas octowy, poza przemysłem spożywczym, jest wykorzystywany w przemyśle farmaceutycznym i perfumeryjnym, a także w produkcji tworzyw, włókien sztucznych, acetonu i estrów. Kwas propionowy stosowany jest do konserwacji żywności (E-280) oraz jako środek przeciwpleśniowy do pasz zwierzęcych. Kwas masłowy oraz jego pochodne estrowe są stosowane do produkcji środków zapachowych, barwników i leków. Kwas benzoesowy jest konserwantem, przedłużającym trwałość produktów spożywczych (E-210).

Aminy

Aminy są grupą związków wywodzących się z amoniaku (NH_3), w których atom wodoru jest zastąpiony przez podstawnik alkilowy (aminy alifatyczne) lub aryłowy (aminy aromatyczne). Nazwy amin alifatycznych tworzy się przez dodanie przyrostka *-amina* do nazwy grupy alkilowej, związanej z atomem azotu:



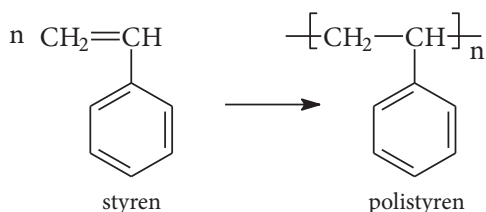
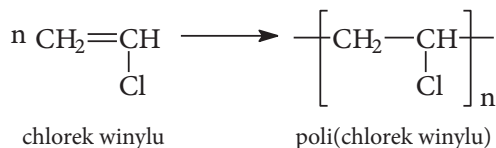
Aminy otrzymuje się w reakcji amoniaku z fluorowcoalkilami lub fluorowcoaryłami:



Cechą charakterystyczną amin jest ich zasadowość, która jest wyższa w przypadku amin alifatycznych niż aromatycznych. Z kwasami nieorganicznymi aminy tworzą sole.

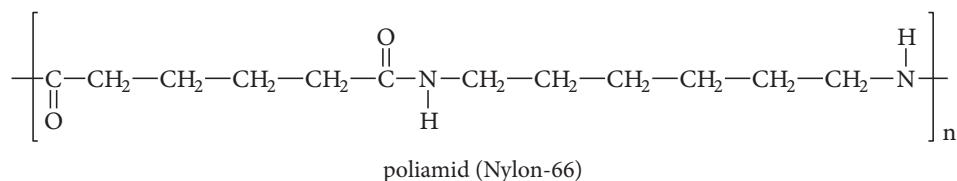
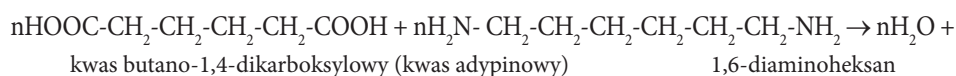
Metyloamina i etyloamina są w temperaturze pokojowej gazami o zapachu amoniaku. Większość pozostałych amin alifatycznych to ciecze lub ciała stałe o stosunkowo niskich temperaturach wrzenia i dobrej rozpuszczalności w wodzie.

Aminy aromatyczne są na ogół truciznami. Najważniejszą spośród amin aromatycznych – ze względu na zastosowania praktyczne – jest fenyloamina, zwana potocznie aniliną. Jest to bezbarwna, oleista ciecz o charakterystycznym zapachu, która na powietrzu brunatnieje wskutek utleniania. Stosowana jest jako półprodukt w przemyśle organicznym do produkcji barwników i tworzyw sztucznych.



Polikondensacja to proces tworzenia się związku wielkocząsteczkowego na skutek łączenia się wielu cząsteczek monomeru, z jednoczesnym wydzielaniem związku małowcząsteczkowego (np. wody, fluorowcowodoru, amoniaku, alkoholu) jako produktu ubocznego. Ze względu na wydzielanie się substancji ubocznych, skład elementarny polimeru kondensacyjnego, w odróżnieniu od składu produktu otrzymanego w procesie polimeryzacji, nie jest identyczny ze składem substratów.

Produkt, zwany polimerem kondensacyjnym, może powstać w wyniku reakcji, w których biorą udział grupy funkcyjne, obecne w cząsteczkach jednego rodzaju lub należące do różnych typów cząsteczek. Schematycznie polikondensację można przedstawić za pomocą równania:



Polimery są powszechnie wykorzystywane do produkcji farb, lakierów, klejów i olejów przemysłowych, ale przede wszystkim tworzyw sztucznych.

3.4. Substancje organiczne jako zagrożenia środowiskowe

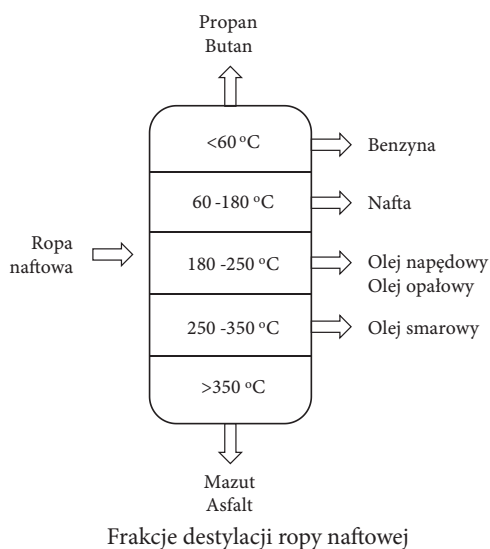
Dynamiczny rozwój przemysłu chemicznego, szczególnie opartego o technologie syntezy i przetwórstwa substancji organicznych oraz powszechne wykorzystanie substancji chemicznych w wielu obszarach działalności człowieka, stwarza potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Dotyczy to głównie ryzyka przedostania się substancji szkodliwych do ekosystemów, a tym samym negatywnego oddziaływania na organizmy żywe. Naturalnymi źródłami substancji organicznych

(węglowodorów), wykorzystywanych przemysłowo są ropa naftowa i gaz ziemny. Surowce te są wykorzystywane do wytwarzania wielu produktów, w tym paliw, środków smarowych, tworzyw sztucznych, a także chemikaliów dla licznych innych branż przemysłowych. Terroryzm i działania wojenne mogą być również źródłem zagrożeń chemicznych dla ludzi oraz środowiska naturalnego. Przykładowe zagrożenia chemiczne dla środowiska naturalnego z udziałem substancji organicznych to:

- rozlewy/wycieki chemikaliów (zagrożenia na drogach/glebach/wodach: paliwa, oleje silnikowe, płyny hamulcowe, wycieki toksycznych substancji ze środków transportu, tj. cysterny, statki, łodzie),
- wycieki awaryjne z instalacji przemysłowych i rurociągów transportowych (np. gaz ziemny, ropa naftowa),
- składowiska odpadów (np. mogilniki, hałdy odpadów poprodukcyjnych, nielegalne wysypiska),
- opakowania i pozostałości po środkach ochrony roślin,
- gazy bojowe.

Ropa naftowa i jej pochodne

Ropa naftowa jest ciekłą kopaliną, złożoną z mieszaniny naturalnych węglowodorów gazowych, ciekłych i stałych, z niewielkimi domieszkami związków azotu, tlenu, siarki i zanieczyszczeń nieorganicznych. Ma podstawowe znaczenie jako surowiec przemysłu petrochemicznego – jeden z najważniejszych surowców energetycznych. Destylacja frakcyjna ropy naftowej, pod ciśnieniem normalnym, pozwala na uzyskanie m.in.: gazów rafineryjnych (propan, butan), benzyny, nafty, oleju napędowego, oleju smarowego i mazutu.



Propan (C_3H_8) jest bezbarwnym, bezwonnym, nietoksycznym i palnym gazem. Występuje w ropie naftowej i w niewielkich ilościach w gazie ziemnym. Spalenie 1 kg gazu powoduje powstanie ok. 1,6 kg wody i 3 kg CO_2 . Propan uznawany jest za ekologiczne paliwo opałowe (gaz płynny).

Właściwości fizykochemiczne propanu

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartość
1	Masa molowa	44,10 g/mol
2	Gęstość (15°C, 1 atm.)	1,874 kg/m ³ (gaz – cięższy od powietrza)
3	Temperatura wrzenia	-42,11°C
4	Temperatura topnienia	-187,75°C
5	Punkt krytyczny	96,74°C, 4,25 MPa, 0,226 g/cm ³
6	Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach org.	dobra – w etanolu, eterze dietylowym słaba – w benzenie
7	Rozpuszczalność w wodzie	nierozpuszczalny
8	Temperatura samozapłonu*	470°C
9	Górna granica wybuchowości (GGW)**	10% obj.
10	Dolna granica wybuchowości (DGW)***	2,2% obj.

*Temperatura samozapłonu – najniższa temperatura, w której substancje palne w obecności powietrza ulegają samorzutnemu zapaleniu się.

**Górna granica wybuchowości – stężenie substancji palnej w powietrzu, powyżej którego substancja ta nie może ulec wybuchowi pod wpływem czynnika inicjującego.

***Dolna granica wybuchowości – stężenie substancji palnej w powietrzu, powyżej którego substancja ta może stworzyć atmosferę wybuchową oraz może ulec zapłonowi i wybuchowi pod wpływem czynnika inicjującego.

Butan (C_4H_{10}) jest gazem bezbarwnym, prawie bezwonnym i nietoksycznym. Występuje w ropie naftowej. Spalenie 1 kg gazu powoduje powstanie ok. 1,5 kg wody i 3 kg CO_2 . Stosowany jest jako: gaz pędny, składnik gazu samochodowego LPG, gaz do napełniania zapalniczek, czynnik chłodniczy. Jest szkodliwy dla zdrowia – po inhalacji dostaje się do krwiobiegu i w ciągu kilku sekund wywołuje odurzenie.

Właściwości fizykochemiczne butanu

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartość
1	Masa molowa	58,12 g/mol
2	Gęstość (0°C, 1 atm.)	2,709 kg/m ³ (gaz – cięższy od powietrza)
3	Temperatura wrzenia	-0,5°C
4	Temperatura topnienia	-138,29°C
5	Punkt krytyczny	152,0°C, 3,80 MPa, 0,228 g/cm ³

6	Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach org.	bardzo dobra – w etanolu, eterze dietylowym, chloroformie
7	Rozpuszczalność w wodzie	słaba
8	Temperatura samozapłonu	365°C
9	Górna granica wybuchowości (GGW)	8,4% obj.
10	Dolna granica wybuchowości (DGW)	1,8% obj.

Benzyna jest mieszaniną ciekłych węglowodorów o liczbie atomów węgla od 5 do 12 (alkany 32–55% obj., alkeny 3–9% obj., węglowodory aromatyczne 20–50% obj. w tym 0,5–2,5% obj. benzenu). To jeden z głównych rodzajów paliwa produkowanego z ropy naftowej, stosowanego do napędu samochodów, samolotów i niektórych innych urządzeń z silnikiem spalinowym. Benzyna i jej opary są skrajnie łatwopalne. Stosowana jest jako: benzyna silnikowa oraz rozpuszczalnik (benzyna ekstrakcyjna – benzyna lekka, benzyna lakowa – benzyna ciężka).

Właściwości fizykochemiczne benzyny

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartość
1	Gęstość	0,67–0,80 g/cm ³
2	Temperatura wrzenia	35–230°C
3	Temperatura samozapłonu	305°C
4	Ciepło spalania	ok. 42 MJ/kg
5	Wartość opałowa	42,6–44 MJ/kg (w stanie ciekłym)
6	Zawartość ołowiu	<5 mg/dm ³
7	Zawartość siarki	<10 mg/kg
8	Indeks lotności (VLI)*	<1150
9	Górna granica wybuchowości (GGW)	7% obj.
10	Dolna granica wybuchowości (DGW)	1,3% obj.

*Indeks lotności – parametr benzyny, określający lotność paliwa, tj. zawartość lekkich składników (węglowodory o liczbie atomów węgla od 5 do 7).

Olej napędowy (pot. *ropa*, *Diesel*) to paliwo przeznaczone do silników wysokopiętnych z zapłonem samoczynnym. Jest mieszaniną węglowodorów wydzielonych z ropy naftowej podczas destylacji. Skład i wzajemne proporcje węglowodorów zawartych w olejach napędowych są różne w zależności od pochodzenia przerabianej ropy oraz od procesów technologicznych zastosowanych przy ich produkcji. Kluczowym parametrem dla oleju napędowego jest zdolność do szybkiego samozapłonu pod wpływem ciepła wydzielanego podczas sprężania powietrza, której miarą jest liczba cetanowa.

Olej napędowy jest wykorzystywany do zasilania samochodów osobowych, ciężarowych, maszyn rolniczych, wózków widłowych czy urządzeń budowlanych (cetan to heksadekan; liczba cetanowa: 100).

Właściwości fizykochemiczne oleju napędowego

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartość
1	Gęstość	0,82–0,845 g/cm ³
2	Temperatura wrzenia	180–380°C
3	Temperatura zapłonu	>55°C
4	Wartość opałowa	43 MJ/kg
5	Liczba cetanowa	51–85
6	Zawartość wody	<200 mg/kg
7	Zawartość siarki	<10 mg/kg
8	Zawartość zanieczyszczeń	<24 mg/kg
9	Górna granica wybuchowości (GGW)	6% obj.
10	Dolna granica wybuchowości (DGW)	1,3% obj.

Olej smarowy jest wykorzystywany do zmniejszenia tarcia pomiędzy powierzchniami stykających się i współpracujących ze sobą ruchomych elementów urządzeń mechanicznych. Środki o odpowiedniej lepkości pokrywają trące powierzchnie gładką, śliską warstwą, nie dopuszczając do bezpośredniego ich styku i przyczyniając się do zmniejszania energii niezbędnej do utrzymania w ruchu obu elementów. Ponadto chronią one współpracujące powierzchnie przed zużyciem i korozją oraz przed szkodliwym oddziaływaniem otoczenia. Oleje smarowe pod względem tonażowym i pod względem liczby gatunków stanowią największą grupę środków smarowych w motoryzacji, transporcie i przemyśle.

Każdy olej smarowy jest kompozycją składającą się z oleju bazowego i dodatków uszlachetniających (do kilkunastu procent). Ilość, rodzaj i wzajemne proporcje komponentów decydują o klasie wytworzonego oleju. Oleje bazowe, stanowiące podstawowy składnik każdego oleju smarowego, mogą być pochodzenia mineralnego (z przerobu ropy naftowej) lub syntetycznego (z syntezy chemicznej).

Mazut (ciężki olej opałowy) to oleista ciecz, pozostałość po destylacji ropy naftowej w warunkach atmosferycznych (ciśnienie normalne), w temperaturze od 250 do 350°C, o barwie od ciemnobrunatnej do czarnej. Składa się z węglowodorów wysokocząsteczkowych. Znalazł on zastosowanie jako:

- paliwo do okrętowych wolnoobrotowych silników tłokowych, parowych kotłów okrętowych oraz do rozruchu energetycznych kotłów parowych,
- paliwo do pieców przemysłowych (np. przy produkcji gipsu),
- surowiec do destylacji próżniowej, przy wytwarzaniu smarów ciekłych (olejów smarnych) i smarów stałych (np. wazeliny),
- surowiec do krakingu – otrzymywanie olejów napędowych i benzyn.

Właściwości fizykochemiczne mazutu

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartość
1	Gęstość	0,89–0,96 g/cm ³
2	Wartość opałowa	41,5–45 MJ/kg
3	Temperatura zapłonu	62°C

LPG (ang. *Liquefied Petroleum Gas*), czyli płynna mieszanina propanu i butanu (skroplony gaz petrochemiczny) jest popularnym paliwem. Jest to produkt uboczny rafinacji ropy naftowej. Używany jest jako gaz, ale przechowywany i transportowany w pojemnikach pod ciśnieniem w postaci ciekłej (zbiorniki narażone na działanie ognia lub wysokiej temperatury mogą eksplodować w wyniku wzrostu ciśnienia wewnątrz). LPG jest cięższy od powietrza i gromadzi się przy powierzchni ziemi, w zagłębieniach terenu i w dolnych partiach pomieszczeń. Jest to skrajnie łatwopalny gaz, który tworzy mieszaniny wybuchowe z powietrzem.

LPG znajduje zastosowanie m.in. jako:

- aliwo silnikowe – autogaz,
- paliwo do zasilania urządzeń grzewczych,
- paliwo w systemach kogeneracji i mikrokogeneracji,
- paliwo w przemysłowych procesach produkcyjnych,
- paliwo stosowane w czasie wykonywania prac dekarских, instalacyjnych, obróbki i cięcia metali,
- źródło zasilania domowych kuchenek gazowych, grilli gazowych, kuchenek turystycznych,
- gaz nośny do kosmetyków w aerozolu.

Spalanie LPG wytwarza mniej zanieczyszczeń niż olej napędowy, olej opałowy, drewno i węgiel. Niższa jest emisja zanieczyszczeń niekontrolowanych (benzenu i ciężkich węglowodorów aromatycznych).

Gaz ziemny

Gaz ziemny to paliwo kopalne pochodzenia organicznego. Pokłady gazu ziemnego występują samodzielnie lub towarzyszą złożom ropy naftowej lub węgla kamiennego. Głównym składnikiem (>90%) jest metan. Oprócz niego mogą występować niewielkie ilości etanu, propanu, butanu i innych związków organicznych.

Metan jest gazem nietoksycznym, bezbarwnym, bez zapachu. Jest wysoce sławopalny (z powietrzem i tlenem tworzy mieszaniny wybuchowe) – pali się niebieskim płomieniem. Jest to główny składnik gazu ziemnego. Metan jest ogromnym zagrożeniem dla klimatu. Jego obecność w atmosferze jako zanieczyszczenia wynosi 10–15 lat, znacznie mniej niż w przypadku CO₂, natomiast wpływ na efekt

cieplarniany jest znacznie większy. Jego potencjał cieplarniany jest 72-krotnie większy niż CO_2 (w skali 20 lat) lub 25-krotnie (w skali 100 lat).

Właściwości fizykochemiczne metanu

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartość
1	Masa molowa	16,043 g/mol
2	Gęstość (25°C, 1 atm.)	0,657 kg/m ³ (gaz lżejszy od powietrza)
3	Gęstość (0°C, 1 atm.)	0,717 kg/m ³
4	Temperatura wrzenia	-161,5°C
5	Temperatura topnienia	-182,47°C
6	Punkt krytyczny	-82,59°C, 4,5992 MPa
7	Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach org.	bardzo dobra – w etanolu, eterze dietylowym, benzenie, toluenie, metanolu, acetonie
8	Rozpuszczalność w wodzie	nierozpuszczalny
9	Pojemność cieplna	35,7 J/(K*mol)
10	Temperatura zapłonu	-188°C
11	Temperatura samozapłonu	537°C
12	Górna granica wybuchowości (GGW)	15% obj.
13	Dolna granica wybuchowości (DGW)	4,4% obj.

Gaz ziemny może występować w różnych stanach skupienia. Popularne formy to skroplony i sprężony gaz ziemny.

LNG (ang. *Liquefied Natural Gas*) – gaz ziemny w ciekłym stanie skupienia, tj. w temperaturze poniżej -162°C (temperatura wrzenia metanu, głównego składnika LNG). Podczas skraplania objętość zmniejsza się 630 razy. Skraplanie gazu ziemnego wiąże się z bardzo dokładnym jego oczyszczeniem z dwutlenku węgla, azotu, mieszaniny propanu i butanu, wilgoci, helu itp. Jest to bardzo czyste paliwo o liczbie oktanowej 130, wykorzystywane głównie do ciężkiego transportu drogowego. Tego typu paliwo jest ekonomiczne i ekologiczne. LNG jest wykorzystywany także jako paliwo do zasilania jednostek pływających.

Jedna czwarta gazu ziemnego, którym handluje się na skalę światową, jest transportowana jako ciecz. Skroplony gaz ziemny z uwagi na niską temperaturę wymaga zbiornika kriogenicznego.

CNG (ang. *Compressed Natural Gas*) – gaz ziemny sprężony do ciśnienia 20–25 MPa, stosowany do napędu pojazdów silnikowych (z zapłonem iskrowym i samoczynnym). Wartość energetyczna 1 m³ tego gazu w warunkach normalnych jest w przybliżeniu równa 1 litrowi benzyny. CNG znajduje zastosowanie głównie w samochodach osobowych, ciężarowych, autobusach oraz maszynach rolniczych i budowlanych.

Zalety stosowania CNG jako paliwa to:

- niska emisja zanieczyszczeń (mała zawartość procentowa węgla w CNG),
- wolniejsze spalanie, cichsza praca silnika niż w przypadku benzyny czy oleju napędowego,
- najwyższa liczba oktanowa (110–120) i wartość opałowa (50,05 MJ/kg) wśród paliw silnikowych,
- znaczna oszczędność na paliwie nawet dla silnika z zapłonem samoczynnym,
- brak konieczności transportu autocysternami (gaz ziemny z gazociągu miejskiego),
- szybkie rozproszenie w przypadku rozszczelnienia (nie rozlewa się jak benzyna, nie zalega przy ziemi jak LPG).

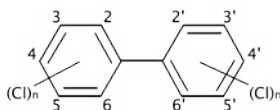
Inne substancje organiczne szkodliwe dla środowiska

Do szczególnie szkodliwych dla środowiska substancji organicznych zalicza się: związki dioksynopodobne (polichlorowane bifenyle, polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny, polichlorowane dibenzofurany), pestycydy czy gazy bojowe (fosgen, sarin).

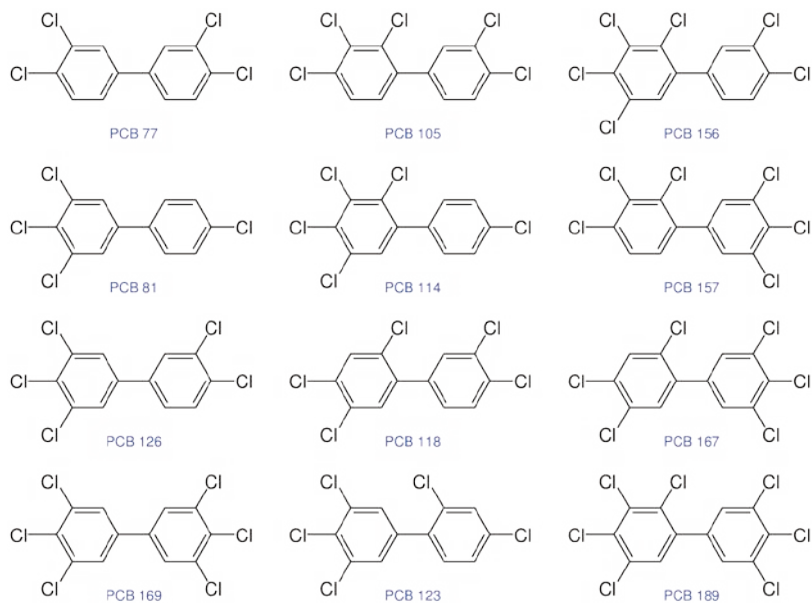
Związki dioksynopodobne (DLCs – ang. *Dioxin-Like Compounds*) mogą przedostawać się do środowiska wskutek katastrof ekologicznych, tj.: awarie fabryk (wycieki różnych substancji), erupcje wulkanów czy pożary. Mogą one powodować emisję bardzo dużej ilości chemikaliów w krótkim czasie. Łatwo się rozprzestrzeniają za pośrednictwem powietrza i wody nawet na bardzo duże odległości, czego następstwem jest skażenie, dotyczące rejony oddalone nawet o wiele setek kilometrów, np. Grenlandię. DLCs należą do kancerogenów z pierwszej, spośród czterech, grupy z listy WHO.

Według Rady Zarządzającej Programem Ochrony Środowiska, działającej przy ONZ, DLCs zaliczane są do najbardziej toksycznych trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), które mogą w znacznym stopniu zatruwać życie biologiczne.

Poznano i opisano 209 różnych struktur **polichlorowanych bifenyli** (PCBs – ang. *PolyChlorinated Biphenyls*). Ich rozpuszczalność w wodzie jest w przybliżeniu wprost proporcjonalna do liczby atomów chloru w cząsteczce. W Polsce ich stosowanie jest zabronione. Wcześniej wykorzystywane były jako ciecze elektroizolacyjne, np. w transformatorach.



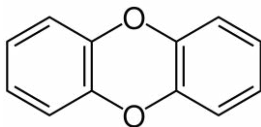
Struktura chemiczna polichlorowanych bifenyli (PCBs)



Przykładowe struktury PCBs

Najwięcej PCBs organizm ludzki pobiera wraz z żywnością (ok. 97%), zdecydowanie mniej z powietrzem i wodą. Najbardziej skażone są surowce i produkty pochodzenia morskiego oraz ryby słodkowodne. W żywności pochodzenia zwierzęcego najwięcej PCBs znajduje się w produktach bogatych w tłuszcze (np. tłuste ryby, wątroby).

Dioksyny (PCDDs – ang. *PolyChlorinated DibenzoDioxins*) to pochodne dibenzodioksyny. Ich szkielet tworzy jeden, centralnie położony, pierścień dioksanowy oraz dwa połączone z nim pierścienie benzenowe, w których atomy wodoru podstawione są atomami chloru w różnych konfiguracjach. Poznano i opisano 75 toksycznych kongenerów z grupy PCDDs. Szczególnie niebezpieczne jest 17 z nich, w cząsteczce których znajduje się 4–6 atomów chloru.

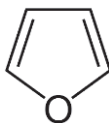


Wzór strukturalny dibenzodioksyny

Największym środowiskowym źródłem tych związków jest spalanie odpadów (przemysłowych, komunalnych i medycznych), zawierających chlorowane związki organiczne. Dioksyny powstają również jako produkty uboczne, np. w produkcji tworzyw sztucznych oraz niektórych pestycydów. Główną gałęzią przemysłu odpowiedzialną za ich emisję jest przemysł celulozowo-papierniczy i przemysł

metalowy, a w mniejszym stopniu także przemysł tekstylny i skórzany. Dioksyny mogą również powstawać na drodze samorzutnej syntezy w procesach składowania odpadów (np. w składowiskach odpadów czy kompostowniach).

Furan (C_4H_4O) to cykliczny eter o charakterze aromatycznym, który jest znacznie bardziej reaktywny niż benzen. W środowisku kwasowym polimeryzuje. W warunkach normalnych jest przezroczystą, bezbarwną cieczą o intensywnym, słodkawym zapachu chloroformu.



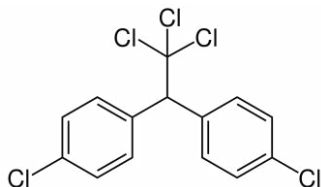
Furan

Obecność furanów w środowisku jest w większości przypadków wynikiem działalności człowieka, a przede wszystkim spalania odpadów, wytopu metali czy też produkcji przemysłowej opartej o związki chloru. Jednym z istotniejszych źródeł furanów są także oleje elektroizolacyjne, wykorzystywane w dużych ilościach w transformatorach energetycznych. Obecność związków furanu w tych olejach związana jest z termohydrolityczną degradacją celulozy stosowanej również do celów izolacyjnych w transformatorach. W związku z tym działania ratownicze na miejscu wycieków olejów transformatorowych lub na składowiskach wycofanych olejów transformatorowych powinny uwzględniać możliwość kontaktu z pochodnymi furanu.

Właściwości fizykochemiczne furanu

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartość
1	Masa molowa	68,07 g/mol
2	Gęstość (20°C)	0,9371 g/cm ³ (ciecz)
3	Temperatura wrzenia	31,3–31,5°C
4	Temperatura topnienia	-86–85°C
5	Punkt krytyczny	214°C, 52,5 MPa
6	Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach org.	dobra – w etanolu, eterze dietylowym
7	Rozpuszczalność w wodzie	dobra
8	Temperatura zapłonu	-35°C
9	Temperatura samozapłonu	390°C
10	Górna granica wybuchowości (GGW)	14,3% obj.
11	Dolna granica wybuchowości (DGW)	2,3% obj.

Pestycydy to syntetyczne lub naturalne substancje używane do zwalczania organizmów szkodliwych lub niepożądanych, stosowane głównie do ochrony roślin uprawnych, lasów, zbiorników wodnych, ale także zwierząt, ludzi, produktów żywnościowych w budynkach inwentarskich, mieszkalnych, szpitalnych i magazynach.



Dichlorodifenylotrichloroetan (DDT)

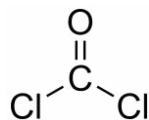
Jednym z powszechnie stosowanych środków owadobójczych do lat 60. ubiegłego wieku był preparat o popularnej nazwie handlowej Azotox (DDT – *DichloroDifenyloTrichloroetan*). W Polsce zakaz stosowania DDT obowiązuje od 1976 r., ale szkodliwe odpady mogą jeszcze znajdować się w nielegalnych mogiłnikach lub na innych składowiskach.

Działanie pestycydów nie ogranicza się tylko do likwidacji szkodników. W wielu przypadkach niszczą one także wszystkie organizmy, w tym również pożyteczne, bytujące na danym obszarze. W wyniku rozprzestrzeniania pestycydów przez wiatr lub spłukiwania ich przez ulewne deszcze dochodzi do skażenia zbiorników wodnych i cieków. W końcowym efekcie trafiają one do gleby, powodując jej długotrwałe zmiany. Innym ujemnym skutkiem masowego stosowania pestycydów jest uodpornienie się szkodników na trucizny. Pestycydy stanowią także bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia, a niekiedy i życia człowieka.

Gazy bojowe

Gazy bojowe to broń chemiczna, w której czynnikiem rażącym jest toksyczny związek chemiczny. Do popularnych bojowych środków trujących zalicza się m.in. fosgen (środek krztuszący) i sarin (środek paralityczno-drgawkowy).

Fosgen (COCl_2) to związek organiczny z grupy chlorków kwasowych. Jest to bezbarwny gaz, silnie trujący i duszący, o zapachu świeżo skoszonej trawy lub zgniłych owoców. Pewne ilości fosgenu powstają w procesach spalania, w których obecne są związki chloru, np. pożar lasu, spalanie PVC i freonów, wypełniających instalacje chłodnicze. Może powstawać w wysokiej temperaturze i w obecności pary wodnej podczas gaszenia ognia gaśnicami tetrowymi (był to jeden z powodów ich wycofania). Pod wpływem promieniowania UV w obecności tlenu chloroform (CHCl_3) powoli przekształca się w fosgen, dlatego przechowuje się go w butelkach z ciemnego szkła. Fosgen stosowany jest w syntezie związków organicznych, w przemyśle farmaceutycznym, przy produkcji barwników oraz tworzyw sztucznych, np. poliwęglanów, pianki poliuretanowej.



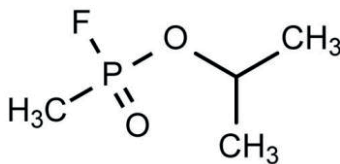
Fosgen (dichlorek karbonylku, dichlorek kwasu węglowego)

Fosgen wykorzystywany był jako gaz bojowy. Powoduje on wypełnianie płuc płynem, co uniemożliwia przyswajanie tlenu. Wykazuje opóźnione działanie (po-
rażeni, nie zdradzający objawów zatrucia, mogą umrzeć w ciągu 48 godzin).

Właściwości fizykochemiczne fosgenu

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartość
1	Masa molowa	98,92 g/mol
2	Gęstość	4,03 kg/m ³ (gaz)
3	Gęstość (0°C)	1432 kg/m ³ (ciecz)
4	Temperatura wrzenia	8–8,2°C
5	Temperatura topnienia	-118°C
6	Punkt krytyczny	182°C, 55,3 MPa
7	Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach org.	dobra – w benzenie, toluenie
8	Rozpuszczalność w wodzie	słaba

Sarin (C₄H₁₀FO₂P) to bezbarwna i bezwonna ciecz, silnie toksyczny związek fosforoorganiczny. Był on stosowany jako trujący środek bojowy, zaliczany do grupy środków paralityczno-drgawkowych. Wnika do organizmu poprzez drogi oddechowe i skórę. Jest to jeden z najbardziej zabójczych gazów bojowych świata, na który nie ma antidotum.



Sarin (fluorometylofosfonian izopropylu)

Sarin przechowywany był w fazie ciekłej. Dopiero wybuch konwencjonalnego materiału podgrzewał substancję do 150°C i zmieniał ją z cieczy w gaz. Czas życia ofiar, które wdychały sarin, nie przekraczał 10 minut. Ci, którzy jedynie zetknęli się z ofiarami sarinu, byli w stanie – dzięki natychmiastowej pomocy medycznej – przeżyć, jednak ich układ nerwowy i mózg doznawały nieodwracalnych uszkodzeń.

Właściwości fizykochemiczne sarinu

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartość
1	Masa molowa	140,09 g/mol
2	Gęstość (20°C)	1,102 g/cm ³ (ciecz)
3	Temperatura wrzenia	147°C
4	Temperatura topnienia	-56°C
5	Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach org.	dobra
6	Rozpuszczalność w wodzie	dobra

3.5. Rozprzestrzenianie substancji organicznych w wodzie i glebie oraz sposoby przeciwdziałania

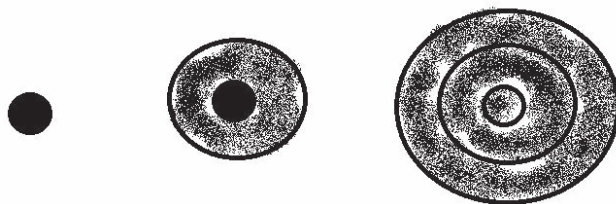
Rozlewy produktów ropopochodnych na wodach powierzchniowych

Produkty naftowe (tj. benzyny, oleje napędowe, oleje silnikowe, oleje opałowe, oleje smarowe), które przedostają się do środowiska wodnego, ulegają przeobrażeniom fizycznym i chemicznym. Ich przebieg jest uzależniony od wielu czynników zewnętrznych, tj. warunków atmosferycznych, temperatury wody, burzliwości jej przepływu i turbulencji, obecność ciał stałych w wodzie.

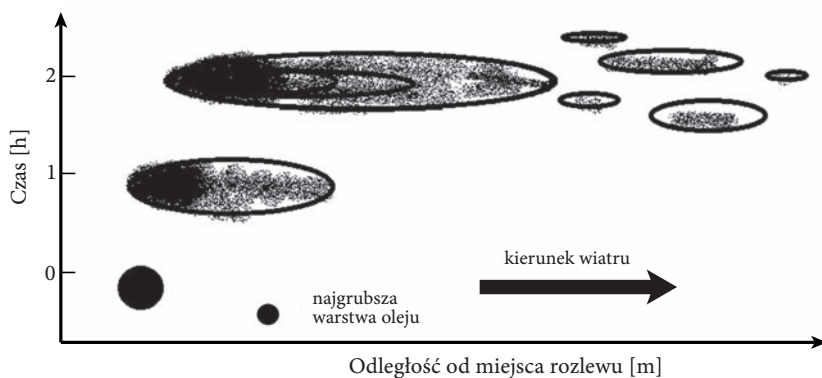
Na skuteczność działań ratowniczych wpływają:

- rozprzestrzenianie,
- odparowanie,
- przetłaczanie,
- porywanie,
- emulgacja,
- biodegradacja.

Rozprzestrzenianie. Prędkość rozprzestrzeniania produktu naftowego w wodzie zależy od jego lepkości oraz warunków zewnętrznych, tj. prędkości wiatru, prędkości nurtu, wielkości akwenu, występowania falowania i turbulencji.



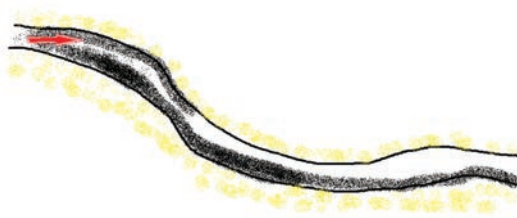
Fazy rozprzestrzeniania się plamy olejowej po dużej powierzchni wodnej bez działania wiatru



Fazy rozprzestrzeniania się plamy olejowej przy wietrze

Dwie tony oleju o średniej lepkości na spokojnej powierzchni dużego zbiornika wodnego rozprzestrzeniają się z prędkością 100–300 m/h, tworząc po kilku godzinach plamę o powierzchni kilku do kilkunastu km². Jednocześnie zmienia się grubość warstwy plamy.

Nieco inaczej zachowuje się rozlewisko produktu naftowego na wodach płynących – rzekach. Gdy rzeka jest wąska (szer. 20–30 m), produkt płynie przez pewien czas całą szerokością koryta. Przy silnym nurcie powierzchniowym następuje odrzucanie produktu w kierunku brzegu na zakolach rzeki. Prędkość czoła rozlewu kształtuje się na poziomie ok. 80% prędkości nurtu powierzchniowego.



Rozprzestrzenianie się plamy olejowej w nurcie wąskiej rzeki

Gdy rzeka jest szeroka, znacznie silniejsze jest oddziaływanie wiatru, falowania, lokalnych płyczn i grobli. Produkt ma możliwość rozprzestrzeniania się pod wpływem sił grawitacji. Zanieczyszczenie całej rzeki jest rzadkie. Po kilku godzinach produkt płynie już tylko wzdłuż jednego lub obu brzegów. Prędkość przemieszczania się czoła rozlewu nie przekracza 60% wartości prędkości nurtu. W przypadku szerokich rzek o nurcie płynącym z prędkością 0,1–0,2 m/s wiatr może przemieszczać plamę w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu rzeki.



Rozprzestrzenianie się plamy olejowej w nurcie szerokiej rzeki

Odparowanie. Biorąc pod uwagę krajowe warunki klimatyczne, średnio odparowuje 20–40% produktu rozlanego, przy czym niskie temperatury opóźniają odparowanie, natomiast nurt rzeczny przyspiesza je. Po odparowaniu frakcji lekkich następuje zjawisko zwiększenia lepkości pozostałości. Może wtedy dojść do zmiany ciężaru właściwego i tonięcia produktu naftowego.

Lotne składniki produktów naftowych zaczynają odparowywać natychmiast po przedostaniu się do środowiska wodnego. Tempo odparowania zależy m.in. od:

- początkowego składu produktu naftowego,
- powierzchni rozlewiska,
- temperatury wody,
- temperatury otoczenia.

Przetłaczanie. Jest to zjawisko przenoszenia cząstek produktu naftowego, przemieszczającego się w warstwie powierzchniowej wody pod przeszkodą stałą, gdy warstwa produktu jest większa od zanurzenia przeszkody. Występuje, gdy prędkość nurtu wynosi $<0,5$ m/s.

Porywanie. Jest to zjawisko przedostawania się cząstek produktu naftowego, przemieszczającego się w warstwie powierzchniowej wody pod przeszkodą stałą. Rozpoczyna się, gdy prędkość nurtu w stosunku do przeszkody stałej wynosi $>0,5$ m/s. W Polsce zjawisko to występuje często (prędkość nurtu 0,5–2,5 m/s).

Emulgacja. Produkt naftowy, który przedostał się do środowiska wodnego, ulega zmieszaniu z wodą, tworząc w większości przypadków emulsję wodno-olejową. Powstała emulsja jest dwuskładnikową, stabilną mieszaniną, zawierającą 10–80% wody (w Polsce ok. 30%), co w praktyce oznacza, że ilość mieszaniny produktu naftowego i wody do zebrania podczas akcji ratowniczych jest większa o ok. 30% od ilości produktu, jaki przedostał się do środowiska.

Biodegradacja. Olej w środowisku wodnym ulega biologicznemu rozkładowi przez mikroorganizmy, którego szybkość i stopień uzależniony jest od budowy chemicznej, temperatury otoczenia i dostępności pożywek bogatych w fosfor, tlen, azot.

Wyróżnia się kilka kluczowych etapów postępowania podczas likwidacji rozlewów produktów naftowych:

- ograniczenie wielkości rozlewu,
- usuwanie oleju z powierzchni wody,
- gromadzenie mieszaniny wodno-olejowej,
- doczyszczanie powierzchni wody,
- utylizacja zebranego oleju.

Do usuwania oleju z powierzchni wody najczęściej stosuje się:

- zapory przeciwoleje
 - elastyczne – z tworzyw sztucznych, łatwo zmieniają kształt,
 - sztywne pomostowe – konstrukcje przeznaczone na rzeki szybko płynące,
 - sorpcyjne – do końcowego doczyszczania wód powierzchniowych z pozostałościowego filmu olejowego (z wsadem syntetycznym lub naturalnym),
 - zastawki – do zatrzymywania oleju i przepuszczania wody (w rowach melioracyjnych, strumykach i małych rzekach o szer. ok. 3 m);
- zbieracze olejów
 - przelewowo-pompowe – do usuwania olejów o małych lepkościach,
 - sorpcyjne – do olejów o średniej lepkości,
 - adhezyjne – wykorzystujące zjawisko przylegania oleju do powierzchni gładkiego ciała stałego (metal, tworzywa sztuczne).

Ponadto, do likwidacji niekontrolowanych wycieków olejowych na wodach powierzchniowych stosuje się:

- sorbenty (pochodzenia syntetycznego lub naturalnego, np. trociny, otręby zbożowe, słoma, piasek, popiół, siano, trzcina), które powodują utratę zdolności plamy olejowej do niekontrolowanego rozprzestrzeniania się i możliwość jej kierowania na obszar, na którym może zostać zebrana,
- dyspergatory (środki powierzchniowo czynne), które przyczyniają się do zmniejszenia napięcia międzyfazowego i stworzenia warunków do rozbicia plamy.

Rekultywacja zaolejonych gleb

Produkt naftowy rozlany na powierzchni gleby częściowo odparowuje, a częściowo wnika w jej głąb. Szybkość i głębokość penetracji zależy od ilości i lepkości produktu oraz rodzaju gruntu. Odparowanie lotnych substancji ułatwia usuwanie zanieczyszczeń, ale niesie też zagrożenie wybuchem. Czas trwania zagrożenia wybuchem jest krótszy, gdy podłoże jest trudno przepuszczalne, w związku z czym powierzchnia rozlewu jest duża i odparowanie lekkich frakcji szybsze.

Początkowa prędkość wnikania produktu naftowego jest dość znaczna i tym większa, im mniejsza jest jego lepkość i większa porowatość gruntu. Jeżeli do otoczenia dostało się 10–50 t produktu naftowego, głębokość przenikania może dochodzić nawet do 10–15 m, co jest równoznaczne ze skażeniem wód gruntowych. Jeżeli produkt podczas wnikania w podłoże napotka np. glinę lub wody gruntowe, to migruje wówczas w kierunku poziomym aż do związania z gruntem lub wypłynięcia na wody powierzchniowe. Przykładowa prędkość przenikania nafty (o małej gęstości) wynosi ok. 5 m/h w przypadku piasku gruboziarnistego, a piasku drobnoziarnistego – ok. 1,5 cm/rok.

Likwidacja skażenia gruntu i wód podziemnych polega na szybkim sporządzeniu mapy skażenia gruntu, ograniczeniu rozprzestrzeniania się produktu naftowego oraz **rekultywacji**, czyli przywróceniu im wartości użytkowych i/lub przyrodniczych.

Kluczowe etapy rekultywacji to:

- rekultywacja wstępna – odzyskiwanie wolnego produktu naftowego (rowy, otwory studienne, użycie czepaków, pompowanie produktu),
- rekultywacja właściwa – usuwanie z gruntu i wód podziemnych węglowodórów rozpuszczalnych, zaadsorbowanych oraz par węglowodórów występujących w sferze aeracji (najczęściej metodą rolniczą, polegającą na rozłożeniu wykopanego gruntu cienką warstwą nieprzekraczającą 0,5 m na powierzchni, a następnie okresowym przeorywaniu lub głębokim bronowaniem oraz dodawaniu odżywek i zraszaniu; wzmożony rozwój mikroorganizmów powoduje biodegradację),
- rekultywacja końcowa – doczyszczanie miejsca skażenia do określonego poziomu czystości, wynikającego z oceny zagrożenia oraz normy dla wód pitnych.

4. Pobór prób i identyfikacja związków chemicznych

4.1. Zasady poboru próbek gazowych, ciekłych i stałych

Pobieranie próbek jest procesem mającym kluczowe znaczenie dla uzyskania prawidłowych wyników analiz fizykochemicznych badanego materiału. Uzyskanie **reprezentatywnej próbki**, czyli takiej, której właściwości fizykochemiczne odpowiadałyby uśrednionym właściwościom badanego materiału (w całej jego objętości), wymaga odpowiedniego przygotowania tego procesu i samego poboru:

- pobór powinien być przeprowadzony w określonych, wcześniej zaplanowanych punktach przestrzeni, w której znajduje się materiał badawczy, a punkty poboru powinny być łatwo dostępne,
- pobór powinien być zrealizowany zgodnie z przyjętą i powtarzalną procedurą (sposób poboru, rodzaj próbników, objętość próbek, czas i częstotliwość poboru próbek), w sposób bezpieczny dla osoby pobierającej próbkę,
- pobrana próbka musi być przechowywana w sposób zapewniający niezmiennosc parametrów oraz ograniczający możliwość jej zanieczyszczenia lub degradacji, ewentualnie interakcji z materiałem pojemnika (do tego celu stosuje się odpowiednie naczynia na próbki ciekłe i stałe oraz próbniki lub worki na próbki gazowe).

Zazwyczaj próbki pobierane są z kilku miejsc większej partii badanego materiału, co w przypadku niejednorodności materiału pozwala na zwiększenie prawdopodobieństwa uzyskania reprezentatywnego materiału do badań. Uzyskuje się w ten sposób **próbki pierwotne**. Ich zmieszanie (homogenizacja) pozwala na uzyskanie próbki ogólnej (próbka pierwotna zmieszana), czyli próbki reprezentatywnej, której właściwości wynikające ze składu chemicznego z dużym prawdopodobieństwem odzwierciedlają właściwości danej partii materiału. Następnie z próbki reprezentatywnej pobierana jest mniejsza ilość, wystarczająca do przeprowadzenia wszystkich zaplanowanych badań analitycznych. Próbka ta nosi nazwę **próbki laboratoryjnej**, która jest rozdzielana na próbki analityczne, poddawane poszczególnym badaniom.

W zależności od stanu skupienia badanego materiału, jego jednorodności oraz wymagań proceduralnych stosowane są różne techniki poboru, a także określana jest liczebność i lokalizacja punktów poboru próbki.

Przykładowe próbniki do poboru próbek o różnym stanie skupienia

Próbki gazowe	Próbki ciekłe	Próbki stałe
– pompki wyposażone w worki typu Tedlar, – rurki sorpcyjne, – płuczki, – pipety gazowe	– próbniki np. typu butelka w koszu, – pipety probiercze, – czerpaki, – próbniki rurowo-tłokowe	– próbniki komorowe do przekłuwania, – szufelki, – próbniki spiralne, – świdry



próbnik komorowy do poboru próbek stałych – sypkich



czerpaki do poboru próbek ciekłych



zestaw do poboru próbek gazowych do worka tedlarowego

Przykładowe przyrządy do poboru próbek

Próbki powinny być pobierane do właściwych naczyń, których objętość/masa jest zależna od zakresu zaplanowanych badań i przewidywanej liczby powtórzeń (przynajmniej dwukrotne powtórzenie pomiarów). Najbardziej uniwersalnym materiałem opakowaniowym na próbki jest szkło. Charakteryzuje się ono wysoką obojętnością chemiczną, ale ma też pewne wady – łatwo się tłucze i nie jest bezpieczne do pobierania próbek pod ciśnieniem wyższym niż atmosferyczne. Innymi materiałami, z których wykonane są opakowania, może być stal nierdzewna lub tworzywa sztuczne. Mogą one jednak wykazywać interakcje z pobraną próbką. Przykładowo poli(tereftalan etylenu) jest obojętny chemicznie, ale może wykazywać właściwości adsorbujące względem niektórych związków chemicznych.

Każde opakowanie próbki powinno być czyste i suche, posiadać szczelne zamknięcie oraz być opatrzone odpowiednim opisem, tj.: nazwa i typ próbki, miejsce i data poboru oraz identyfikacja osoby pobierającej.

Próbki gazowe pobiera się manualnie lub automatycznie. W tym drugim przypadku pobór połączony jest z jednoczesną analizą gazów, tj. CO_2 , HCl , H_2S , NO_2 , Cl_2 , COCl_2 , NH_3 , SO_2 (zazwyczaj stosowane są analizatory gazów z dedykowanymi rurkami sorpcyjnymi).

Przykłady materiałów opakowaniowych do przechowywania próbek substancji chemicznych

Substancja chemiczna	Materiał opakowania				
	stal nierdzewna	aluminium	poli(tereftalan etyleny)	poliamid	szkło
Ditlenek węgla	×	×	–	×	×
Tlenek węgla	×	×	–	×	×
Tlenosiarczek węgla	×	×	–	×	×
Węglowodory	×	×	–	×	×
Siarkowodór	–	–	×	×	×
Rtęć	–	–	–	–	×
Metanol	×	×	–	×	×
Tiole	–	–	–	×	×

Metody manualne można podzielić na: sedymentacyjne, izolacyjne i aspiracyjne. **Metody sedymentacyjne** polegają na osadzaniu grawitacyjnym stałego materiału, zawieszonego pierwotnie w gazie, na odpowiednim podłożu. Stosuje się je do wydzielenia z gazu ciała stałego, które jest poddawane następnie badaniom analitycznym. **Metody izolacyjne** (np. z wykorzystaniem worków typu Tedlar lub pipet gazowych) są stosowane w przypadku próbek gazowych, zawierających wysokie stężenia oznaczanych substancji. W przypadku stosowania tych metod do próbника pobiera się określoną objętość gazu, a następnie poddaje go analizie. Natomiast **metody aspiracyjne** (np. z wykorzystaniem filtrów lub rurek sorpcyjnych) są stosowane w przypadku próbek, zawierających niskie stężenia oznaczanych substancji (zanieczyszczeń, toksyn). W tym przypadku konieczne jest przepuszczenie przez materiał sorpcyjny znanej objętości gazu, zmierzonej za pomocą rotametu lub innego miernika przepływu objętościowego. Wybór materiału sorpcyjnego uzależniony jest od rodzaju pochłanianej substancji (konieczne jest powinowactwo chemiczne, czyli podobieństwo budowy). W przypadku stosowania rurek sorpcyjnych po zakończeniu poboru próbki obydwa końce muszą być niezwłocznie zamknięte. Przy pobieraniu próbek gazowych należy stosować wężyki odporne chemicznie np. teflonowe. Metody izolacyjne lub aspiracyjne mogą być realizowane technikami pasywnymi (wykorzystującymi nadciśnienie lub grawitację) lub aktywnymi (wykorzystującymi zasysanie).

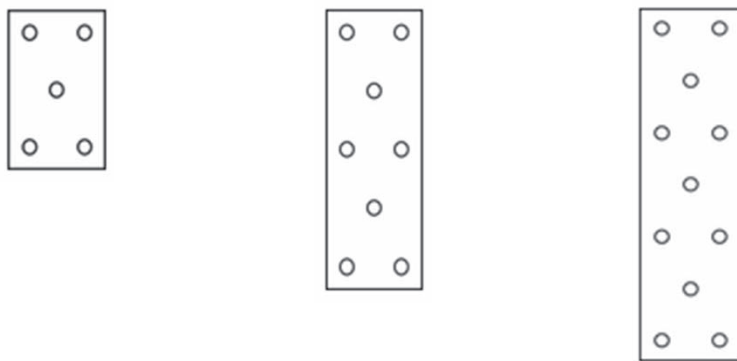
W przypadku ciekłych produktów jednorodnych, umieszczonych w zbiornikach, pobiera się tzw. **próbki punktowe**. Jeżeli nie ma pewności co do jednorodności materiału, należy pobrać próbki z kilku poziomów (np. z trzech poziomów: próbkę górną, środkową i dolną) i zbadać laboratoryjnie właściwości każdej z nich.

Sposób poboru oraz wielkość próbki stałej zależy od rozdrobnienia sypkiego materiału (granulacji). Im większa średnica ziaren materiału, tym większą próbkę reprezentatywną należy pobrać.

Zależność wielkości pobieranej próbki od granulacji materiału

Wielkość ziarna [mm]	Masa próbki [g]
< 1	100
1–10	200
11–50	1000
> 50	2500

Najłatwiej pobierać materiał o granulacji poniżej 3 mm. Służą do tego celu m.in. próbniki komorowe. W przypadku produktów sypkich umieszczonych luzem w dużym zbiorniku (bez indywidualnych opakowań) pobiera się takie same ilości próbek pierwotnych z co najmniej pięciu miejsc. Liczba próbek pierwotnych, jakie należy pobrać, zależy od całkowitej objętości/masy materiału, rodzaju zbiornika oraz praktycznych możliwości w zakresie pobierania próbek. Przykładowo, jeśli materiał jest luzem transportowany w wagonach lub samochodach ciężarowych, próbki pobiera się z każdego wagonu lub komory ładunkowej pojazdu. W przypadku wagonów lub samochodów przewożących do 15 ton materiału sypkiego należy pobrać próbki z 5 punktów ze środkowej części w odległości ok. 50 cm od ścian bocznych, w przypadku ładunku od 15 do 30 ton pobiera się próbki z 8 punktów, a w przypadku wagonów lub samochodów przewożących od 30 do 50 ton z 11 punktów.



Schemat usytuowania punktów poboru próbek materiałów sypkich transportowanych luzem

4.2. Wykorzystanie metod instrumentalnych do identyfikacji związków chemicznych

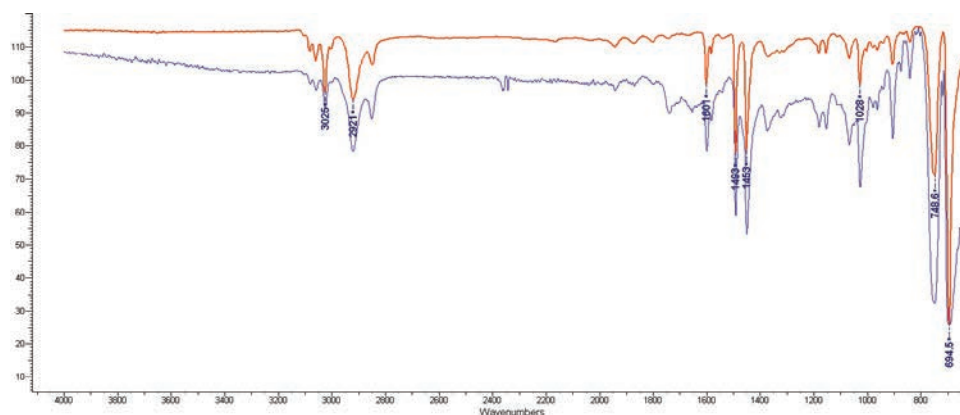
Podczas identyfikacji związków chemicznych pomocne są techniki instrumentalne. Dostarczają one cennych informacji jakościowych i ilościowych, m.in. o składzie pierwiastkowym nieznaną substancji (w tym obecności pierwiastków

toksycznych i promieniotwórczych lub pierwiastków wchodzących w skład substancji niebezpiecznych, np. chlor, fosfor, siarka) i ich strukturze chemicznej (np. na podstawie widm spektralnych). W przypadku analizy chemicznej mieszanin nieznaną substancji przydatne są techniki chromatograficzne, umożliwiające ich rozdzielenie na składniki.

Spektrofotometria w podczerwieni (IR)

Spektrofotometria IR jest metodą identyfikacji struktury chemicznej związków organicznych. Istotą tej techniki jest absorpcja promieniowania podczerwonego (w zakresie liczb falowych $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), które powoduje zmiany energii cząsteczki. Grupy funkcyjne, a także inne charakterystyczne ugrupowania atomów, zwykle absorbują promieniowanie IR w stosunkowo wąskim przedziale długości fal promieniowania elektromagnetycznego, niezależnie od budowy reszty cząsteczki. Efektem absorpcji promieniowania podczerwonego jest wystąpienie drgań (rozciągających lub deformacyjnych) wiązań chemicznych w określonych fragmentach strukturalnych cząsteczki.

W wyniku absorpcji promieniowania IR przez cząsteczkę związku chemicznego możliwe jest zarejestrowanie widma, będącego zależnością ilości pochłoniętego promieniowania od liczby falowej (odwrotności długości fali). W widmie IR rejestrowane są sygnały (piki), odpowiadające drganiom określonych układów strukturalnych. Na ich podstawie możliwa jest identyfikacja budowy chemicznej analizowanej substancji z wykorzystaniem tabel korelacyjnych, w których przypisane jest położenie pasm spektralnych widma do określonych wiązań chemicznych lub komercyjnych baz danych.



Przykładowe widmo IR próbki styrenu (niebieskie) i widmo wzorcowe styrenu z bazy danych (czerwone)

Położenie przykładowych pasm spektralnych w widmie IR (wg tabel korelacyjnych)

Wiązanie chemiczne	Typ drgania	Położenie pasma [cm ⁻¹]
O-H alkohole, fenole (grupy OH niezasocjowane)	rozciągające	3550–3700
O-H alkohole, fenole (grupy OH tworzące wiązanie wodorowe)	rozciągające	3000–3500
O-H kwasy karboksylowe (grupy OH niezasocjowane)	rozciągające	3500–3550
O-H kwasy karboksylowe (grupy OH tworzące wiązania wodorowe)	rozciągające	3500–3550 szerokie pasmo
N-H aminy	rozciągające	3200–3600
C-H alkiny	rozciągające	3300
C-H aromaty i olefiny	rozciągające	3010–3100
C-H związki alifatyczne	rozciągające	2970–2850
C ^o C alkiny	rozciągające	2100–2270
C=O aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry	rozciągające	1650–1780
C=C alkeny	rozciągające	1600–1680
C=C aromaty	rozciągające	1450–1610
N-H	deformacyjne	1500–1650

Widma IR można wykorzystać do oznaczeń ilościowych substancji, ponieważ ze wzrostem zawartości badanej substancji w próbce, w stałych warunkach wykonania pomiaru, zwiększa się pole powierzchni pod pikiem charakterystycznego pasma. Mówi o tym **prawo Lamberta-Beera**: *absorbancja jest wprost proporcjonalna do stężenia i grubości warstwy roztworu, przez który przechodzi promieniowanie*:

$$A = kcl$$

gdzie:

- A – absorbancja,
- k – stała proporcjonalności (współczynnik absorpcji),
- c – stężenie substancji w roztworze,
- l – grubość warstwy absorbującej.

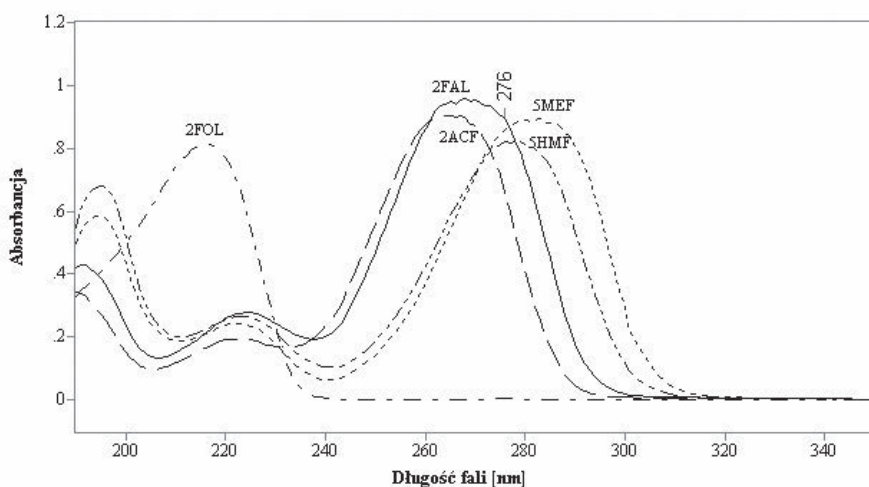
Analiza ilościowa wymaga wyznaczenia krzywej kalibracyjnej, która jest zależnością pola powierzchni pod pikiem pasma charakterystycznego dla określonej grupy funkcyjnej (lub ugrupowania atomów) od stężenia substancji (zawierającej tę grupę funkcyjną lub ugrupowanie atomów) w roztworze wzorcowym.

Spektrofotometria w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego (UV/Vis)

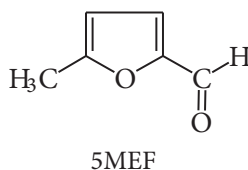
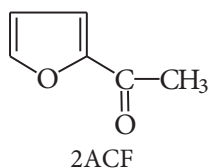
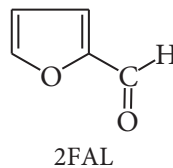
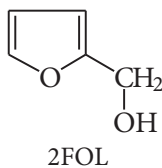
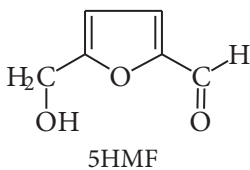
Spektrofotometria UV-Vis to technika, w której do celów analitycznych wykorzystuje się przejścia energetyczne zachodzące w cząsteczkach, spowodowane absorpcją promieniowania elektromagnetycznego w zakresie ultrafioletu UV (200–400 nm)

i światła widzialnego Vis (400–800 nm). Absorpcja promieniowania UV jest możliwa wyłącznie przez **układy chromoforowe** (wiązania wielokrotne w alkenach, alkinach i pierścieniu aromatycznym, grupie azowej $-N=N-$, grupie nitrozowej $-N=O$, grupie nitrowej $-NO_2$, grupie karbonylowej $C=O$), a obecność **grup auksochromowych** (grupa metylowa $-CH_3$, grupa hydroksylowa $-OH$, grupa aminowa $-NH_2$) intensyfikuje efekt absorpcji promieniowania, a także wpływa na położenie pasma. Efektem absorpcji tego promieniowania jest możliwość rejestracji widm UV.

Przykładowo pasma absorpcyjne w widmie pochodnych furanu związane są z obecnością wiązań nienasyconych w pierścieniu furanu (układ chromoforowy), natomiast przesunięcia położenia tych pasm wynikają z obecności różnych grup auksochromowych.



Przykładowe widma UV pochodnych furanu



Struktury chemiczne pochodnych furanu, dla których zarejestrowano powyższe widma UV

Metodą tą można oznaczać substancje organiczne (np. węglowodory aromatyczne, aldehydy, ketony, kwasy i aminy) i nieorganiczne (np. SO_2) wykazujące absorpcję w UV oraz związki absorbujące promieniowanie w zakresie Vis, w tym barwne związki organiczne i sole metali (np. KMnO_4 , CuSO_4) oraz substancje, których formy absorbujące promieniowanie uzyskuje się na drodze reakcji chemicznych.

Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska (XRF)

XRF jest metodą analityczną polegającą na pomiarze emisji charakterystycznego wtórnego (fluorescencyjnego) promieniowania z próbki wzbudzonej przez naświetlanie promieniowaniem rentgenowskim. W celu wyzwolenia promieniowania charakterystycznego dla zawartych w próbce pierwiastków stosuje się promieniowanie X o długości fali umożliwiającej jonizację najcięższego z pierwiastków obecnych w badanej próbce. Zaletami tej techniki są: nieniszczący pomiar, łatwość przygotowania próbki, wysoka precyzja oraz możliwość badania próbek ciekłych i stałych (metale, stopy, proszki).

Legend:

- >1% (Requires Vacuum)
- >0.1% (With Helium Purge)
- >0.01% (100ppm)
- >0.001% (10ppm)

Układ okresowy z zaznaczonymi pierwiastkami możliwymi do identyfikacji metodą XRF
(źródło: <https://www.maplaboratory.net/uploads/1/2/4/6/124617405/editor/periodictablexrf3.png?1593159625>)

Najczęściej fluorescencję rentgenowską wykorzystuje się do określania składu pierwiastkowego szerokiej gamy materiałów stałych i ciekłych (w szczególności do identyfikacji metali, w tym metali ciężkich oraz promieniotwórczych).

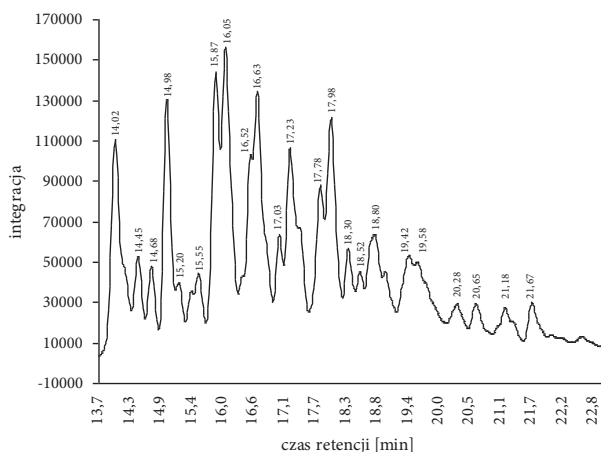
Metody chromatograficzne

Chromatografia jest techniką rozdzielania lub badania składu mieszaniny jednorodnej. Rozdział następuje w wyniku różnego powinowactwa składników

mieszaniny przepływającej przez złożę, czyli wypełnienie kolumny chromatograficznej. Nośnikiem rozdzielanej mieszaniny jest tzw. faza ruchoma (**eluent**), która wraz z próbką przepływa przez złożę (fazę stacjonarną), czyli substancję wykazującą zdolności sorpcyjne lub w inny sposób oddziałującą na mieszaninę. Podczas przepływu eluentu przez fazę stacjonarną następuje wymywanie zaadsorbowanych składników mieszaniny. Roztwór zawierający wymyte substancje to **eluat**. Intensywność tego procesu jest różna dla poszczególnych składników. Jedne są zatrzymywane w fazie stacjonarnej dłużej, inne krócej, dzięki czemu możliwa jest ich separacja. Czas przebywania danego składnika w kolumnie nazywany jest **czasem retencji**.

Po rozdzieleniu mieszaniny przeprowadza się detekcję poszczególnych składników. Ich identyfikacja jest realizowana za pomocą odpowiednio dobranych detektorów, które przetwarzają sygnały na wykres, nazywany chromatogramem. Sygnały rejestrowane na chromatogramie są nazywane pikami chromatograficznymi i każdy z nich, przy optymalnym rozdziale, powinien odpowiadać jednemu składnikowi obecnemu w badanej próbce. Podczas identyfikacji pomocne są wzorce i bazy chromatogramów substancji wzorcowych.

Na jakość rozdziału chromatograficznego ma wpływ szereg czynników, a w szczególności: rodzaj fazy stacjonarnej, długość kolumny, średnica ziaren wypełnienia, rodzaj fazy ruchomej, temperatura pracy kolumny, przepływ fazy ruchomej. Na przykład im wolniejszy jest przepływ fazy ruchomej, tym dłużej próbka przebywa w kolumnie i zazwyczaj rozdział jest efektywniejszy. Podobnie wydłużenie kolumny powoduje dłuższy czas oddziaływania próbki z fazą stacjonarną, co w konsekwencji również prowadzi zazwyczaj do lepszego rozdziału badanej próbki na składniki.



Przykładowy chromatogram mieszaniny węglowodorów aromatycznych

W zależności od rodzaju eluentu metody chromatograficzne dzieli się na chromatografię cieczową (eluentem jest ciecz) i gazową (eluentem jest gaz), a także nadkrytyczną (eluentem jest substancja w stanie nadkrytycznym). Najczęściej do typowej pracy analitycznej wykorzystuje się chromatografię cieczową i gazową, w których faza stacjonarna umieszczona jest w kolumnach. Chromatografię cieczową stosuje się do rozdzielu próbek ciekłych, które są trudno lotne, natomiast chromatografię gazową – głównie do rozdzielania mieszanin gazowych lub ciekłych o wysokiej lotności, która umożliwia odparowanie próbki po jej zadozowaniu do chromatografu.

Chromatografia cieczowa jest metodą podziałową, w której fazą ruchomą jest ciecz (np. woda, acetonitryl, heksan), a fazą stacjonarną sorbenty stałe (np. żel krzemionkowy). W zależności od polarności poszczególnych faz wyróżnia się dwa typy układu elucyjnego: **układ odwrócony** (faza ruchoma jest polarna, a faza stacjonarna niepolarna) oraz **układ normalny** (faza ruchoma jest niepolarna, a faza stacjonarna polarna). Doboru rozpuszczalnika (fazy ruchomej) dokonuje się na podstawie danych o jego mocy elucyjnej, czyli zdolności do wymywania składników badanej substancji z fazy stacjonarnej. Rozpuszczalnik o wyższej mocy elucyjnej szybciej wymywa poszczególne składniki próbki niż rozpuszczalnik o niższej. Informacje o oddziaływaniu fazy ruchomej w określonym układzie elucyjnym można uzyskać z **szeregu eluotropowego**, który hierarchizuje rozpuszczalniki według wzrastającej mocy elucyjnej.

n-heptan	
n-heksan	
cykloheksan	
tetrachlorek węgla	
eter izopropylowy	
chloroform	
chlorek metylenu	
eter metylo- <i>tert</i> -butylowy	
tetrahydrofuran	
octan etylu	
trietyloamina	
acetonitryl	
dioksan	
<i>tert</i> -butanol	
n-butanol	
izopopanol	
etanol	
metanol	
woda	

MOC ELUCYJNA

normalny układ faz

odwrócony układ faz

Szereg eluotropowy rozpuszczalników

Dobór fazy stacjonarnej i ruchomej oraz specyfika struktury chemicznej składników rozdzielanych mieszanin determinuje także dobór detektora.

Charakterystyka detektorów stosowanych w chromatografii cieczowej

Rodzaj detektora	Czułość	Selektywność	Zakres zastosowań
UV-VIS	dobra	dobra	Bardzo szeroki (do próbek zawierających wiązania wielokrotne lub barwnych)
UV-VIS DAD	dobra	bardzo dobra	Bardzo szeroki (do próbek zawierających wiązania wielokrotne lub barwnych)
Fluorescencyjny	bardzo dobra	bardzo dobra	Wąski (do próbek wykazujących fluorescencję po naświetleniu UV)
Refraktometryczny	słaba	dobra	Szeroki (uniwersalny – do każdego rodzaju substancji)
Elektrochemiczny	bardzo dobra	bardzo dobra	Wąski (tylko do substancji, które można zredukować lub utlenić w komórce przepływowej przy udziale przyłożonego potencjału elektrycznego)
Spektroskopia mas	dobra	bardzo dobra	Wąski (próbki muszą ulegać jonizacji)

Najbardziej uniwersalnym detektorem, stosowanym w chromatografii cieczowej jest detektor refraktometryczny, którego działanie polega na pomiarze współczynnika załamania światła.

Charakterystyka detektorów wykorzystywanych w chromatografii gazowej

Typ detektora	Zasada działania	Zakres zastosowań	Selektywność, czułość
Ciepłno-przewodnościowy (TCD)	Zmiana przewodnictwa elektrycznego substancji na skutek pochłonięcia ciepła	Możliwość detekcji substancji organicznych i nieorganicznych (np. woda, tlen, azot)	Detektor uniwersalny, czułość zależy od rodzaju gazu nośnego
Płomieniowo-jonizacyjny (FID)	Zmiana przewodnictwa elektrycznego substancji na skutek jonizacji podczas spalania w płomieniu wodorowo-powietrznym	Zakres stosowania bardzo szeroki, możliwość wykrywania większości związków organicznych (oprócz formaldehydu i kwasu mrówkowego)	Detektor uniwersalny, bardzo duża czułość
Foto-jonizacyjny (PID)	Zmiana przewodności elektrycznej substancji na skutek jonizacji pod wpływem promieniowania UV	Zamiennik detektora FID, dodatkowo umożliwia oznaczanie formaldehydu	Detektor uniwersalny, czułość niższa niż FID
Wychwyty elektronów (ECD)	Zmiana przewodnictwa elektrycznego substancji na skutek jonizacji pod wpływem promieniowania emitowanego przez izotop ^{63}Ni	Detekcja śladowych ilości chlorowcopochodnych związków organicznych	Detektor specyficzny, bardzo duża czułość

Chromatografia gazowa jest techniką rozdzielania mieszanin substancji lotnych w kolumnie chromatograficznej, w której fazę ruchomą stanowi gaz nośny (np. hel, azot, argon), a fazę stacjonarną wypełnienie kolumny (najczęściej jest to kolumna kapilarna). W trakcie procesu rozdzielania każdy ze składników można zidentyfikować, stosując odpowiedni detektor lub sprzężoną technikę spektralną (np. spektrometria mas lub IR). Możliwość oznaczania składników rozdzielanych mieszanin za pomocą GC jest zależna nie tylko od rodzaju kolumny i warunków termicznych pracy kolumny, ale również od zastosowanego detektora. Szczególnie podczas analizy ilościowej pomocne są odpowiednie wzorce, a podczas analizy jakościowej – bazy danych wzorcowych.

W przypadku stosowania sprzężonych technik spektralnych istnieje możliwość wygenerowania widm (np. MS lub IR) dla każdego piksu chromatograficznego, a następnie porównania go z widmami z baz danych.

4.3. Wstępna identyfikacja tworzyw sztucznych

Tworzywa sztuczne są to materiały oparte na polimerach syntetycznych, w skład których wchodzi barwniki i różnego rodzaju dodatki nadające im określone właściwości fizyczne (np. napelniacze, środki spieniające, stabilizatory termiczne i UV, środki antystatyczne). W zależności od zachowania się podczas ogrzewania, tworzywa sztuczne dzieli się na termoplastyczne i termoutwardzalne.

Tworzywa termoplastyczne (termoplasty) w warunkach określonej temperatury i ciśnienia mają właściwości lepkiego płynu. Można je kształtować poprzez tłoczenie i wtryskiwanie w podwyższonej temperaturze, a następnie szybkie schłodzenie do temperatury użytkowej. Termoplasty można wielokrotnie przetwarzać. Z tworzyw termoplastycznych za pomocą technologii wtrysku wytwarza się naczynia domowego użytku, elementy zabawek, mebli i karoserii samochodów, natomiast w procesach ciągłego tłoczenia i wytłaczania otrzymuje się rury i folie. Wydmuchiwanie tworzyw termoplastycznych jest z kolei stosowane masowo do produkcji plastikowych butelek. Do najczęściej stosowanych tworzyw termoplastycznych można zaliczyć: polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS), poliamidy (PA) oraz poli(chlorek winylu) (PVC). **Tworzywa termoutwardzalne** przechodzą natomiast nieodwracalnie ze stanu plastycznego w stan utwardzony, pod wpływem podwyższonej temperatury. Ich zaletami, które wpływają na powszechność zastosowań, są: sztywność, stabilność wymiarów, nierozpuszczalność, nietopliwość oraz dobre właściwości elektroizolacyjne. Ich wadą jest natomiast kruchość oraz niemożliwość powtórnego formowania. Tworzywa termoutwardzalne są głównie stosowane do tłoczenia laminatów, tworzyw piankowych, żywic technicznych, klejów i lakierów.

Polietylen jest giętki, woskowaty, przezroczysty, palny. Traci elastyczność pod wpływem światła słonecznego i wilgoci. Folie z polietylenu charakteryzują się małą przenikalnością dla pary wodnej, łatwo przepuszczają pary substancji organicznych i nie są odporne na węglowodory. Są natomiast odporne na działanie roztworów kwasów, zasad i soli oraz niską temperaturę. Polietylen jest stosowany m.in. do wyrobu folii, rur, pojemników, lin, żyłek, nart, żagli.

Polipropylen jest materiałem palnym, bezbarwnym, bezwonny i niewrażliwym na działanie wody. Wykazuje on dużą odporność chemiczną. Charakteryzuje się dobrą przepuszczalnością powietrza oraz niewielką przepuszczalnością pary wodnej. Jest materiałem obojętnym fizjologicznie oraz łatwym do przetworstwa. Elementy wykonane z polipropylenu można spawać i zgrzewać oraz metalizować i drukować. Znalazł on zastosowanie w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym (naczynia laboratoryjne, strzykawki, opakowania leków itp.), włókienniczym (włókna syntetyczne), elektronicznym (np. izolacje kabli i przewodów), samochodowym (elementy samochodów, np. zderzaki, części karoserii, wyposażenie wnętrza), a także w budownictwie i meblarstwie (izolacje piankowe, wykładziny, elementy mebli itp.), opakowalnictwie (butelki, pojemniki) oraz w produkcji artykułów gospodarstwa domowego i zabawek.

Polistyren może być bezbarwny, słabo przezroczysty lub zabarwiony na dowolne kolory. Jego zaletą w stosunku do polietylenu i polipropylenu jest niższa temperatura mięknięcia, dzięki czemu łatwiej jest z niego otrzymywać w procesie formowania wtryskowego niewielkie przedmioty o złożonych kształtach. Posiada jednak znacznie mniejszą odporność chemiczną od polietylenu i dlatego nie stosuje się go raczej do produkcji opakowań produktów żywnościowych. Polistyren stosowany jest natomiast w produkcji sztucznej biżuterii, szczoteczek do zębów, pudełek do płyt CD czy elementów zabawek. Największe zastosowanie polistyren znalazł w formie spienionej (styropian) do wytwarzania płyt izolacyjnych dla budownictwa oraz do produkcji opakowań.

Poliamidy mogą mieć różne właściwości fizyczne, w zależności od ich składu chemicznego i budowy cząsteczek. Stosowane są głównie do produkcji włókien (nylon) oraz tworzyw sztucznych o podwyższonej odporności mechanicznej, z przeznaczeniem na koła zębate, części maszyn, rury ciśnieniowe do cieczy, folie opakowaniowe, żyłki wędkarskie, sztuczne kości i ścięgna, itp. Włókna poliamidowe stosuje się do wytwarzania wielu wyrobów włókienniczych (np. kamizelki kuloodporne).

Poli(chlorek winylu) charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną i jest odporny na działanie wielu rozpuszczalników. Stosuje się go w budownictwie (wykładziny podłogowe, stolarka okienna i drzwiowa, listwy wykończeniowe, rury, płyty), w medycynie (dreny, sondy, cewniki), w energetyce (materiał elektroizolacyjny), w sporcie (pokrycie boisk halowej piłki nożnej, siatkowej itd.), a także

do wyrobu artykułów gospodarstwa domowego (miski, wiadra, obudowy sprzętu zmechanizowanego itp.) oraz jako igelit (nawierzchnie skoczni narciarskich i stoków zjazdowych).

Początkowo tworzywa sztuczne stanowiły substytuty tradycyjnych materiałów konstrukcyjnych, jednak stopniowo – w miarę opracowywania nowych technologii – znalazły zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki jako nowe materiały. Z czasem stały się one kłopotliwym odpadem stałym, którego składowanie jest uciążliwe i niebezpieczne dla środowiska naturalnego, ze względu na zajmowanie dużej przestrzeni, niską biodegradowalność, a dodatkowo możliwość skażenia substancjami chemicznymi (np. opakowania, zbiorniki), takimi jak: glikole pochodzące z płynów chłodniczych i hamulcowych, paliwa ciekłe i oleje smarowe, a przede wszystkim chlorowane substancje organiczne, wykorzystywane m.in. jako środki ochrony roślin. W przypadku ich pożaru powstaje niebezpieczeństwo emisji do otoczenia produktów o bardzo wysokiej toksyczności, wynikającej zarówno z emisji produktów spalania tworzywa, jak też zanieczyszczającej je substancji chemicznej. Dokładne rozpoznanie rodzaju tworzywa nie zawsze jest proste, a jego identyfikacja wymaga często wykorzystania specjalistycznych technik analitycznych.

Wstępna ocena rodzaju tworzywa sztucznego może być jednak dokonana stosunkowo prostymi metodami, tj. analiza płomieniowa i ocena odporności tworzyw na rozpuszczalniki organiczne. Uzyskana wiedza w zakresie pobieżnej identyfikacji tworzywa sztucznego pozwala na ocenę ryzyka skażenia środowiska naturalnego oraz podjęcie odpowiednich działań ratowniczych.

Identyfikacja tworzyw sztucznych metodą płomieniową

Lp.	Nazwa tworzywa	Palność	Wygląd płomienia	Wygląd tworzywa	Zapach
1	Polietylen	Łatwopalny, nie gaśnie po wyjęciu z płomienia	Żółty z niebieskim wierzchołkiem	Topi się, spływa przezroczystymi kroplami	Zapach palonej parafiny
2	Polistyren	Łatwopalny, nie gaśnie po wyjęciu z płomienia	Żółtopomarańczowy; bardzo gęsty, czarny dym	Mięknie, nadtapia się	Zapach styrenu
3	Poliamid	Średniopalny, gaśnie po wyjęciu z płomienia	Biały z żółtym wierzchołkiem	Topi się, spływa pieniącymi kroplami	Charakterystyczny
4	Poli(chlorek winylu)	Trudnopalny, gaśnie po wyjęciu z płomienia	Żółty z zielonymi brzegami; biały dym	Mięknie, ciemnieje	Ostry zapach chlorowodoru

Rozpuszczalność polimerów w substancjach organicznych

Rodzaj polimeru	Oddziaływanie rozpuszczalników organicznych							
	aceton	alkohol etylowy	benzen	octan etylu	cykloheksanon	tetrachlorometan	dioksan	kwasy octowe
Polietylen	-	-	(+)	+	-	(+)	-	-
Polistyren	×	-	+	×	-	+	+	-
Poliamid	-	-	-	-	-	-	-	+
Poli(chlorek winylu)	-	-	×	-	+	+	-	-

- nierozpuszczalny, + rozpuszczalny, (+) rozpuszczalny na gorąco, x pęczniejący

Test rozpuszczalności jest czasochłonny, ale uzyskane informacje mogą być przydatne do wstępnej oceny nie tylko rodzaju polimeru, wchodzącego w skład tworzywa sztucznego, ale także do ewentualnej oceny typu rozpuszczalnika, który znajduje się w opakowaniu wykonanym z tworzywa sztucznego. Wiedza ta, wynikająca z obserwacji stanu powierzchni opakowania, na którą oddziaływały przechowywane związki organiczne, może także być wykorzystana w działaniach służb ratownictwa chemicznego i ekologicznego.

Podczas wstępnej identyfikacji tworzyw sztucznych pomocne może być także porównanie gęstości materiału polimerowego z gęstością wody (gęstość wody wynosi 1 g/cm^3). Jeżeli próbka tworzywa sztucznego wprowadzona do naczynia z wodą będzie się unosiła na jej powierzchni, to tworzywo będzie miało gęstość mniejszą od 1 g/cm^3 , a taką gęstość mają w zasadzie jedynie poliolefiny, np. polietylen ($0,92\text{--}0,96 \text{ g/cm}^3$) lub polipropylen ($0,91\text{--}0,92 \text{ g/cm}^3$). Inne polimery mają gęstość większą od 1 g/cm^3 , czyli opadają na dno naczynia z wodą. Przykładowo gęstość polistyrenu wynosi $1,04 \text{ g/cm}^3$ (styropian $<0,04 \text{ g/cm}^3$), a poliamidów – w zależności od struktury chemicznej – kształtuje się na poziomie $1,12\text{--}1,16 \text{ g/cm}^3$.

Tworzywa sztuczne można podzielić ze względu na ich potencjał recyklingowy na siedem głównych grup: od 1 do 6 – ze wskazaniem rodzaju tworzywa, 7 – inne.



PET



HDPE



PVC



LDPE



PP



PS

Symbole graficzne umieszczane na plastikowych opakowaniach

Na każdym plastikowym opakowaniu (najczęściej na dolnej części lub na etykiecie) umieszczona jest informacja o jego składzie w postaci powszechnie rozpoznawalnego symbolu graficznego z cyfrą (od 1 do 7):

- 1 – Poli(tereftalan etylenu (PET) – używany m.in. przy produkcji plastikowych butelek na napoje, pojemników na żywność, naczyń jednorazowego użytku, włókien sztucznych.
- 2 – Polietylen wysokiej gęstości (HDPE) – używany m.in. przy produkcji pojemników, koszy na zakupy, rur, nart.
- 3 – Poli(chlorek winylu) (PVC) – używany m.in. przy produkcji folii, rur, okien, drzwi, tapet, wykładzin podłogowych i elektroizolacji.
- 4 – Polietylen niskiej gęstości (LDPE) – używany m.in. przy produkcji folii (tzw. foliówki) i opakowań jednorazowych, opakowań medycznych, wykładzin rur, izolacji kabli.
- 5 – Polipropylen (PP) – używany m.in. przy produkcji folii, opakowań, mebli, sprzętu gospodarstwa domowego i medycznego, rur, płyt, profili, włókien.
- 6 – Polistyren (PS) – używany m.in. przy produkcji sztucznej biżuterii, zabawek, izolacji (styropian).

4.4. Właściwości fizykochemiczne substancji

Jedną z podstawowych wielkości fizycznych jest **temperatura**, będąca miarą stopnia nagrzania ciał. Jednostką temperatury w układzie SI są kelwiny [K], jednak najczęściej używaną w Polsce i wielu innych krajach jednostką są stopnie Celsjusza [°C]. Przelicza się je w następujący sposób:

$$T[K] = t[°C] + 273,15$$

Punkty zerowania skali Kelwina (skali bezwzględnej) i Celsjusza są różne. Temperatura 0°C odpowiada temperaturze topnienia lodu, zaś 100°C – temperaturze wrzenia wody destylowanej pod normalnym ciśnieniem. W skali bezwzględnej nie ma temperatur ujemnych, najniższą temperaturą, tzw. zero bezwzględne, jest 0 K. Przykładowo 0 K = -273,15°C, a 0°C = 273,15 K, 100°C = 373,15 K. W praktyce dla odróżnienia obu skal najczęściej przez *t* oznacza się temperaturę w skali Celsjusza, a przez *T* – w skali Kelwina.

Do pomiaru temperatury w zakresie do 600°C stosuje się termometry, powyżej 600°C – pirometry. Termometry laboratoryjne mają różny zakres temperatur, zazwyczaj od 0 do 150°C. Najbardziej popularne są szklane termometry: ze szlifem lub bagietkowe. Oprócz termometrów szklanych stosuje się także termometry elektroniczne oparte na termoparach, które zazwyczaj mają bardzo szeroki zakres mierzonej temperatury. Stosuje się je zwykle przy stolikach grzejnych mieszadeł

magnetycznych, mikroskopach, termostatach, łaźniach itp. Często pełnią one jednocześnie rolę urządzeń regulujących temperaturę. Coraz większą popularność zyskują termometry na podczerwień (pirometry), wykorzystywane do szybkiego i bezdotykowego pomiaru temperatury obiektu pomiarowego.

Temperatura wrzenia

Proces przemiany fazy ciekłej w fazę gazową (parowanie) następuje w temperaturze wrzenia, w której ciśnienie powstającej pary jest równe ciśnieniu otoczenia, skutkiem czego jest gwałtowne parowanie w całej objętości cieczy (substancja wrze). Wrzenie wymaga dostarczania energii. Temperaturę wrzenia substancji najprościej jest wyznaczyć podczas jej destylacji, pod warunkiem że dysponuje się wystarczającą ilością próbki. Destylacja może być również stosowana do rozdzielania składników ciekłych mieszanin o różnych temperaturach wrzenia poprzez odparowanie, a następnie skroplenie.

Temperatura wrzenia jest wrażliwa na zmiany ciśnienia atmosferycznego (znacznie bardziej niż np. temperatura topnienia). Może być ona stosowana jako wielkość charakteryzująca substancję chemiczną, ale tylko wtedy, gdy równocześnie podana jest wartość ciśnienia, przy jakim dokonywany był pomiar. Procesem odwrotnym do parowania jest skraplanie lub kondensacja pary.

Do bardzo dokładnych pomiarów temperatury wrzenia (do $0,001^{\circ}\text{C}$) służy ebuliometr. Dolną część ebuliometru wypełnia się badaną cieczą, która doprowadzana jest do wrzenia. Wytworzona para wyrzuca energicznie ciecz przez rurkę na gniazdo termometryczne. Odczytana temperatura odpowiada temperaturze wrzenia. Wyrzucona z rurki ciecz spływa do naczynia, a para do chłodnicy, gdzie ulega skropleniu. Powstała ciecz spływa przez kroplomierz do naczynia.

Dostępne są także nowoczesne aparaty do automatycznego określania temperatury wrzenia i topnienia, wyposażone w kamerę wideo i kolorowe wyświetlacze umożliwiające obserwację przejścia fazowego

Temperatura topnienia/krzepnięcia

Temperatura topnienia to temperatura, w której substancja przechodzi ze stanu stałego do stanu ciekłego. Termodynamicznie jest to temperatura, w której następuje ustalenie równowagi pomiędzy tymi stanami. Przy zjawisku topnienia należy pamiętać o odwracalności zjawisk w przyrodzie i łączyć je ze zjawiskiem krzepnięcia, czyli przejścia ze stanu ciekłego w stały (jeżeli ciecz przechodzi w stan krystaliczny, mamy do czynienia z krystalizacją). Oznaczana eksperymentalnie temperatura topnienia może nieznacznie różnić się od temperatury krzepnięcia, co wynika m.in. z wpływu zanieczyszczeń, szybkości schładzania bądź ogrzewania, problemów z krystalizacją oraz ze zjawisk powierzchniowych i międzyfazowych.

Teoretycznie jednak temperatura topnienia równa jest temperaturze krzepnięcia i w tablicach fizykochemicznych jako parametr charakterystyczny dla danej substancji podaje się temperaturę topnienia.

Procesy topnienia prowadzone pod stałym ciśnieniem mają zawsze charakter endotermiczny, co oznacza, że do ich zajścia konieczne jest dostarczenie z zewnątrz określonej porcji energii termicznej. Krzepnięciu natomiast towarzyszy wydzielanie ciepła. Dla każdego pierwiastka i większości związków chemicznych, przy określonym ciśnieniu, można wyznaczyć jedną, ściśle określoną temperaturę topnienia. Pomiary takie wykonuje się na bardzo małych próbkach i przy jak najwolniejszym tempie zmiany temperatury. Niektóre związki chemiczne nie topią się w ogóle, gdyż rozkładają się przed osiągnięciem temperatury topnienia. Najprostszą metodą oznaczania temperatury topnienia jest tzw. metoda próbówkowa.

Temperatura topnienia jest ważnym parametrem identyfikacyjnym substancji. Dokładne oznaczenie wartości temperatury topnienia odbywa się poprzez obserwację pod mikroskopem kryształków substancji ogrzewanych na specjalnym stoliku (stolik Boetiusa). W tych warunkach łatwo dostrzec pierwsze objawy topnienia, a także stwierdzić, kiedy proces ten się zakończył. Mniej dokładne oznaczanie temperatury topnienia można przeprowadzić w warunkach laboratoryjnych, ogrzewając w kąpeli olejowej cienką kapilarę szklaną, wypełnioną sproszkowaną substancją. W chwili topnienia zawartość kapilary staje się przezroczysta.

Temperatura topnienia jest cennym parametrem nie tylko do identyfikacji związków organicznych, ale również do określania ich czystości. Temperatura topnienia mieszaniny związków może być nawet o kilkadziesiąt stopni Celsjusza niższa w porównaniu z czystymi substancjami. Wyrażne obniżenie temperatury topnienia mieszaniny związków ma ogromne znaczenie przy identyfikacji nieznanymi próbek. Jeśli dwie próbki mają identyczną temperaturę topnienia, a ich zmieszanie nie powoduje jej obniżenia, to z całą pewnością zawierają tę samą substancję.

Gęstość

Gęstość (masa właściwa) substancji jednorodnej to stosunek jej masy do objętości:

$$d = \frac{m}{V}$$

gdzie:

d – gęstość (kg/m^3),

m – masa substancji (kg),

V – objętość substancji (m^3).

Jednostką gęstości w układzie SI jest kg/m^3 , chociaż zwykle wyrażana jest ona w g/cm^3 ($1 \text{ g/cm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3$).

Gęstość jest cechą charakterystyczną substancji i jest wykorzystywana w wielu dziedzinach do określania właściwości produktów. Zwykle jej wartość maleje wraz ze wzrostem temperatury (jednym z wyjątków jest woda w temperaturze poniżej 4°C). Dlatego też, przy podawaniu gęstości substancji istotne jest podawanie temperatury pomiaru.

Znane są różne metody pomiaru gęstości substancji. W warunkach laboratoryjnych najczęściej stosuje się:

- bezpośredni pomiar masy i objętości ciał stałych lub cieczy – objętość cieczy wyznacza się za pomocą cylindra miarowego, natomiast objętość bryły ciała stałego o nieregularnych kształtach wyznacza się np. poprzez zanurzenie go w cylindrze z cieczą i wyznaczenie różnicy pomiędzy objętością cieczy w cylindrze po zanurzeniu ciała stałego i przed jego zanurzeniem. Następnie dokonuje się pomiaru masy znanej objętości cieczy lub ciała stałego (w przypadku ciała stałego najpierw dokonuje się pomiaru masy, a później objętości);
- pomiar gęstości cieczy za pomocą piknometru – wyznaczenie gęstości polega na zważeniu pustego piknometru, piknometru napełnionego badaną substancją oraz piknometru napełnionego wodą w określonej temperaturze. Po odjęciu masy piknometru uzyskuje się masę badanej substancji i masę wody. Stosunek mas substancji i wody daje stosunek ich gęstości. Przyjmując, iż gęstość wody wynosi 1 g/cm³, uzyskany wynik stanowi gęstość badanej cieczy;
- bezpośredni pomiar gęstości cieczy za pomocą areometru polega na umieszczeniu badanej cieczy w cylindrze do pomiarów areometrycznych i zanurzeniu w niej odpowiednio dobranego areometru, tak aby swobodnie pływał. Odczytuje się wskazanie areometru oraz temperaturę pomiaru, a ze znormalizowanych tablic przeliczeniowych – gęstość odpowiadającą temu wskazaniu w określonej temperaturze. Jeśli jest to konieczne, cylinder do pomiarów areometrycznych wraz z zawartością umieszcza się w łaźni o stałej temperaturze, aby uniknąć nadmiernych wahań temperatury podczas pomiaru.

Lepkość

Płynem jest każda substancja, która może dowolnie zmieniać swój kształt w zależności od naczynia, w którym się znajduje, oraz może swobodnie się przemieszczać (przepływać), np. podczas przepompowywania przez rury. Pojęcia płynu nie należy utożsamiać tylko z cieczą. Jest nim także gaz, a nawet taka mieszanina jak zawiesina czy pasta. Podstawową, mierzalną cechą płynów jest ich lepkość, czyli miara oporu wewnętrznego, jaki stawia płyn poddawany naprężeniom ścinającym, zmuszającym go do przepływu. Lepkość jest jedną z najważniejszych cech olejów. W dużym stopniu zależy ona od temperatury oraz ciśnienia (im wyższa temperatura, tym niższa lepkość płynu). Dziedziną nauki, zajmującą się badaniami nad

lepkością płynów, jest reologia. Istnieją dwa sposoby określania właściwości reologicznych płynów – poprzez lepkość dynamiczną i lepkość kinematyczną.

Lepkość dynamiczna (bezwzględna) wyraża stosunek naprężeń ścinających do szybkości ścinania:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

gdzie:

- η – lepkość dynamiczna ($\text{kg/m}\times\text{s}$),
- τ – naprężenia ścinające ($\text{kg/m}\times\text{s}^2$),
- $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania (s^{-1}).

Lepkość dynamiczna jest miarą oporu przepływu lub deformacji płynu. Jednostką lepkości dynamicznej w układzie SI jest $\text{Pa}\times\text{s}$ ($\text{kg/m}\times\text{s}$). Często stosowaną jednostką jest również $1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa}\times\text{s}$.

Lepkość kinematyczna jest stosunkiem lepkości dynamicznej do gęstości płynu:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

gdzie:

- ν – lepkość kinematyczna (m^2/s),
- η – lepkość dynamiczna ($\text{kg/m}\times\text{s}$),
- ρ – gęstość płynu (kg/m^3).

Lepkość kinematyczna to opór przepływu płynu pod wpływem sił grawitacyjnych. Jednostką lepkości kinematycznej w układzie SI jest m^2/s . W praktyce stosowana jest również inna jednostka, $1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Pomiary lepkości prowadzi się za pomocą lepkościomierzy (wiskozymetrów) oraz reometrów. Najczęściej stosowane lepkościomierze służą do pomiarów względnych, tj. wyznaczania lepkości badanej substancji względem substancji wzorcowej o znanej lepkości, zwykle wody. Rozróżnia się lepkościomierze rotacyjne, kapilarne i tzw. lepkościomierze z opadającą kulką.

Lepkościomierze rotacyjne (np. lepkościomierz Brookfielda) są szeroko stosowane w miernictwie przemysłowym. Miarą lepkości jest wartość siły działającej pomiędzy dwoma współosiowymi cylindrami: cylindrem zewnętrznym i obracającym się względem niego cylindrem wewnętrznym (badany płyn wypełnia szczelinę między cylindrami).

W lepkościomierzach kapilarnych lepkość wyznacza się na podstawie czasu przepływu określonej ilości płynu przez odpowiednio skalibrowane rurki kapilarne pod działaniem różnicy ciśnień. Lepkość kinematyczną oblicza się wtedy ze wzoru:

$$v = C \cdot t$$

gdzie:

- v – lepkość kinematyczna (mm^2/s^2),
- C – stała kalibracji lepkościomierza (mm^2/s^2),
- t – średni czas przepływu płynu (s),

natomiast lepkość dynamiczną ze wzoru:

$$\eta = v \cdot \rho$$

W praktyce stosowane są lepkościomierze kapilarne o różnej konstrukcji (np. lepkościomierz Ostwalda, lepkościomierz Cannon-Fenske'go, lepkościomierz Ubbelohde'a, lepkościomierz typu U-rurka), które termostatowane są w łaźniach wiskozymetrycznych. U-rurka, w przeciwieństwie do pozostałych wymienionych rodzajów kapilar, przeznaczona jest głównie do badania cieczy nieprzezroczystych (mierzy się czas napływu cieczy).

Do wyznaczania lepkości olejów i smarów stosowany jest także kapilarny lepkościomierz Englera. Składa się on z naczynia pomiarowego, umieszczonego w ogrzewanej łaźni wodnej, oraz odbieralnika. W dnie naczynia pomiarowego znajduje się kapilara z zatyczką, przez którą wypływa badana ciecz. W trakcie pomiaru mierzona jest zarówno temperatura badanej cieczy, jak i kąpeli wodnej.

W lepkościomierzach z opadającą kulką, np. lepkościomierzu Höpplera, miarą lepkości jest prędkość opadania kulki (o znanych wymiarach i gęstości) w badanym płynie, pod wpływem stałej siły zewnętrznej (zwykle siły ciężkości). Lepkościomierz Höpplera składa się z metalowego korpusu i szklanego cylindra, połączanego z termostatem, wewnątrz którego znajduje się kalibrowana szklana rurka pomiarowa.

Do obliczania lepkości dynamicznej, na podstawie pomiarów przeprowadzonych za pomocą lepkościomierza Höpplera, stosuje się uproszczone równanie Stokesa:

$$\eta = t \cdot (\rho_k - \rho_c) \cdot K$$

gdzie:

- η – lepkość dynamiczna ($\text{kg/m} \times \text{s}$),
- t – średni czas opadania kulki (s),
- ρ_k – gęstość kulki (kg/m^3),
- ρ_c – gęstość cieczy (kg/m^3),
- K – stała obejmująca przyspieszenie ziemskie oraz promień i drogę opadania kulki (m^2/s^2).

Przykładem lepkościomierza, stosowanego głównie do oceny lepkości farb i lakierów w warunkach przemysłowych, jest kubek wypływowy, np. kubek Forda.

Pomiar lepkości za pomocą kubka Forda polega na pomiarze czasu swobodnego wypływu określonej objętości cieczy przez dyszę o ściśle określonej średnicy. Dokonuje się go w określonych warunkach temperatury i ciśnienia.

Temperatura zapłonu i palenia

Zapoczątkowanie spalania materiału palnego przez płomieniowe źródło zapłonu (np. iskra elektryczna, płomień, rozżarzony element) nazywane jest zapłonem. Wielkością charakteryzującą zapłon jest **temperatura zapłonu**, definiowana jako najniższa temperatura, przy określonym ciśnieniu, w której pary badanego produktu tworzą z powietrzem mieszaninę zapalającą się przy zbliżeniu płomienia (pojawienie się błysku). Pomiar temperatury zapłonu stosuje się do cieczy palnych, głównie produktów naftowych, farb, lakierów i klejów. Na dokładność oznaczania temperatury zapłonu znaczący wpływ ma wysokość ciśnienia atmosferycznego, przy którym dokonywany był pomiar. Zmiany ciśnienia atmosferycznego w stosunku do wzorcowego (101,3 kPa) pociągają za sobą konieczność wprowadzania poprawek na wskazania termometru.

Stosuje się różne metody pomiaru temperatury zapłonu. Dzieli się one na dwie grupy, w zależności od rodzaju zastosowanego tygla:

- w tyglu otwartym:
 - metoda Marcussona (zakres pomiarowy: powyżej 50°C),
 - metoda Clevelanda (zakres pomiarowy: 80÷400°C);
- oraz w tyglu zamkniętym:
 - metoda Martensa-Pensky'ego (zakres pomiarowy: 40÷360°C),
 - metoda Abel-Pensky'ego (zakres pomiarowy: -30÷70°C),
 - metoda TAG (zakres pomiarowy: -30÷110°C).

Istnieje również metoda badania samozapłonu cieczy (zakres pomiarowy: 70÷650°C) oraz tzw. szybka metoda równowagowa, czyli identyfikowanie zapłonu lub braku zapłonu w tyglu zamkniętym w określonej temperaturze.

Wymienione metody opierają się na podobnych zasadach pomiaru. Różnice dotyczą np. szybkości ogrzewania cieczy czy szczegółów konstrukcyjnych przyrządów pomiarowych. Zasada przeprowadzenia pomiaru metodą tygla otwartego polega na ogrzewaniu badanego produktu w określonych warunkach, zbliżaniu do tygla płomienia (ze stałą, niską prędkością) w temperaturach bliskich temperaturze zapłonu w odstępach co 1–2°C aż do zapalenia się par produktu. Przy pomiarze temperatury zapłonu metodą tygla zamkniętego próbkę umieszcza się w tyglu i przy ciągłym mieszaniu podgrzewa tak, aby wzrost temperatury był stały. Źródło zapłonu wprowadza się przez otwór w pokrywie tygla w regularnych odstępach z jednoczesnym przerywaniem mieszania. Najniższa temperatura, w której przyłożenie źródła zapłonu powoduje zapłon par badanej próbki i szerzenie się płomienia ponad powierzchnią cieczy, traktowana jest jako temperatura zapłonu.

Temperatury zapłonu tych samych cieczy, oznaczone w tych samych warunkach, ale różnymi metodami (w tyglu zamkniętym lub otwartym), mogą się różnić pomiędzy sobą. W tyglu zamkniętym wcześniej gromadzą się odpowiednie ilości par niż w tyglu otwartym, stąd mogą wynikać te różnice.

Ciecze palne w zależności od temperatury zapłonu dzieli się na klasy niebezpieczeństwa pożarowego:

- klasa I - ciecze o temperaturze zapłonu do 21°C,
- klasa II - ciecze o temperaturze zapłonu powyżej 21°C – do 55°C,
- klasa III - ciecze o temperaturze zapłonu powyżej 55°C – do 100°C.

Natomiast cieczy o temperaturze zapłonu powyżej 100°C nie zalicza się do żadnej z klas niebezpieczeństwa pożarowego cieczy.

Temperatura palenia to najniższa temperatura, w której przystawienie płomienia testowego powoduje zapalenie się próbki i jej płonienie przez co najmniej 5 s w określonych warunkach prowadzenia pomiaru. Do pomiaru temperatury zapłonu stosuje się metodę tygla otwartego np. Clevelanda.

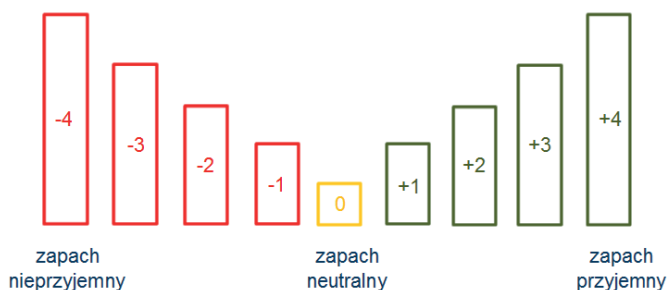
Zapach

Zapach jest cechą organoleptyczną substancji chemicznej, rejestrowaną przez człowieka na skutek przepływu strumienia powietrza z taką substancją przez nozdrza, wyściełane nabłonkiem węchowym. W wyniku wychwycenia zapachowych związków chemicznych przez białka receptorowe nabłonka węchowego są generowane bodźce do układu nerwowego, pozwalające na odczucie efektu zapachowego. Dotychczas nie opracowano reguł wiążących strukturę chemiczną substancji z rodzajem zapachu. Substancjami zapachowymi mogą być zarówno związki nieorganiczne, jak również organiczne. Wyczuwanie zapachu jest cechą osobniczo zmienną, niemniej jednak określa się progi wyczuwalności węchowej poszczególnych substancji zawartych w powietrzu. Za próg wyczuwalności węchowej uważa się takie stężenie substancji, które wywołuje wrażenie węchowe u połowy reprezentatywnej grupy osób, poddanych oddziaływaniu odoru.

Efekty zapachowe, związane z obecnością substancji zapachowych w środowisku, mogą być określane parametrami zdefiniowanymi w PN-EN 13725:2022 *Emisja ze źródeł stacjonarnych – Oznaczanie stężenia odorów za pomocą olfaktometrii dynamicznej i szybkości emisji odorów*. Norma ta opisuje sposób wyznaczania parametrów, tj.: stężenie zapachowe, intensywność zapachu oraz **jakość hedoniczną zapachu**. Jakość hedoniczna to subiektywny odbiór oddziaływania substancji zapachowej, który w następstwie oceny danego wrażenia węchowego podlega przyporządkowaniu między skrajnymi określeniami jako *krańcowo przyjemny* oraz *krańcowo nieprzyjemny*.

Próg wyczuwalności i charakterystyka zapachu wybranych związków chemicznych

Lp.	Nazwa związku	Wzór chemiczny	Próg wyczuwalności [mg/m ³]	Charakterystyka zapachu
1	Aceton	(CH ₃) ₂ CO	30	zapach kwaśnych jabłek, lekko drażniący
2	Amoniak	NH ₃	0,4	medyczny, ostry, gryzący
3	Benzen	C ₆ H ₆	4,8	słodkawy, podobny do benzyny
4	Chlor	Cl ₂	0,2	nieprzyjemny, duszący
5	Chlorowódór	HCl	1,5	ostry, duszący
6	Cyjanowódór	HCN	0,14	zapach gorzkich migdałów
7	Dimetylodisulfid	(CH ₃) ₂ S ₂	0,003	zapach zgniłej kapusty
8	Disiarczek węgla	CS ₂	0,06	zapach zgniłej dyni
9	Kwas butanowy (masłowy)	C ₃ H ₇ COOH	0,004	intensywny zapach zjełczałego masła
10	Kwas etanowy (octowy)	CH ₃ COOH	0,5	octowy, ostry
11	Kwas mrówkowy	HCOOH	19	zapach formaliny, ostry, przenikliwy
12	Kwas propanowy (propionowy)	C ₂ H ₅ COOH	0,084	zapach zjełczałego masła
13	Metanol	CH ₃ OH	2660	alkoholowy, gryzący
14	Metanotiol	(CH ₃)HS	0,0042	ostry zapach siarki
15	Nitrobenzen	C ₆ H ₅ NO ₂	1,89	zapach gorzkich migdałów
16	Octan etylu	CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,18	kwiatowy, przyjemny
17	Siarkowódór	H ₂ S	0,14	zapach zepsutych jaj
18	Toluen	C ₆ H ₅ -CH ₃	8	zapach kleju butapren
19	Trimetyloamina	(CH ₃) ₃ N	2	zapach zepsutych ryb



Skala oceny jakości hedonicznej zapachu

Przywołana metoda nie pozwala jednak na ilościowe określenie poszczególnych związków zapachowych. Do tego celu niezbędne jest wykorzystanie innych technik instrumentalnych, np. chromatografii gazowej z detektorem MS. Obecność

niektórych grup funkcyjnych w związkach organicznych może wpływać na próg wyczuwalności, a w konsekwencji na jakość hedoniczną odczuwanego zapachu. W strukturze związków chemicznych o zapachu przyjemnym mogą występować grupy hydroksylowe, np. eterowe, aldehydowe lub estrowe. Natomiast w związkach chemicznych o nieprzyjemnych zapachach występują zwykle: grupa tiolowa, tioeterowa, tioformylowa lub aminowa.

Toksyczność

Toksyczność to cecha substancji chemicznych, polegająca na powodowaniu zaburzeń funkcji lub śmierci komórek żywych, narządów lub całych organizmów po dostaniu się w ich pobliże. Jest to działanie niepożądane, wynikające z reakcji chemicznych, fizykochemicznych pomiędzy związkiem chemicznym, który wniknął do ustroju, a układem biologicznym (DNA, enzymy). Substancje te mogą wywierać działanie trujące po wchłonięciu ich m.in. drogą doustną, oddechową lub w wyniku absorpcji przez skórę.

Toksyczność danej substancji chemicznej, oprócz dawki i właściwości fizykochemicznych oraz właściwości biologicznych organizmu, zależna jest także od drogi wchłaniania tej substancji, czasu i sposobu jej podawania, stopnia jej szkodliwości, czasu potrzebnego do wywołania efektu toksycznego oraz gatunku. W związku z tym wartość dawki toksycznej substancji jest w praktyce trudna do określenia. Do ilościowej oceny i porównywania toksycznego działania substancji stosuje się parametr **dawki śmiertelnej LD** (ang. *Lethal Dose*). Najczęściej używa się wartości LD_{50} , czyli dawki ksenobiotyku, wywołującej śmierć połowy populacji zwierząt doświadczalnych, którym podano daną substancję.

Klasyfikacja działania toksycznego substancji chemicznych stosowana w UE

Dawka śmiertelna LD_{50} (mg/kg masy ciała)	Klasa toksyczności
$LD_{50} < 25$	Bardzo toksyczna
$25 < LD_{50} < 200$	Toksyczna
$200 < LD_{50} < 2000$	Szkodliwa
$2000 < LD_{50}$	Nieklasyfikowana

Dawka śmieltna najbardziej znanych trucizn kształtuje się następująco:

- arszenik: $LD_{50} = 20$ mg/kg,
- cyjanowodór: $LD_{50} = 1,5$ mg/kg.

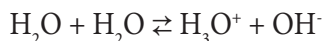
Dla porównania LD_{50} soli kuchennej (NaCl) wynosi 3 000 mg/kg.

pH / Odczyn

Za ilościową miarę kwasowości i zasadowości roztworów wodnych związków chemicznych przyjmuje się **skalę pH**:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Jest ona oparta na aktywności jonów hydroniowych $[\text{H}_3\text{O}^+]$ w roztworach wodnych:



Ze względu na to, że skala pH dotyczy wyłącznie rozcieńczonych roztworów wodnych, ma ona sens tylko w zakresie od 1 do 14.

Stężenia jonów hydronowych odpowiadające skali wartości pH

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Stęż. $[\text{H}_3\text{O}^+]$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}

Roztwory wodne, dla których w temperaturze pokojowej:

- pH < 7 – mają odczyn kwaśny,
- pH = 7 – mają odczyn obojętny,
- pH > 7 – mają odczyn zasadowy.

Do określania pH używa się **wskaźników kwasowości**, czyli substancji, których kolor zależy od pH roztworu. Do popularnych wskaźników należą m.in.: fenoloftaleina, lakmus oraz oranż metylowy. W praktyce zwykle używa się papierków uniwersalnych, nasączonych mieszaniną substancji wskaźnikowych, które zmieniają kolor w szerokim zakresie pH. Dokładniejszych pomiarów pH dokonuje się metodą potencjometryczną (pH-metrią).

4.5. Ocena rodzaju zagrożenia na podstawie wyników badań

W sytuacji konieczności oceny zagrożenia chemicznego i ekologicznego oraz podjęcia ewentualnych działań ratowniczych, w pierwszej kolejności przeprowadza się wstępną identyfikację właściwości nieznaną substancji chemicznych, co pozwala na podjęcie odpowiednich działań związanych z ich zabezpieczeniem oraz unieszkodliwieniem. Do podstawowych cech substancji, które można szybko ocenić na podstawie wyników badań przeprowadzonych bezpośrednio na miejscu zdarzenia, w tym badań organoleptycznych, zalicza się:

- **stan skupienia**: stały, ciekły, gazowy;
- **zapach**: bezwonny, drażniący (np. amoniak, aceton), duszący (np. stężony kwas octowy, stężony kwas solny), charakterystyczny (np. siarkowodór – zapach

zgniłych jaj, cyjanowodór – zapach migdałów, kwas butanowy – zapach zjeł-
 czalego masła, octan etylu – zapach kwiatowy, toluen – zapach kleju butapre-
 nu); należy zachować szczególną ostrożność podczas organoleptycznej oceny
 zapachu;

- **rozpuszczalność w wodzie:** rozpuszczalna (mieszająca się fizycznie lub reagu-
 jąca z wydzieleniem np. ciepła lub gazów), nierozpuszczalna w wodzie (po wy-
 mieszaniu rozdzielają się osobne warstwy);
- **jednorodność:** jednorodna (klarowna ciecz – nie są widoczne różniące się mię-
 dzy sobą wyglądem składniki), niejednorodna (np. kilka warstw cieczy, widocz-
 ne wtrącenia, mieszaniny o wyraźnie rozróżnialnych składnikach, substancje
 mętne – emulsje, gazy zanieczyszczone substancjami stałymi – dymy);
- **gęstość:** wartość określona np. za pomocą areometru lub w przypadku substan-
 cji nierozpuszczalnych w wodzie oceniana jako większa (substancja opada na
 dno naczynia z wodą) lub mniejsza (substancja pływa po powierzchni wody)
 od gęstości wody (gęstość wody wynosi 1 g/cm^3);
- **odczyn:** kwaśny, obojętny, zasadowy (określony np. za pomocą uniwersalnego
 papierka lakmusowego);
- **zachowanie w płomieniu** – niepalna, trudno palna, palna, samogasnąca, emi-
 tująca gazy lub dym (np. polistyren – tworzywo palne, płomień pomarańczowy,
 z dużą ilością czarnego dymu).

Kolejnym etapem jest rozpoznanie składu chemicznego substancji, w szczegól-
 ności identyfikacja pierwiastków obecnych w pobranej próbce, a także jej struktury
 chemicznej i w miarę możliwości zidentyfikowanie konkretnych związków che-
 micznych. Jeżeli nie jest możliwe określenie substancji chemicznych na podstawie
 np. opisów na zbiornikach, dokumentacji przewozowej lub innych informacji do-
 stępnych na miejscu zdarzenia, to konieczne jest przeprowadzenie bardziej do-
 kładnych badań spektralnych, ewentualnie badań metodami chromatograficznymi,
 sprzężonymi z technikami spektralnymi. Na podstawie posiadanych informacji ze
 wstępnej oceny oraz badań szczegółowych możliwa jest identyfikacja rodzaju za-
 grożenia stwarzanego przez substancje chemiczne.

Przykładowe zagrożenia, które można ocenić na podstawie wyników:

- **oznaczania gęstości** (np. metodą areometryczną lub porównawczą w odniesie-
 niu do wody) – substancje lżejsze od wody będą unosić się na jej powierzchni
 i mogą ograniczać dostęp tlenu do zbiorników wodnych (zagrożona flora i fauna
 zbiornika), w przypadku pożaru następuje szybkie rozprzestrzenianie się ognia;
 substancje o gęstości większej od wody będą opadały na dno zbiornika, co
 utrudnia ich zbieranie i powoduje wymywanie szkodliwych substancji do wód;
- **pomiaru pH** (np. za pomocą pasków wskaźnikowych) – pozwala na ocenę za-
 grożenia np. oparzeniami chemicznymi (stężone kwasy powodują poparzenia,
 są często silnie higroskopijne i żrące, mocne zasady powodują trudno gojące

się oparzenia), rozpuszczaniem substancji obecnych w środowisku, ograniczeniem funkcji życiowych ze względu na zmianę pH środowiska dla organizmów żywych;

- **określania zapachu** (np. metodą organoleptyczną) – poprzez określenie charakterystycznych zapachów można zidentyfikować substancje szkodliwe lub toksyczne (np. amoniak, chlor, ditlenek siarki, siarkowodór, cyjanowodór) lub substancje organiczne (np. aceton, kwas masłowy, octan etylu, benzen, toluen);
- **identyfikacji pierwiastków** (np. metodą XRF) – pozwala na określenie obecności pierwiastków toksycznych (metale ciężkie, tj. ołów, arsen, kadm, rtęć, tal, chrom), pierwiastków promieniotwórczych (tj. uran, tor, polon, rad, pluton), pierwiastków reagujących z wodą z wydzielaniem palnego wodoru i dużych ilości ciepła (tj. sód, lit, potas, magnez);
- **określania struktury chemicznej** (np. metodą IR lub MS, a w przypadku mieszanin również sprzężonymi technikami chromatograficznymi i spektralnymi) – zarejestrowane widma, zestawione np. z widmami wzorcowymi z baz danych, umożliwiają identyfikację substancji: toksycznych (np. substancje ropopochodne – węglowodory alifatyczne; rozpuszczalniki organiczne – benzen, toluen, aceton; pestycydy – związki chlorowcopochodne tj.: aldryna, heptachlor, metoksychlor; wycofane z użytku ciecze elektroizolacyjne – polichlorowane bifenyly); palnych (np. węglowodory alifatyczne i aromatyczne, alkohole, etery); rakotwórczych (np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, benzen, azbest, czyli krzemiany magnezu).

Odrębne postępowanie jest wymagane w przypadku podejrzenia skażenia mikrobiologicznego, które nie jest możliwe do bezpośredniego zidentyfikowania w miejscu zagrożenia. Podejrzenie wystąpienia takiego skażenia wiąże się więc z rozpoznaniem np. aktu terrorystycznego, a potwierdzenie lub wykluczenie takiego zdarzenia jest możliwe wyłącznie na drodze badań laboratoryjnych, m.in. w stacjach sanitarno-epidemiologicznych lub w innych rekomendowanych instytucjach, posiadających odpowiedni poziom bezpieczeństwa biologicznego. Natomiast w przypadku awarii w laboratoriach mikrobiologicznych lub rozprzestrzeniania się pandemii rodzaj zagrożenia mikrobiologicznego jest znany, co pozwala na podjęcie skutecznych działań, tj. sterylizacja lub dezynfekcja skażonych obiektów.

5. Wybrane zagadnienia z zakresu mikrobiologii

5.1. Podstawy mikrobiologii

Mikrobiologia jest nauką zajmującą się zagadnieniami związanymi z **mikroorganizmami** (tj. bakteriami, grzybami oraz niektórymi protistami) oraz wirusami. Podstawową jednostką budulcową i funkcjonalną mikroorganizmu jest **komórka**, czyli najprostszy zdolny do życia twór materii. Komórki dzieli się na: **prokariotyczne** i **eukariotyczne**. Komórka prokariotyczna nie posiada jądra komórkowego (w przeciwieństwie do eukariotycznej). Prokarioty są w większości jednokomórkowe, lecz występują też formy kolonijne. Komórka eukariotyczna może stanowić organizm jednokomórkowy lub współtworzyć organizm wielokomórkowy. Komórki różnią się od siebie wielkością, kształtem, a także wewnętrzną strukturą. Analizą budowy komórkowej zajmuje się morfologia, natomiast badaniem mechanizmów rządzących przebiegiem czynności życiowych zajmuje się fizjologia.

Mikroorganizmy (drobnoustroje, mikroby) są organizmami jednokomórkowymi (np. **bakterie**) lub wielokomórkowymi (np. niektóre **grzyby**) o rozmiarach mikroskopowych. Do grupy tej zaliczane są także **wirusy**, które nie posiadają struktury komórkowej czy własnych układów metabolicznych. Stąd też nie zalicza się ich do organizmów żywych, niemniej upodabniają się do nich poprzez zdolność do reprodukcji, posiadanie genów oraz podleganie ewolucji. Niektóre z mikroorganizmów są chorobotwórcze i wywołują infekcje (zakażenia, choroby zakaźne).

Bakterie

Bakterie są to mikroorganizmy najczęściej jednokomórkowe (istnieją też prymitywne formy wielokomórkowe), które często tworzą kolonie i mają budowę prokariotyczną. Komórka ma ścianę komórkową, błonę komórkową i cytoplazmę, a jej wielkość waha się w zakresie od 0,175 μm do 750 μm . Nie zawiera ona jądra komórkowego – funkcję tę pełni nić DNA zanurzona w cytoplazmie. W komórce bakterii nie występują struktury otoczone błoną, takie jak mitochondria i aparat Golgiego. Niektóre bakterie wyposażone są w kurczliwe rzęski, umożliwiające przemieszczanie się mikroorganizmu.

Bakterie przybierają różne kształty, od których często pochodzą ich nazwy. Ze względu na morfologię bakterie można podzielić na bakterie o kształcie: kulistym, pałeczkowatym oraz spiralnym. Bakterie kuliste (ziarniaki) mogą łączyć się po dwie komórki w tzw. dwójki lub w większe liczebnie struktury paciorkowców lub gronkowców.

Bakterie, ze względu na różnice w budowie ściany komórkowej, a w konsekwencji w fizjologii i ich podatności na leki, są klasyfikowane jako **Gram-dodatnie** lub **Gram-ujemne**. Klasyfikacja ta opiera się na wyniku testu barwienia metodą Grama. Komórki są zabarwione fioletem krystalicznym (wiąże się on tylko z peptydoglikanem), następnie preparat jest płukany i barwiony czerwonym barwnikiem (safraniną).

Jeśli komórki przybierają kolor ciemnofioletowy, uważa się je za Gram-dodatnie i mają wysoki udział peptydoglikanu w ścianie komórkowej. Jeśli komórki przybierają kolor czerwony lub różowy, są one klasyfikowane jako Gram-ujemne.

Klasyfikacja bakterii na podstawie testu barwienia metodą Grama

Cecha bakterii	Gram-dodatnie	Gram-ujemne
Grubość ściany komórkowej	15–80 nm	2–10 nm
Warstwowość ściany komórkowej	wielowarstwowa sieć	jednowarstwowa sieć
Błona zewnętrzna	brak	obecna
Wynik barwienia	fioletowe	różowe

Bakterie występują w zasadzie w każdym typie środowiska naturalnego, tj. w wodzie, glebie i powietrzu. Dzięki mikroskopijnym rozmiarom są one łatwo przenoszone przez prądy powietrza na drobinach kurzu lub w kroplach wody. Każdy gatunek ma swoje wymagania co do rodzaju podłoża, temperatury otoczenia i dostępu do tlenu. Wiele bakterii żyje na powierzchni organizmów lub w ich wnętrzu, gdyż mają tam odpowiednią temperaturę, wilgoć oraz dostateczną ilość pokarmu. Występują one w każdym mieszkaniu, miejscu pracy, sklepie itp. Układ immunologiczny (inaczej: układ odpornościowy) człowieka jest tak skonstruowany, aby chronić organizm przed większością z nich. Niestety ochrona nie jest stuprocentowa, gdyż bakterie nieustannie mutują. Organizm może nie umieć ich rozpoznać, a co za tym idzie, może nie być w stanie się obronić. Większość bakterii nie zagraża zdrowiu, a nawet jest pożyteczna i jest wykorzystywana w wielu obszarach działalności człowieka, np.:

- w przemyśle spożywczym – m.in. do otrzymywania produktów nabiałowych (tj. jogurty, kefiry, ser żółty, twaróg) oraz produktów kiszonych (tj. ogórki, kapusta) – w tym celu wykorzystuje się naturalne zdolności bakterii do prowadzenia fermentacji mlekowej, polegającej na beztlenowym rozkładzie węglowodanów,
- w przemyśle farmaceutycznym i medycynie estetycznej – m.in. do produkcji antybiotyków, leków hormonalnych,
- w rolnictwie – m.in. do biologicznego zwalczania szkodników upraw,
- w ochronie środowiska – m.in. do bioremediacji.

Tylko kilka procent całego królestwa bakterii stanowią bakterie chorobotwórcze (**patogeny**).

Przykłady bakterii chorobotwórczych należących
do grupy bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych

Bakterie Gram-dodatnie	Bakterie Gram-ujemne
– gronkowiec złocisty (<i>Staphylococcus aureus</i>) – prątek gruźlicy – Kocha (<i>Mycobacterium tuberculosis</i>) – laseczka tężca (<i>Clostridium tetani</i>) – laseczka wąglika (<i>Bacillus anthracis</i>)	– pałeczka okrężnicy (<i>Escherichia coli</i>) – przecinkowiec cholery (<i>Vibrio cholerae</i>) – pałeczka dżumy (<i>Yersinia pestis</i>) – pałeczka ropy błękitnej (<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)

Według Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) do najbardziej niebezpiecznych dla życia człowieka bakterii należą m.in.: *Acinetobacter baumannii* (występuje w wodzie i glebie; zakażenie może prowadzić np. do sepsy), *Pseudomonas aeruginosa* (występuje w glebie, wodzie, na roślinach i skórze zwierząt; wywołuje zakażenie u osób o obniżonej odporności), *Enterobacteriaceae* (przyczynia się np. do zakażenia krwi i płuc), *Bacillus anthracis* (środowiskiem bytowania tej bakterii jest gleba, a dzięki zdolności wytwarzania przetrwalników może w niej pozostawać nawet kilkadziesiąt lat; powoduje miejscowe zmiany zapalno-martwicze). Laseczki wąglika (lub ich zarodniki) wnikają do organizmu i są zaliczane w klasyfikacji CDC (ang. *Center for Disease Control*), dotyczącej broni biologicznej, do kategorii A, tzn. odznaczają się znaczną zakaźnością i powodują wysoką śmiertelność.

Grzyby

Do grzybów mikroskopijnych należą: **drożdże**, **grzyby drożdżopodobne** i **grzyby strzępkowe**. Grzyby strzępkowe (nitkowate) są to struktury rosnące w postaci wielokomórkowych włókien, zwanych strzępkami, w odróżnieniu od drożdży i grzybów drożdżopodobnych, które są grzybami jednokomórkowymi. Grzyby strzępkowe są szeroko rozprzestrzenione. Występują głównie w glebie, wodzie i na materiałach pochodzenia organicznego, a ich zarodniki znajdują się w powietrzu i na powierzchniach wszelkiego rodzaju materiałów, również nieorganicznych i syntetycznych. Często spotykaną formą grzybów strzępkowych są **pleśnie**, tworzone przez grzyby z różnych grup systematycznych (m.in. pleśniak, pędzlak, kropidlak). Ich grzybnia rozwija się na pokarmach roślinnych, nawozie, skórze i resztkach roślin. Zalicza się do nich również grzyby domowe, rozwijające się na materiałach budowlanych.

Liczne gatunki grzybów strzępkowych są używane na skalę przemysłową w różnych obszarach gospodarki, m.in. do:

- produkcji antybiotyków, np. penicylina i cyklosporyna A,
- wytwarzania kwasów organicznych: kwas cytrynowy (*Aspergillus Niger*), kwas itakonowy (*Aspergillus itaconicus* i *Aspergillus terreus*), kwas mlekowy (*Rhizopus oryzae*),

- produkcji serów pleśniowych (*Penicillium roquefortii*, *Penicillium camambertii*, *Penicillium candidum* i *Penicillium glaucum*),
- oczyszczania i biodegradacji ścieków (*Aspergillus flavus*, *Aspergillus Niger* i *Rhizopus oligosporus*).

Niemniej oprócz grzybów przydatnych gospodarczo, istnieje duża grupa mikroskopijnych grzybów chorobotwórczych (tzw. **mykopatogeny**). Wywołane przez nie choroby ludzi i zwierząt są nazywane **grzybicami** (mykozy). Wywołujące je grzyby dzieli się na grzyby zoofilne (zwierzęce) i antropofilne (ludzkie). Wśród chorobotwórczych grzybów antropo- i zoofilnych występują: mykopatogeny endogenne (np. *Candida albicans*), które typowo są grzybami nieszkodliwymi, jednak w niektórych warunkach mogą stanowić mikroorganizm chorobotwórczy; mykopatogeny egzogenne, czyli pochodzące z otoczenia i nie będące typową florą człowieka i zwierząt; mykopatogeny pośrednie (np. *Aspergillus fumigatus*).

WHO wyróżnia 19 mykopatogenów o największym zagrożeniu dla zdrowia ludzi. Grzyby chorobotwórcze podzielono na **trzy kategorie**, nadając im przy tym priorytet: krytyczny, wysoki i średni. Uszeregowano je przede wszystkim ze względu na wpływ na zdrowie publiczne oraz ryzyko odporności na środki przeciugrzybicze.

Klasyfikacja WHO grzybów chorobotwórczych według priorytetów oddziaływania na organizm ludzki

Priorytet krytyczny	Priorytet wysoki	Priorytet średni
– <i>Cryptococcus neoformans</i>, drożdże podstawkowe wywołujące kryptokokozę – <i>Candida auris</i>, nowy gatunek drożdżaka wywołujący kandydozę – <i>Aspergillus fumigatus</i>, kropidlak wywołujący aspergilozę (grzybicę kropidlakową) – <i>Candida albicans</i>, drożdżak, będący częścią flory fizjologicznej człowieka (u osób zdrowych nie powoduje problemów), wywołujący grzybicę u osób o obniżonej odporności	– <i>Nakaseomyces glabrata</i> (<i>Candida glabrata</i>) – <i>Histoplasma spp.</i> – <i>Eumycetoma causative agents</i> – <i>Mucorales</i> – <i>Fusarium spp.</i> – <i>Candida tropicalis</i> – <i>Candida parapsilosis</i>	– <i>Scedosporium spp.</i> – <i>Lomentospora prolificans</i> – <i>Coccidioides spp.</i> – <i>Pichia kudriavzevii</i> (<i>Candida krusei</i>) – <i>Cryptococcus gattii</i> – <i>Talaromyces marneffeii</i> – <i>Pneumocystis jirovecii</i> – <i>Paracoccidioides spp.</i>

Wirusy

Wirusy to niewielkie cząstki zakaźne, infekujące wszystkie formy życia, niezdolne do namnażania się poza komórką, pełniącą rolę gospodarza. Wirusy infekują wszystkie komórkowe formy życia. Są obecne w organizmach zarówno chorych, wykazujących objawy chorobowe, jak i zdrowych, które są zakażone bez

wywoływania następstw chorobowych, z infekcją aktywną lub utajoną. Poza gospodarzami wirusy występują we wszystkich środowiskach: glebie, powietrzu i wodzie.

W następstwie zakażenia wirusowego komórki gospodarza może zająć:

- zniszczenie komórki (martwica) – infekcja doprowadza do destrukcji komórki,
- zakażenie przewlekłe – zachodzi ciągle wytwarzanie wirusa, co jest spowodowane przeżyciem zainfekowanej komórki,
- zakażenie utajone – genom wirusa jest obecny w komórce, może ulec integracji, ale komórka nie jest niszczona ani nie występują objawy chorobowe,
- transformacja nowotworowa – w wyniku infekcji pewnymi wirusami komórka może zacząć dzielić się szybciej od pozostałych i ulegać różnym zmianom, powodując transformację nowotworową,
- zakażenie nieproduktywne – zakażenie komórki, w której wirus replikuje się nieefektywnie lub produkuje cząstki potomne wadliwej jakości.

Epidemie i pandemie

Wystąpienie na danym obszarze chorób zakaźnych dotychczas niewystępujących lub wystąpienie chorób zakaźnych w liczbie wyraźnie większej niż we wcześniejszym okresie nazywane jest **epidemią**. W uproszczeniu, w ten sposób określa się masowe zachorowania, wywołane chorobami zakaźnymi. Epidemia o szczególnie dużych rozmiarach, na dużym obszarze, obejmująca kraje, a nawet kontynenty, to **pandemia**. Rozwojowi pandemii sprzyja degradacja środowiska i brak bioróżnorodności.

Rośnie społeczna świadomość, że największym zagrożeniem dla ludzkości może być wirus pochodzący z wylesionego obszaru lub od dzikiego zwierzęcia sprzedawanego np. na targowisku. 75% znanych dotąd ludzkich chorób zakaźnych pochodzi od zwierząt (zoonozy). Choroby odzwierzęce co roku powodują około miliarda zachorowań i miliony zgonów. Według WHO znanych jest ponad 200 zoonoz, m.in. wścieklizna, SARS (ang. *Severe Acute Respiratory Syndrome*), MERS (ang. *Middle East Respiratory Syndrome*), żółta gorączka, denga, HIV (ang. *Human Immunodeficiency Virus*), ebola, grypa. Zmiany użytkowania gruntów i niszczenie naturalnych siedlisk drobnoustrojów (tj. lasy tropikalne) odpowiadają za co najmniej połowę nowo pojawiających się chorób odzwierzęcych. Rozwojowi i ich rozprzestrzenianiu się sprzyjają: utrata siedlisk, tworzenie sztucznych środowisk, handel dzikimi zwierzętami.

SARS-CoV (ang. *Severe Acute Respiratory Syndrome CoronaVirus*) to wirus z rodziny koronawirusów, będący czynnikiem etiologicznym ciężkiego ostrego zespołu oddechowego. Uważa się, że jest to wirus pochodzący od zwierząt, być może nietoperzy, za sprawą których rozprzestrzenił się na inne zwierzęta oraz ludzi. Do zakażenia dochodzi najczęściej drogą kropelkową, a także przez kontakt

zakaźnego materiału z błonami śluzowymi. WHO ogłosiła epidemię SARS-CoV-2 zagrożeniem dla zdrowia publicznego o znaczeniu międzynarodowym. Covid-19 to choroba wywołana przez koronawirus z Wuhan (SARS-CoV-2). Zakażenie tym koronawirusem może powodować łagodne objawy, tj. ból gardła, kaszel i gorączkę lub mieć ciężki przebieg – prowadzić do zapalenia płuc i problemów z oddychaniem, a w skrajnych przypadkach – prowadzić do zgonu.

5.2. Zagrożenia biologiczne i środki ochrony osobistej

Zagrożenie biologiczne generują organizmy lub substancje pochodzenia naturalnego, które negatywnie oddziałują na zdrowie człowieka. Najczęściej zagrożenia biologiczne dzieli się na cztery grupy:

- I – praktycznie brak zagrożenia (czynniki, przez które wywołanie chorób u ludzi jest mało prawdopodobne),
- II – umiarkowane zagrożenie (czynniki, które mogą wywoływać choroby u ludzi, mogą być niebezpieczne, ale rozprzestrzenienie ich w populacji ludzkiej jest mało prawdopodobne; zazwyczaj istnieją w stosunku do nich skuteczne metody profilaktyki lub leczenia),
- III – poważne zagrożenie (czynniki, które mogą wywoływać u ludzi ciężkie choroby, są niebezpieczne, a rozprzestrzenienie ich w populacji ludzkiej jest bardzo prawdopodobne; zazwyczaj istnieją w stosunku do nich skuteczne metody profilaktyki lub leczenia),
- IV – bardzo poważne zagrożenie, grożące śmiercią (czynniki, które wywołują u ludzi ciężkie choroby, są niebezpieczne, a ich rozprzestrzenienie w populacji ludzkiej jest bardzo prawdopodobne; zazwyczaj nie istnieją w stosunku do nich skuteczne metody profilaktyki lub leczenia).

Grupom zagrożeń biologicznych odpowiadają cztery poziomy bezpieczeństwa biologicznego (ang. *Biosafety Levels*): od BSL-1 do BSL-4. Każdy z tych poziomów wymaga zastosowania odpowiednich procedur, które mają za zadanie zapobieganie rozprzestrzenianiu się drobnoustrojów lub czynników biologicznych. Klasyfikacja ściśle wiąże się z zakaźnością, jak również z ciężkością wywoływanych chorób oraz ze zdolnością do ich przenoszenia się. Biorąc pod uwagę powyższe czynniki, należy przestrzegać odpowiednich procedur postępowania z zachowaniem zasad bezpieczeństwa i środków ochrony osobistej.

Środki ochrony osobistej na poszczególnych poziomach bezpieczeństwa biologicznego

Poziom bezpieczeństwa biologicznego	Przykładowe mikroorganizmy	Zasady bezpieczeństwa	Środki ochrony osobistej
 BSL-1	Niechorobotwórcze szczepy <i>Escherichia Coli</i> , <i>Staphylococcus</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Nie ma konieczności używania zabezpieczeń barierowych: podczas pracy stosuje się standardowe procedury mikrobiologiczne. Personel powinien myć ręce przed wejściem i przed wyjściem z laboratorium (konieczny jest dostęp do umywalk na terenie laboratorium).	Standardowe środki ochrony osobistej (fartuchy laboratoryjne, rękawice, ewentualnie maski ochronne i okulary laboratoryjne). Laboratorium powinno być oddzielone drzwiami, które można zamknąć w celu ograniczenia dostępu osób postronnych. Nie jest jednak wymagane wydzielanie oddzielnej strefy w budynku.
 BSL-2	Wirus HIV, wirusy zapalenia wątroby typu A, B lub C, <i>Plasmodium falciparum</i> , <i>Toxoplasma gondii</i>	Podczas pracy stosuje się wszystkie środki ostrożności z poziomu BSL-1. Dodatkowo, personel laboratorium powinien posiadać przeszkolenie w zakresie pracy z czynnikami chorobotwórczymi.	Procedury, które mogą generować aerozol lub rozpryski, należy przeprowadzać w komorze laminarnej klasy II o wymuszonym obiegu powietrza. W takim przypadku należy również zastosować ochronę dróg oddechowych maską ochronną. Sprzęt laboratoryjny wymaga regularnej dekontaminacji. Do tego celu używane są m.in. autoklawy, światło UV (ozonowanie), a także roztwory alkoholu do dezynfekcji powierzchni. Wymaga się stosowania odzieży ochronnej i rękawic jednorazowych.
 BSL-3	Bakteria <i>Mycobacterium tuberculosis</i> (prątek gruźlicy), pałeczka wąglika, bakteria <i>Chlamydia psittaci</i> , wirus <i>Venezuelan equine encephalitis</i> , SARS-CoV-2, MERS-CoV, wirus żółtej	Podczas pracy stosuje się wszystkie środki ostrożności z poziomu BSL-2. Dodatkowo, aby zminimalizować ryzyko zakażenia, personel powinien mieć możliwość zaszczepienia się.	Odzież ochronna obejmuje: fartuch z pełnym przodem lub kombinezon (po wykonaniu pracy należy je wyrzucić lub poddać dezynfekcji), podwójną parę rękawic ochronnych, maski, okulary ochronne. Wszelkie prace z użyciem materiału biologicznego należy przeprowadzać w komorze

	gorączki, wirus Zachodniego Nilu		laminarnej klasy II. Laboratorium wymaga regularnego czyszczenia i dezynfekcji. Powinno znajdować się w nim stanowisko do przemywania oczu, umywalki bezdotykowe, autoklaw. Do pomieszczenia powinien prowadzić podwójny zestaw samozamykających się drzwi.
	wirus <i>Ebola</i> , <i>Marburg</i> (gorączka krwotoczna), wirus <i>Lassa</i> (gorączka krwotoczna krymsko-kongijska)	Laboratorium musi być wyposażone w komorę laminarną o klasie szczelności III lub w specjalne kombinezony i komorę laminarną klasy II. Wejście odbywa się przez służę powietrzną z hermetycznymi drzwiami.	Praca z organizmami w tej klasie wymaga szczególnej ostrożności i zachowania ściśle określonych zasad bezpieczeństwa (np. szczelne kombinezony z odrębną instalacją oddechową). Niewystarczające są standardowe środki ochrony osobistej.

Jednostki transportowe dopuszczone do przewozu niebezpiecznych odpadów (zakaźnych) to pojazdy lub kontenery zamknięte, które nie mogą zawierać więcej niż jednej przyczepy lub naczepy. Niebezpieczne odpady medyczne, zgodnie z międzynarodową konwencją dotyczącą drogowego przewozu towarów i ładunków niebezpiecznych (ADR), zostały przypisane do klasy 6.2 jako *Materiały zakaźne* i są to materiały, o których wiadomo lub co do których istnieje uzasadnione podejrzenie, że zawierają drobnoustroje chorobotwórcze, tj.: bakterie, wirusy, grzyby oraz inne czynniki, które mogą powodować choroby u ludzi lub u zwierząt.

5.3. Metody sterylizacji i dezynfekcji

Sterylizacja (wyjaławianie) jest procesem niszczenia wszystkich form mikroorganizmów zarówno wegetatywnych, jak i przetrwalnikowych oraz zarodnikowych. Sterylizacji można dokonać termicznie (np. poprzez wyżarzanie), fizycznie (np. poprzez naświetlanie promieniowaniem UV lub jonizacyjnym) lub chemicznie (np. poprzez ozonowanie). Prawidłowo wysterylizowany materiał jest jałowy.

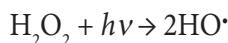
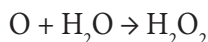
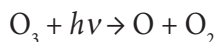
Dezynfekcja (odkażanie) polega na niszczeniu drobnoustrojów i ich przetrwalników. Dezynfekcja nie likwiduje wszystkich mikroorganizmów (niszczy formy wegetatywne; nie zawsze usuwa formy przetrwalnikowe), ale redukuje ich ilość do nieszkodliwego poziomu. Zdezynfekowany materiał nie musi być jałowy. Dezynfekcja dotyczy przedmiotów i powierzchni użytkowych. Stosuje się do

tego celu metody: fizyczne (np. naświetlanie promieniowaniem UV lub działanie ultradźwiękami o częstotliwości powyżej 20 kHz), chemiczne (oddziaływanie nadtlenu wodoru, nadmanganianu potasu, ozonu, formaldehydu, alkoholi, jodyny) i termiczno-chemiczne (np. oddziaływanie pary wodnej w temperaturze 100–105°C pod obniżonym ciśnieniem 0,45–0,5 atm.). Efektywność dezynfekcji jest uzależniona od: rodzaju drobnoustrojów, ich liczebności i aktywności fizjologicznej, a także od zastosowanego środka dezynfekcyjnego (rodzaju, stężenia, czasu działania) i metody dezynfekcji (fizyczna, chemiczna) oraz od środowiska bytowania drobnoustroju (np. temperatura, wilgotność, pH, obecność materii organicznej).

W przypadku dezynfekcji zanieczyszczeń biologicznych obok klasycznych technik zmywania stosowane są często **techniki fumigacji**, wśród których wyróżnia się: zamgławianie ULV (ang. *Ultra Low Volume*), zamgławianie VHP (ang. *Vaporized Hydrogen Peroxide*), a także ozonowanie. Standardową procedurę dezynfekcji drogą powietrzną zawiera norma PN-EN 17272:2020 *Chemiczne środki dezynfekcyjne i antyseptyczne. Metody dezynfekcji pomieszczeń drogą powietrzną z wykorzystaniem zautomatyzowanych procesów. Określenie działania bakteriobójczego, grzybobójczego, bójczego na grzyby drożdżopodobne, sporobójczego, prątkobójczego lub bójczego na prątki gruźlicy, wirusobójczego oraz fagobójczego*.

Zamgławianie ULV polega na rozpylaniu gęstej mgły (aerozol o wielkości kropli od 10 do 100 μm) na bazie wody, zawierającej czynnik biobójczy. Wykorzystuje się zimną mgłę, co pozwala na stosowanie preparatów wrażliwych na podwyższone temperatury. Natomiast zamgławianie VHP polega na rozpylaniu pary nadtlenu wodoru, który jest traktowany jako czynnik sterylizujący, niszczący wszelkie formy życia drobnoustrojów, w tym wszystkie formy bakterii (np. *Salmonella*, gronkowiec, *E. coli*, *Clostridium*), grzybów, spor grzybów oraz wirusów. Jest to również metoda, która posiada potwierdzoną zdolność do dezaktywacji prionów.

W przypadku ozonowania rozpraszany jest gazowy ozon. Ozon (O_3) jest trójatomową cząsteczką tlenu, która podczas rozpadu inicjowanego promieniowaniem ($h\nu$), o długości fali poniżej 310 nm, generuje typową cząsteczkę tlenu dwuatomowego (O_2) oraz tlen atomowy. Tlen atomowy inicjuje szereg dalszych reakcji, podczas których powstają rodniki np. hydroksylowe ($\text{HO}\cdot$). Przykładowe reakcje rozpadu ozonu:



Ozon jest silnym utleniaczem, posiadającym właściwości dezynfekcyjne. Działanie bakteriobójcze wykazuje przy stężeniu ok. 13 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ozonowanie skutecznie

usuwa pleśnie, grzyby i ich zarodniki, bakterie oraz wirusy. Ozon po dostaniu się do komórek może hamować działanie enzymów komórkowych w organizmach żywych, wstrzymując oddychanie wewnątrzkomórkowe. W związku z tym konieczne jest zachowanie zasad bezpieczeństwa, polegające na unikaniu wdychania ozonu przez długi czas. Po zakończeniu ozonowania należy przewietrzyć pomieszczenia.

Naświetlanie promieniowaniem ultrafioletowym jest zarówno metodą sterylizacji, jak i dezynfekcji zanieczyszczeń biologicznych. W celach likwidacji skażeń biologicznych stosowane jest promieniowanie UVC, które nie występuje w środowisku naturalnym człowieka, a jest generowane sztucznie w specjalnie konstruowanych urządzeniach. Promieniowanie UVC, szczególnie z zakresu 250÷280 nm, jest wykorzystywane do likwidacji lub dezaktywacji różnego rodzaju mikroorganizmów, takich jak: bakterie, wirusy (w tym SARS-CoV-2), grzyby i inne patogeny. Działanie to nazywa się często bakteriobójczym, ale odnosi się do wszystkich wymienionych mikroorganizmów. Polega ono na absorbowaniu przez DNA mikroorganizmu energii promieniowania, które wzbudzając reakcje fotochemiczne, powoduje zniszczenie zapisu genetycznego. Prowadzi to do zahamowania procesu podziału komórek oraz ustania innych funkcji metabolicznych. Jest to równoznaczne z utratą zdolności reprodukcji i dezaktywacją patogenu, który przestaje stanowić zagrożenie dla człowieka.

Najbardziej podatne na działanie promieniowania UVC są bakterie i wirusy, nieco mniej drożdże, a najmniej pleśnie. Wrażliwość poszczególnych mikroorganizmów na promieniowanie UVC jest różna, ale przyjmuje się, że maksymalna efektywność bakteriobójcza występuje przy długości fali 265 nm. Promienników UVC używa się do dezynfekcji lub sterylizacji powierzchni stałych, cieczy i powietrza. Konieczne jest także stosowanie środków bezpieczeństwa przez osoby prowadzące proces, w celu uniknięcia ekspozycji ludzi, zwierząt i roślin na szkodliwe promieniowanie. Nie stosuje się więc promieniowania UVC do usuwania skażeń biologicznych obecnych bezpośrednio na ludziach lub zwierzętach. Konieczna jest wcześniejsza dekontaminacja wstępna poprzez zmycie wodą zanieczyszczeń biologicznych z osobników żywych, a następnie naświetlanie zebranej wody. Negatywnym efektem stosowania tej metody jest wytwarzanie w powietrzu szkodliwego dla zdrowia ozonu, a także fotodegradacja naświetlanych materiałów, np. z tworzyw sztucznych lub tkanin. Wymagane jest zapewnienie możliwości wietrzenia pomieszczeń, w których stosowano naświetlanie.

6. Postępowanie z odpadami

6.1. Klasyfikacja i podstawy prawne gospodarki odpadami

Odpad, według Ustawy z dn. 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. 2013 poz. 21), to każda substancja lub przedmiot, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć lub do których pozbycia się jest obowiązany.

Odpady dzieli się na:

- **odpady niebezpieczne** – odpady, wykazujące co najmniej jedną spośród właściwości niebezpiecznych. Właściwości powodujące, że odpady są odpadami niebezpiecznymi oraz warunki uznania odpadów za niebezpieczne, z wyjątkiem warunków uznania odpadów za posiadające właściwości zakaźne, określają przepisy rozporządzenia Komisji (UE) nr 1357/2014 z dnia 18 grudnia 2014 r.,
- **odpady inne niż niebezpieczne**.

Ustawa o odpadach (Dz. U. 2013 poz. 21) określa środki służące ochronie środowiska, życia i zdrowia ludzi poprzez:

- zapobieganie powstawaniu odpadów,
- zmniejszenie ilości odpadów oraz negatywnego wpływu wytwarzania ich i gospodarowania nimi,
- zmniejszenie całkowitego wpływu użytkowania zasobów oraz poprawę efektywności takiego użytkowania w celu przejścia na gospodarkę o obiegu zamkniętym (GOZ).

Ponadto ustawa ta klasyfikuje odpady według przypisywanych im właściwości niebezpiecznych (HP – ang. *Hazard Property*):

- HP 1 – Wybuchowe:
Odpady, które w wyniku reakcji chemicznej mogą wydzielać gaz o takiej temperaturze i ciśnieniu i z taką szybkością, że mogą powodować zniszczenia w otoczeniu, tj. odpady pirotechniczne, odpady wybuchowego nadtlenu organicznego i wybuchowe samoreaktywne odpady.
- HP 2 – Utleniające:
Odpady, które mogą, zazwyczaj poprzez utlenianie, spowodować zapalenie się innych materiałów lub przyczynić się do ich spalania.
- HP 3 – Łatwopalne:
 - łatwopalne odpady ciekłe: odpady ciekłe o temperaturze zapłonu $<60^{\circ}\text{C}$ lub odpadowy olej gazowy, olej napędowy i lekkie oleje opałowe o temperaturze zapłonu $>55^{\circ}\text{C}$ oraz $\leq 75^{\circ}\text{C}$,

- łatwopalne odpady piroforyczne ciekłe i stałe: stałe lub ciekłe odpady, które nawet w małych ilościach mogą ulec zapaleniu w ciągu 5 minut po wejściu w kontakt z powietrzem,
- łatwopalne odpady stałe: odpady stałe, które łatwo ulegają zapaleniu lub w wyniku tarcia mogą powodować zapalenie lub przyczyniać się do spalania,
- łatwopalne odpady gazowe: odpady gazowe, które łatwo ulegają zapaleniu w powietrzu w temperaturze 20°C i przy ciśnieniu normalnym 101,3 kPa,
- odpady reagujące z wodą: odpady, które w kontakcie z wodą wydzielają gazy palne w niebezpiecznych ilościach,
- inne łatwopalne odpady: wyroby aerozolowe łatwopalne, łatwopalne odpady samonagrzewające się, łatwopalne nadtlarki organiczne i łatwopalne odpady samoreaktywne.
- HP 4 – Drażniące – działanie drażniące na skórę i powodujące uszkodzenie oczu: Odpady, które w wyniku naniesienia mogą powodować podrażnienie skóry lub uszkodzenie oka.
- HP 5 – Działanie toksyczne na narządy docelowe (STOT) lub zagrożenie spowodowane aspiracją: Odpady, które mogą działać toksycznie na narządy docelowe, na skutek jednokrotnego lub powtarzanego narażenia, lub które powodują ostre skutki toksyczne na skutek aspiracji.
- HP 6 – Ostra toksyczność: Odpady, które mogą spowodować ostrą toksyczność po podaniu drogą pokarmową lub po naniesieniu na skórę lub po narażeniu inhalacyjnym.
- HP 7 – Rakotwórcze: Odpady, które wywołują raka lub zwiększają zachorowalność na niego.
- HP 8 – Żrące: Odpady, które w wyniku naniesienia działają żrąco na skórę.
- HP 9 – Zakaźne: Odpady zawierające żywe drobnoustroje lub ich toksyny, o których wiadomo lub co do których istnieją wiarygodne podstawy do przyjęcia, że wywołują choroby u ludzi lub innych żywych organizmów.
- HP 10 – Działające szkodliwie na rozrodczość: Odpady działające szkodliwie na funkcje rozrodcze i płodność u dorosłych osobników płci męskiej i żeńskiej oraz powodujące toksyczność rozwojową u potomstwa.
- HP 11 – Mutagenne: Odpady, które mogą spowodować mutację, tj. trwałą zmianę w ilości lub strukturze materiału genetycznego w komórce.
- HP 12 – Uwolnienie gazów o ostrej toksyczności:

Odpady, które uwalniają gazy o ostrej toksyczności (*Acute Tox.* 1, 2 lub 3) w zetknięciu z wodą lub kwasem.

– HP 13 – Uczulające:

Odpady zawierające jedną lub więcej substancji, o których wiadomo, że działają uczulająco na skórę lub na układ oddechowy.

– HP 14 – Ekotoksyczne:

Odpady, które stanowią lub mogą stanowić bezpośrednie lub opóźnione zagrożenie dla co najmniej jednego elementu środowiska.

– HP 15 – Odpady mogące wykazywać niebezpieczne właściwości wymienione powyżej, które nie były bezpośrednio widoczne w odpadach pierwotnych.

Odpadami innymi niż niebezpieczne są odpady inne niż wyżej wymienione.

Rozporządzenie Ministra Klimatu z dn. 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. 2020, poz. 10) przypisuje grupom odpadów odpowiednie kody, które w przypadku uzupełnienia ich o symbol gwiazdki wskazują, iż jest to odpad niebezpieczny.

Przykłady odpadów niebezpiecznych:

- 07.01.03* – Rozpuszczalniki chlorowcoorganiczne, roztwory z przemywania i ciecze macierzyste,
- 07.04.80* – Przeterminowane środki ochrony roślin,
- 08.01.11* – Odpady farb i lakierów zawierających rozpuszczalniki organiczne lub inne substancje niebezpieczne,
- 10.11.81* – Odpady zawierające azbest,
- 11.01.05* – Kwasy trawiące,
- 12.01.18* – Szlamy z obróbki metali zawierające oleje (np. szlamy ze szlifowania, gładzenia i pokrywania),
- 13.01.01* – Oleje hydrauliczne zawierające PCB,
- 13.02.08* – Inne oleje silnikowe, przekładniowe i smarowe,
- 13.03.01* – Oleje i ciecze stosowane jako elektroizolatory i nośniki ciepła zawierające PCB,
- 13.07.01* – Olej opałowy i olej napędowy,
- 13.07.02* – Benzyna,
- 14.06.01* – Freony, HCFC, HFC.

Katalog odpadów według Rozporządzenia Ministra Klimatu z dn. 2 stycznia 2020 r.

Kod	Grupy odpadów
01	Odpady powstające przy poszukiwaniu, wydobywaniu, fizycznej i chemicznej przeróbce rud oraz innych kopalin
02	Odpady z rolnictwa, sadownictwa, upraw hydroponicznych, rybołówstwa, leśnictwa, łowiectwa oraz przetwórstwa żywności
03	Odpady z przetwórstwa drewna oraz z produkcji płyt i mebli, masy celulozowej, papieru i tektury
04	Odpady z przemysłu skórzanego, futrzarskiego i tekstylnego
05	Odpady z przeróbki ropy naftowej, oczyszczania gazu ziemnego oraz pirolitycznej przeróbki węgla
06	Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii nieorganicznej
07	Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania produktów przemysłu chemii organicznej
08	Odpady z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania powłok ochronnych (farb, lakierów, emalii ceramicznych), kitu, klejów, szczeliw i farb drukarskich
09	Odpady z przemysłu fotograficznego i usług fotograficznych
10	Odpady z procesów termicznych
11	Odpady z chemicznej obróbki i powlekania powierzchni metali oraz innych materiałów i z procesów hydrometalurgii metali nieżelaznych
12	Odpady z kształtowania oraz fizycznej i mechanicznej obróbki powierzchni metali i tworzyw sztucznych
13	Oleje odpadowe i odpady ciekłych paliw (z wyłączeniem olejów jadalnych oraz grup 05, 12 i 19)
14	Odpady z rozpuszczalników organicznych, chłodziw i propelentów (z wyłączeniem grup 07 i 08)
15	Odpady opakowaniowe; sorbenty, tkaniny do wycierania, materiały filtracyjne i ubrania ochronne nieujęte w innych grupach
16	Odpady nieujęte w innych grupach
17	Odpady z budowy, remontów i demontażu obiektów budowlanych oraz infrastruktury drogowej (włączając glebę i ziemię z terenów zanieczyszczonych)
18	Odpady medyczne i weterynaryjne
19	Odpady z instalacji i urządzeń służących zagospodarowaniu odpadów, z oczyszczalni ścieków oraz z uzdatniania wody pitnej i wody do celów przemysłowych
20	Odpady komunalne łącznie z frakcjami gromadzonymi selektywnie

Pozwolenia na obrót odpadami

Posiadacz odpadów jest obowiązany do uzyskania zezwolenia na zbieranie odpadów lub zezwolenia na przetwarzanie odpadów, pozwolenia na wytwarzanie odpadów uwzględniającego zbieranie lub przetwarzanie odpadów lub pozwolenia zintegrowanego uwzględniającego zbieranie lub przetwarzanie odpadów. Prowadzący magazynowanie odpadów, z wyjątkiem wstępnego magazynowania odpadów przez ich wytwórcę lub zarządzający składowiskiem odpadów, jest obowiązany do

prowadzenia wizyjnego systemu kontroli miejsca magazynowania lub składowania odpadów.

W przypadku magazynowania lub składowania następujących odpadów palnych, tj.:

- paliwo alternatywne oraz odpady przeznaczone bezpośrednio do produkcji takiego paliwa,
- papier oraz tektura,
- tekstylia,
- odpady wielkogabarytowe, z wyłączeniem odpadów metali,
- tworzywa sztuczne, w tym folia, oraz opony i inne odpady z gumy,
- drewno i odpady drewnopochodne,
- odpady pochodzące z przetwarzania odpadów komunalnych, z wyłączeniem odpadów pochodzących z termicznego przetwarzania odpadów,
- odpady wielomateriałowe

posiadacz odpadów obowiązany do uzyskania zezwolenia na zbieranie odpadów lub zezwolenia na przetwarzanie odpadów, pozwolenia na wytwarzanie odpadów uwzględniającego zbieranie lub przetwarzanie odpadów lub pozwolenia zintegrowanego uwzględniającego zbieranie lub przetwarzanie odpadów, prowadzący magazynowanie odpadów lub zarządzający składowiskiem odpadów zapewnia wojewódzkiemu inspektorowi ochrony środowiska właściwemu ze względu na lokalizację miejsca magazynowania lub składowania odpadów dostępność obrazu z wizyjnego systemu kontroli tego miejsca w czasie rzeczywistym przez system teleinformatyczny.

Dokumentacja przekazania odpadów

Ewidencję odpadów prowadzi się z zastosowaniem następujących dokumentów:

- w przypadku posiadaczy odpadów:
 - karty przekazania odpadów,
 - karty ewidencji odpadów,
 - karty ewidencji komunalnych osadów ściekowych,
 - karty ewidencji zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego,
 - karty ewidencji pojazdów wycofanych z eksploatacji,
- w przypadku sprzedawcy odpadów i pośrednika w obrocie odpadami, niebędących posiadaczami odpadów: karty ewidencji odpadów niebezpiecznych,
- w przypadku podmiotu odbierającego odpady komunalne od właścicieli nieruchomości, posiadacza odpadów prowadzącego zbieranie lub przetwarzanie odpadów komunalnych, transportującego odpady komunalne: karty przekazania odpadów komunalnych.

W przypadku posiadacza odpadów przekazującego odpady do składowania oraz zarządzającego składowiskiem odpadów ewidencja odpadów obejmuje dodatkowo: podstawową charakterystykę odpadów i wyniki testów zgodności.

6.2. Odpady niebezpieczne

Podstawowe zasady postępowania z odpadami niebezpiecznymi to:

- zakazuje się mieszania odpadów niebezpiecznych różnych rodzajów, mieszania odpadów niebezpiecznych z odpadami innymi niż niebezpieczne, a także mieszania odpadów niebezpiecznych z substancjami, materiałami lub przedmiotami, w tym rozcieńczania substancji niebezpiecznych,
- dopuszcza się mieszanie odpadów niebezpiecznych różnych rodzajów, mieszanie odpadów niebezpiecznych z odpadami innymi niż niebezpieczne, a także mieszanie odpadów niebezpiecznych z substancjami, materiałami lub przedmiotami, jeżeli ich zmieszanie służy poprawie bezpieczeństwa procesów przetwarzania odpadów powstałych po zmieszaniu i jeżeli w wyniku prowadzenia tych procesów nie nastąpi wzrost zagrożenia dla życia i zdrowia ludzi lub środowiska,
- w przypadku gdy odpady niebezpieczne uległy zmieszaniu niezgodnie z przepisami z innymi odpadami, substancjami, materiałami lub przedmiotami, rozdziela się je, jeżeli zostaną spełnione łącznie następujące warunki:
 - w procesie przetwarzania odpadów powstałych po rozdzieleniu nastąpi ograniczenie zagrożenia dla życia i zdrowia ludzi lub środowiska,
 - jest to technicznie możliwe i ekonomicznie uzasadnione,
- w przypadku gdy proces rozdzielenia odpadów niebezpiecznych zmieszanych z innymi odpadami, substancjami, materiałami lub przedmiotami nie spełnia ww. warunków, przetworzenie zmieszanych odpadów następuje w instalacjach lub urządzeniach określonych w zezwoleniu na przetwarzanie odpadów.

Szczególnym rodzajem odpadów niebezpiecznych są **odpady promieniotwórcze**, czyli materiały stałe, ciekłe lub gazowe, zawierające substancje promieniotwórcze lub skażone tymi substancjami, których dalsze wykorzystanie jest niecelowe lub niemożliwe. Głównym źródłem takich odpadów jest energetyka jądrowa (np. ciecze, filtry, narzędzia, pojemniki, odzież ochronna, wykorzystywane podczas wydobywania uranu), a w mniejszym stopniu także przemysł (np. spożywczy, kosmetyczny, farmaceutyczny), medycyna (np. źródła promieniowania, strzykawki, materiały opatrunkowe) i działalność badawczo-rozwojowa (np. zużyte wyposażenie laboratoriów). Zużyte paliwo jądrowe zawiera dużą ilość izotopów, które mogą być ponownie wykorzystane w elektrowniach jądrowych. Szacuje się, że ok. 96% masy takiego paliwa nadaje się do recyklingu, a ze względów ekonomicznych,

technicznych oraz ekologicznych konieczne jest ograniczanie ilości wytwarzanych odpadów promieniotwórczych i izolowanie ich od środowiska.

Ze względu na długość okresu półrozpadu pierwiastka promieniotwórczego znajdującego się w odpadach, dzieli się je na: krótkożyciowe (do 30 lat) i długożyciowe (powyżej 30 lat).

Podstawą prowadzenia bezpiecznej gospodarki odpadami promieniotwórczymi (transport, unieszkodliwianie, przechowywanie i składowanie) jest ich klasyfikacja prowadzona w oparciu o kryterium poziomu aktywności promieniotwórczej. Według niej rozróżnia się odpady:

- **wysokoaktywne** – wymagające stosowania największych osłon przed promieniowaniem jonizującym i szczególnych zabezpieczeń ochrony fizycznej,
- **średnioaktywne** – wymagające stosowania średnich osłon przed promieniowaniem jonizującym,
- **niskoaktywne** – nie zawsze wymagające stosowania osłon przed promieniowaniem jonizującym.

W Polsce składowane są dotychczas wyłącznie odpady nisko- i średnioaktywne. Większość procesów związanych z przygotowaniem ich do składowania odbywa się w wyspecjalizowanym Zakładzie Unieszkodliwiania Odpadów Promieniotwórczych w Świerku koło Otwocka pod Warszawą. Odpady promieniotwórcze przed składowaniem są oddzielane od reszty zanieczyszczeń w celu zmniejszenia ich objętości i odzyskania części nieskażonych substancji. Następnie umieszcza się je w specjalnie do tego przeznaczonych, szczelnych pojemnikach i przewozi do składowiska odpadów promieniotwórczych. Transportem zajmują się kierowcy posiadający specjalne uprawnienia do przewozu materiałów niebezpiecznych. Każdy transport odpadów promieniotwórczych jest nadzorowany i zgłaszany do Departamentu Bezpieczeństwa Jądrowego Państwowej Agencji Atomistyki.

Odpady stałe są rozgniatane lub zgniatane w celu zmniejszenia ich objętości. Następnie mogą być zatopione w trudno rozpuszczalnych substancjach i zestalone, co pozwala na odizolowanie ich od środowiska w przypadku jakiegokolwiek uszkodzenia pojemnika. Zapewnia to ochronę przed ewentualnym wypłukaniem lub rozprzestrzenieniem pyłu np. przez wiatr. Substancją zestalającą mogą być asfalty, żywice lub beton, a w przypadku odpadów wysokoaktywnych – szkło. Zestalone odpady umieszczane są w betonowych lub stalowych pojemnikach, zabezpieczonych przed korozją.

Odpady ciekłe są wielostopniowo oczyszczane i przygotowywane do bezpiecznego składowania. Uogólniając, polega to na oddzieleniu pierwiastków promieniotwórczych od pozostałych substancji, doprowadzeniu ich do postaci możliwie jednorodnego i łatwego do składowania ciała stałego (tylko takie mogą trafić na składowisko odpadów promieniotwórczych), a następnie postępowaniu zgodne z procedurą gospodarowania odpadami stałymi. Skażone ciecze zwykle zawierają

drobiny np. piasku, proszków czyszczących, metali, farb. Do oczyszczania odpadów ciekłych wykorzystuje się zwykle kilka spośród wymienionych procesów, tj.: filtracja, wytrącanie, sorpcja, wymiana jonowa, parowanie, separacja membranowa, ekstrakcja, procesy elektrochemiczne. Cały proces oraz jego efekt końcowy podlega ścisłej kontroli. Czystość odzyskiwanej wody musi zapewniać jej bezpieczny powrót do środowiska.

Odpady gazowe są natomiast przetwarzane w miejscu ich powstania do postaci ciekłej lub stałej. Następnie zakład unieszkodliwiania odpadów promieniotwórczych postępuje z nimi zgodnie ze stosowną procedurą. W niektórych przypadkach, kiedy poziom promieniowania gazów jest niski, mogą one zostać bezpiecznie odprowadzone do środowiska.

6.3. Składowiska odpadów

Składowisko odpadów to zlokalizowany i urządzony zgodnie z przepisami obiekt zorganizowanego deponowania odpadów. Pojęcie składowisko obejmuje również: wylewisko odpadów ciekłych, wysypisko odpadów komunalnych, zwałowiska mas ziemnych. Składowanie odpadów może odbywać się wyłącznie w miejscu do tego wyznaczonym. Niekiedy w tym samym miejscu prowadzi się też selekcję i częściowy odzysk surowców wtórnych. Szkodliwość składowiska odpadów dla środowiska zależy od wielu czynników, a w szczególności od: właściwości odpadów (fizycznych, chemicznych, biologicznych), jakości gruntu, sposobu zagospodarowania środowiska przyległego do składowiska oraz jego eksploatacji, a także sposobu rekultywacji i docelowego zagospodarowania terenu składowiska.

Wyróżnia się trzy typy składowisk odpadów w Polsce:

- składowisko odpadów niebezpiecznych,
- składowisko odpadów obojętnych,
- składowisko odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne (składowiska odpadów komunalnych).

Ze względu na ich położenie mogą to być składowiska:

- wgłębne (parowy, wąwozy, wyrobiska),
- zboczowe (fragmenty kotlin, parowów lub nasypów ziemnych),
- płaskie (wyniesione ponad otaczający teren).

Składowiska można również podzielić na: nadpoziomowe (na terenie płaskim), podpoziomowe (w obniżeniach terenu) i boczne (oparte o zbocza).

W Polsce zakazuje się składowania na składowisku następujących rodzajów odpadów:

- odpady występujące w postaci ciekłej, w tym odpady zawierające wodę w ilości powyżej 95% masy całkowitej, z wyłączeniem szlamów,

- odpady o właściwościach wybuchowych, żrących, utleniających, wysoce łatwopalnych lub łatwopalnych,
- odpady zakaźne medyczne i zakaźne weterynaryjne,
- odpady powstające w wyniku badań naukowych i prac rozwojowych lub działalności dydaktycznej, które nie są zidentyfikowane lub są nowe i których oddziaływanie na środowisko jest nieznane,
- odpady opon i ich części, z wyłączeniem opon rowerowych i opon o średnicy zewnętrznej większej niż 1400 mm,
- odpady ulegające biodegradacji selektywnie zebrane, określone w przepisach odrębnych aniżeli ustawa o odpadach.

Mogilniki są miejscem deponowania niebezpiecznych substancji, tj. nierozkładalnych odpadów trujących lub promieniotwórczych, przeterminowanych środków ochrony roślin, środków farmaceutycznych, skażonych opakowań itp. Jest to rodzaj podziemnego zbiornika przeznaczonego do składowania odpadów w sposób wykluczający jakikolwiek ich bezpośredni kontakt ze środowiskiem.

Mogilniki stosowano głównie w składowaniu odpadów o znacznej toksyczności, które występują w niewielkich ilościach. Można je konstruować z kręgów betonowych lub w formie jednorodnego zbiornika z betonu. Wyściela się je wykładzinami uszczelniającymi dno i ściany. Wykładziny te są nieprzepuszczalne i odporne na chemiczne oddziaływanie odpadów – rodzaj materiału powinien być dostosowany do rodzaju i właściwości fizykochemicznych składowanych odpadów. Od góry mogilniki przykrywane są pokrywami wykonanymi z żeliwa lub betonu. Odpady składa się luzem lub w osobnych opakowaniach ze szkła, tworzyw sztucznych, metalu lub folii.

Zgodnie z zapisami Krajowego Planu Gospodarki Odpadami mogilniki powinny zostać zinwentaryzowane i zlikwidowane. Są one niekiedy zlokalizowane na nieruchomościach prywatnych, których właściciele nie podejmują kosztownych działań likwidacyjnych. Dopiero zmiana regulacji prawnych w *Ustawie o odpadach* i *Ustawie o zapobieganiu szkodom w środowisku* wymusiła na właścicielach nieruchomości odpowiedzialność za likwidację nielegalnych mogilników.

Literatura

1. Bielański A.: Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, Warszawa 2010.
2. Buchrieser V., Miorini T.: Podstawy mikrobiologii i nauki o zakażeniach, 2009.
3. Kęcki Z.: Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN, Warszawa 1998.
4. Kołodziejczyk A., Dzierzbicka K.: Podstawy chemii organicznej, Wyd. Politechniki Gdańskiej 2024.
5. Kołwzan B., Adamiak W., Grabas K., Pawełczyk A.: Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska, Wyd. PWR, Wrocław 2005.
6. Listwan A., Baic I., Łuksa A.: Podstawy gospodarki odpadami niebezpiecznymi, Wyd. Politechniki Radomskiej 2007.
7. Makowska M., Molenda J. (red.): Oleje transformatorowe, Wyd. ITeE-PIB, Radom 2010.
8. Morrison R.T., Boyd R.N.: Chemia organiczna, PWN, Warszawa 1998.
9. Olszewski W., Lipski R.: Gospodarka odpadami przemysłowymi, skrypt uczelniany, t. III, z.10, Wyd. ITeE-PIB Radom, 2000.
10. Opracowanie zbiorowe: Skrypt do szkolenia z zakresu ratownictwa chemicznego realizowanego przez KSRG w zakresie podstawowym, Warszawa 2019.
11. vanLoon G.W., Duffy S.J.: Chemia środowiska, PWN, Warszawa 2007.
12. Witkiewicz Z.: Podstawy chromatografii, WNT, Warszawa 2000.
13. Zieliński W., Rajca A. (red.): Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków chemicznych, WNT, Warszawa, 1995.
14. <https://www.gov.pl/web/klimat> (Ministerstwo Klimatu i Środowiska)
15. <https://www.gov.pl/web/zdrowie> (Ministerstwo Zdrowia)
16. <https://isap.sejm.gov.pl/> (Internetowy System Aktów Prawnych)



ISBN 978-83-7789-771-3