

## Ammoniakmonitor

Het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) verzamelt via een landelijk meetnet gegevens over de concentraties van een aantal stoffen die in lucht voorkomen, bijvoorbeeld zwaveldioxide, ozon, stikstofoxiden en ammoniak. De concentratie van ammoniak wordt gemeten omdat deze stof bijdraagt aan de verzuring van het milieu.

- 2p 1  Geef aan hoe het komt dat ammoniak bijdraagt aan de verzuring van het milieu.

Op pagina 2 van het informatieboekje dat bij dit examen hoort, staat een artikel dat gaat over de ontwikkeling van een meetinstrument voor ammoniak, een zogenoemde ammoniakmonitor. Deze monitor wordt inmiddels op ongeveer tien plaatsen, verspreid over Nederland, in het landelijke meetnet gebruikt. Lees het artikel en beantwoord vervolgens de vragen.

In het gedeelte met als kop “Zelf ontwikkelde monitor” wordt de werking van de ammoniakmonitor beschreven. De werking is gebaseerd op een drietal reacties die na elkaar verlopen.

- 3p 2  Geef de reactievergelijkingen van deze drie reacties.

In het artikel wordt het aantal liter lucht genoemd dat per minuut wordt ingeleid (regel 13). De aanvoer van de in het artikel genoemde vloeistoffen moet zodanig op deze luchtaanvoer zijn afgestemd dat ook bij hoge ammoniakconcentraties de monitor betrouwbare metingen doet.

- 4p 3  Bereken hoeveel mL  $\text{NaHSO}_4$  oplossing tenminste per week nodig is. Neem als uitgangspunt voor de berekening het meetbereik waarbinnen de monitor betrouwbare meetresultaten oplevert.

Een leerling vraagt zich na het lezen van dit artikel af, of het mogelijk is om een eenvoudigere versie voor een ammoniakmonitor te ontwerpen. Hij stelt voor om gedestilleerd water door de denuder te leiden en het geleidingsvermogen van de uitstromende vloeistof te meten om zo de ammoniakconcentratie te bepalen. De docent reageert hierop met de opmerking dat het natuurlijk te proberen valt, maar dat zo'n eenvoudigere monitor zeer waarschijnlijk geen betrouwbare meetresultaten met betrekking tot de ammoniakconcentratie zal geven. Zo zal het meetresultaat onbetrouwbaar zijn wanneer de lucht ook verontreinigd is met zwaveldioxide. Dat komt omdat opgelost zwaveldioxide het geleidingsvermogen ook beïnvloedt.

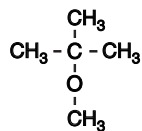
- 3p 4  Geef de vergelijking van de reactie die plaatsvindt wanneer zwaveldioxide in water oplost en leg aan de hand van die reactievergelijking uit dat zwaveldioxide het geleidingsvermogen beïnvloedt.

Bij het testen van de beschreven monitor heeft onder meer de invloed van de (omgevings)temperatuur op de betrouwbaarheid van de metingen een rol gespeeld. Men heeft onderzoek gedaan in het temperatuurtraject van 10 °C tot 30 °C. Uit dit onderzoek bleek dat er sprake is van een duidelijke temperatuurgevoeligheid van de meetresultaten.

- 2p 5  Noem twee aspecten van de werking van deze monitor die door de temperatuur worden beïnvloed.
- 2p 6  Beschrijf globaal hoe dit onderzoek naar de temperatuurafhankelijkheid van de meetresultaten kan zijn uitgevoerd.

## MTBE in benzine

In autobenzine zijn zo'n 200 verschillende stoffen aanwezig, waaronder toluen en een stof die met MTBE wordt aangeduid. De structuurformule van MTBE is:



MTBE

MTBE wordt aan benzine toegevoegd omdat deze stof zorgt voor een betere verbranding van de benzine in automotoren. In de motor verbrandt MTBE zelf ook.

- 3p 7  Geef de reactievergelijking, in molecuulformules, voor de volledige verbranding van MTBE.

Het massaspectrum van MTBE is afgebeeld in figuur 1 op pagina 3 van het informatieboekje dat bij dit examen hoort.

- 2p 8  Geef de structuurformule van een ionsoort die de piek bij  $m/z = 73$  kan veroorzaken.

Een methode die wordt toegepast om het MTBE-gehalte van benzine te bepalen, maakt gebruik van gaschromatografie gevolgd door massaspectrometrie. Er wordt een ijkreeks van vijf oplossingen van benzine in een oplosmiddel gemaakt. Aan vier van de vijf oplossingen is een nauwkeurig afgemeten extra hoeveelheid MTBE toegevoegd (zie tabel 1 op pagina 3 van het informatieboekje). Elke oplossing wordt in een gaschromatograaf gescheiden. Van de MTBE-fractie en de toluenfractie uit een oplossing worden de massaspectra opgenomen en met elkaar vergeleken.

Bij massaspectrometrie geldt dat de hoogte van de gemeten pieken in een massaspectrum recht evenredig is met de hoeveelheid stof die aanwezig is. De piekhoogte van de hoogste piek in het massaspectrum van MTBE (die bij  $m/z = 73$ ) wordt gedeeld door de piekhoogte van de hoogste piek in het massaspectrum van toluen (die bij  $m/z = 91$ ). Dit wordt voor alle vijf de oplossingen gedaan. De uitkomsten van deze berekeningen staan in de laatste kolom van tabel 1.

De gegevens uit tabel 1 zijn verwerkt in een diagram (diagram 1 op pagina 3 van het informatieboekje). Op de verticale as van diagram 1 zijn de verhoudingen tussen de genoemde piekhoogten uitgezet, op de horizontale as de hoeveelheid extra toegevoegde MTBE. Met behulp van het diagram kan de hoeveelheid MTBE in de onderzochte benzine worden bepaald.

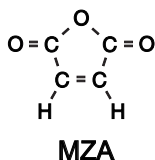
- 3p 9  Bereken met behulp van diagram 1 het volumepercentage MTBE in de onderzochte benzine.

De betere verbranding van benzine waaraan MTBE is toegevoegd, wordt veroorzaakt door de gebonden O atomen die in MTBE aanwezig zijn. Deze O atomen worden tijdens de verbranding gebruikt, samen met zuurstof uit de lucht. Daardoor ontstaat tijdens de verbranding minder koolstofmonoxide. In delen van de VS moet in de wintermaanden minstens 2,7 massaprocent gebonden zuurstof in benzine aanwezig zijn. Door lekkages van benzinetanks, verkeersongelukken en gewoon morsen bij het tanken, komt benzine in de bodem terecht en uiteindelijk in het grondwater. Omdat MTBE een kankerverwekkende stof is, wil men in de VS daarom MTBE vervangen door ethanol. De motoren van nagenoeg alle auto's lopen probleemloos op benzine met 10 volumepercent ethanol.

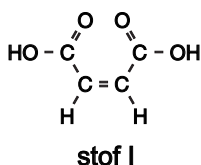
- 4p 10  Laat door berekening zien dat het massaprocent O in benzine waarin 10 volumepercent ethanol aanwezig is, groter is dan 2,7. Neem bij de berekening aan dat de dichtheid van het benzine-ethanol mengsel  $0,73 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  is en dat ethanol de enige zuurstofhoudende verbinding in het benzine-ethanol mengsel is. Er is onder meer een gegeven uit Binas-tabel 11 nodig.

## MZA

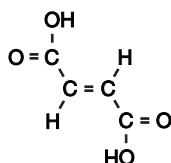
MZA is een grondstof voor veel soorten polymeren, onder andere polyesters. De molecuulformule van MZA is  $C_4H_2O_3$ ; de structuurformule is als volgt:



MZA kan worden verkregen uit een stof I met onderstaande structuurformule.



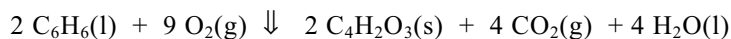
Bij deze bereiding van MZA reageren van een molecuul van stof I beide OH groepen met elkaar onder vorming van een molecuul MZA. Tevens wordt daarbij een molecuul water gevormd. Een dergelijke reactie kan niet optreden met de stereo-isomeer van stof I.



- 4p **11**  Geef de systematische naam van stof I en de systematische naam van de stereo-isomeer van stof I. Noteer je antwoord als volgt:  
stof I: ...  
stereo-isomeer van stof I: ...

- 2p **12**  Leg aan de hand van de structuurformule van de stereo-isomeer van stof I uit waarom de beide OH groepen uit een molecuul van die stereo-isomeer niet met elkaar kunnen reageren.

Een tweede bereidingswijze van MZA is gebaseerd op de reactie van benzeen met zuurstof:



De aanduidingen (l), (g) en (s) in deze reactievergelijking betekenen dat de betreffende stof respectievelijk vloeibaar, gasvormig of vast is.

De reactiewarmte voor deze reactie bedraagt  $-18,4 \cdot 10^5$  J per mol  $C_6H_6(l)$  (298 K en  $p = p_0$ ).

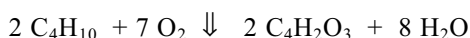
- 5p **13**  Bereken, mede met behulp van gegevens uit Binas-tabel 57, de vormingswarmte van MZA in  $J mol^{-1}$  (298 K en  $p = p_0$ ).

Bij de bereiding van MZA uit benzeen wordt uit 1,0 kg benzeen 1,0 kg MZA verkregen.

- 3p **14**  Bereken het rendement van deze vorming van MZA uit benzeen.

# Eindexamen scheikunde 1-2 vwo 2006-I

Een derde bereidingsproces van MZA is gebaseerd op de reactie van butaan en zuurstof uit de lucht:



Voor het proces waarbij MZA uit butaan en zuurstof uit de lucht wordt bereid, wordt een mengsel van butaan en lucht in een reactor geleid. Dit mengsel bestaat voor 98% uit lucht. De samenstelling van het mengsel van butaan en lucht dat in de reactor wordt geleid, is van groot belang. Deze samenstelling wordt voortdurend met behulp van gaschromatografie gecontroleerd. Hierbij zijn de aard van de chromatografiekolom en de detectiemethode zodanig gekozen dat in het chromatogram twee pieken te zien zijn: één van butaan en één van lucht.

- 2p **15**  Leg uit hoe je met behulp van het chromatogram kunt nagaan dat de verhouding tussen butaan en lucht in het mengsel van butaan en lucht voldoet aan de eisen.

De productie van MZA uit butaan en zuurstof uit de lucht komt vereenvoudigd neer op het volgende continue proces. Het mengsel van butaan en lucht wordt in een reactor geleid. Bij 350 °C en onder invloed van een katalysator vindt daar een snelle en volledige omzetting tot MZA plaats. Het gasmengsel dat de reactor verlaat, bestaat uit MZA, waterdamp en lucht. Uit dit gasmengsel wordt na twee opeenvolgende scheidingen MZA verkregen. Deze twee scheidingen vinden achtereenvolgens plaats in twee scheidingsruimtes.

In de eerste scheidingsruimte wordt het gasmengsel dat uit de reactor komt, gemengd met een oplosmiddel. MZA lost hierin op, de overige stoffen niet. Deze verlaten de scheidingsruimte als gasmengsel.

In de tweede scheidingsruimte wordt MZA van het oplosmiddel gescheiden. Deze scheiding is mogelijk doordat MZA een veel lager kookpunt bezit dan het oplosmiddel. Het totale proces wordt zo uitgevoerd dat geen oplosmiddel van buitenaf dient te worden toegevoerd.

- 5p **16**  Geef het hierboven beschreven industriële proces voor de bereiding van MZA weer in een blokschema.

Dit blokschema moet drie blokken bevatten. Geef het blok van de reactor aan met 'reactor' en zet in de blokken van de scheidingsruimtes de naam van de gebruikte scheidingsmethode.

Maak het blokschema compleet met lijnen en pijlen. Zet bij de lijnen met pijlen aanduidingen uit de volgende lijst:

- *butaan*;
- *lucht*;
- *MZA*;
- *oplosmiddel*;
- *waterdamp*.

Het is mogelijk dat een aanduiding meer dan één keer moet worden gebruikt.

Een onderneming die een fabriek voor de bereiding van MZA wil opzetten, heeft dus de keuze uit een aantal verschillende processen. De onderneming zal daarbij kiezen voor het proces dat het beste economische bedrijfsresultaat oplevert. Bij het maken van zo'n keuze spelen tal van factoren een rol, bijvoorbeeld: de prijs en de beschikbaarheid van grondstoffen, de energie die moet worden ingekocht, de benodigde technische voorzieningen en het rendement van het proces. Behalve deze factoren zullen ook factoren moeten worden onderzocht die meer met de chemie te maken hebben. Stel jij werkt bij een bedrijf dat aan deze onderneming advies moet uitbrengen over de keuze.

- 2p **17**  Noem twee factoren die met chemie te maken hebben, die jij zou (laten) onderzoeken om tot een juiste keuze te komen.
- 2p **18**  Geef bij elke door jou genoemde factor een argument waarom deze factor belangrijk is voor het keuzeproces.

## Hydrogel

Dextraan is een polysaccharide dat door sommige bacteriesoorten wordt geproduceerd. De moleculen van dextraan bestaan uit aan elkaar gekoppelde glucose-eenheden. Uitgezonderd de glucose-eenheden aan de beide uiteinden van de dextraanmoleculen is elke glucose-eenheid gekoppeld aan twee andere glucose-eenheden. Er zijn dus geen vertakkingen in de dextraanstructuur aanwezig zoals in glycogeen. Een bepaalde dextraansoort heeft een gemiddelde molecuulmassa van  $1,64 \cdot 10^4$  u.

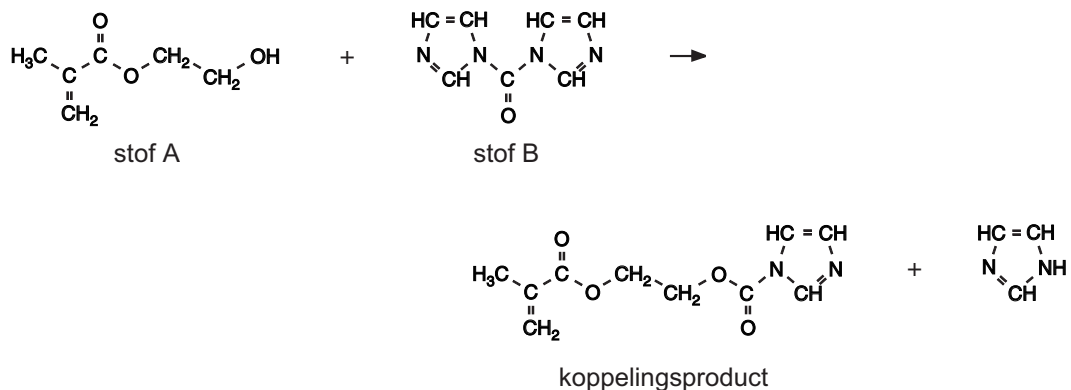
- 2p **19**  Bereken het gemiddelde aantal glucose-eenheden in de moleculen van deze dextraansoort.

Dextraan wordt als beginstof gebruikt voor de synthese van een biologisch afbreekbaar polymeer. Daartoe brengt men op sommige plaatsen in de dextraanketens zijgroepen aan die een C=C binding bevatten. De structuurformule van een stof die daarvoor wordt gebruikt (stof A) staat afgebeeld op pagina 4 van het informatieboekje dat bij dit examen hoort. Op grond van structuurkenmerken zijn koolstofverbindingen in een aantal klassen in te delen. Voorbeelden van zulke klassen zijn: verzadigde verbindingen, koolwaterstoffen, carbonzuren, etc. Stof A is op grond van zijn structuurkenmerken onder te brengen in meerdere klassen van koolstofverbindingen. Zo behoort stof A tot de alifatische (niet-aromatische) verbindingen en tot de verbindingen met een vertakt koolstofskelet.

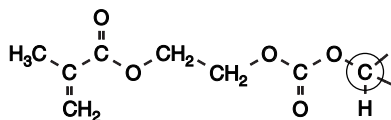
- 3p **20**  Noem nog drie klassen van koolstofverbindingen waartoe stof A kan worden gerekend.

Het aanbrengen van de zijgroepen aan de dextraanketens is het resultaat van twee syntheseschappen. Eerst laat men stof A reageren met stof B volgens reactie 1:

reactie 1



Het koppelingsproduct dat in reactie 1 ontstaat, laat men vervolgens reageren met dextraan. Hieronder is weergegeven hoe de zijgroep vastzit aan een glucose-ring van de dextraanketen.




Het omcirkelde koolstofatoom (C) maakt deel uit van de glucose-ring.

Bij de reactie tussen stof A en stof B kan een nevenreactie optreden waarbij een ongewenst bijproduct C wordt gevormd. De structuurformule van dit ongewenste bijproduct staat eveneens afgebeeld op pagina 4 van het informatieboekje dat bij dit examen hoort.

Om de vorming van dit ongewenste bijproduct zoveel mogelijk tegen te gaan, gebruikt men een overmaat van stof B.

- 2p **21**  Geef aan hoe een molecuul van bijproduct C wordt gevormd en leg uit dat de vorming van bijproduct C wordt tegengegaan wanneer men overmaat van stof B gebruikt.

Door specifieke structuurkenmerken van de zijgroepen die aan de dextraanketens zijn aangebracht, is een polymerisatiereactie mogelijk. Deze polymerisatiereactie is zeer schematisch weergegeven in figuur 2 op pagina 4 van het informatieboekje dat bij dit examen hoort. In deze figuur zijn de dextraanmoleculen weergegeven als aan elkaar gekoppelde zeshoekjes (glucose-eenheden) en de zijgroepen met C = C bindingen als . Door polymerisatie ontstaat een netwerkpolymeer. Het netwerkpolymeer wordt een hydrogel genoemd vanwege de aanzienlijke hoeveelheid water die het kan opnemen. Wanneer tijdens de polymerisatie, die plaatsvindt in waterig milieu, het reactiemengsel stevig wordt geroerd, vormen zich zeer kleine zogenoemde microbolletjes van deze hydrogel.

De hoeveelheid water die deze microbolletjes kunnen opnemen, hangt af van het gemiddeld aantal zijgroepen dat per honderd glucose-eenheden aan dextraan is gekoppeld. Hoe groter dit aantal zijgroepen is, des te kleiner is de hoeveelheid water.

2p **22** □ Geef hiervoor twee mogelijke verklaringen.

Een veelbelovende toepassing van zulke microbolletjes is het gebruik als toedieningswijze voor bepaalde geneesmiddelen. Wanneer tijdens de polymerisatie ook het geneesmiddel in de oplossing aanwezig is, wordt dit ingesloten in de microbolletjes. Deze zouden door middel van een injectie op de gewenste plaats in het lichaam kunnen worden toegediend, waarna het geneesmiddel gedurende langere tijd op gecontroleerde wijze kan vrijkomen doordat de microbolletjes via geleidelijke hydrolyse langzaam uiteenvallen.

Bij de hydrolyse ontstaan uiteindelijk weer dextraanketens zonder zijgroepen. Verder ontstaan uitsluitend koolstofdioxide en polymeerketens van stof A. Deze hydrolyse is zeer schematisch weergegeven in figuur 3 op pagina 4 van het informatieboekje dat bij dit examen hoort.

In figuur 3 is met een pijl een fragment van zo'n polymeerketen van stof A aangeduid. Men kan zich indenken dat zo'n keten is ontstaan door additiepolymerisatie.

3p **23** □ Geef de structuurformule van een fragment uit het midden van zo'n polymeer. Het fragment moet uit drie monomeereenheden van stof A bestaan.

Om te bepalen hoeveel water door de microbolletjes (zonder geneesmiddel) kan worden opgenomen, worden ze eerst watervrij gemaakt. Vervolgens worden de watervrije microbolletjes in een oplossing van een blauwe kleurstof gebracht. De concentratie van de blauwe kleurstof in deze oplossing is bekend. De moleculen van deze kleurstof zijn zo groot dat ze niet via de poriën van de bolletjes naar binnen kunnen. De watermoleculen zijn klein genoeg om wel in de bolletjes te worden opgenomen. Daardoor stijgt de concentratie van de blauwe kleurstof in de oplossing.

Zowel van de blauwgekleurde oplossing die is ontstaan wanneer de bolletjes geen water meer opnemen, als van de oorspronkelijke oplossing wordt de extinctie gemeten.

Bij zo'n bepaling werd aan 40 mg watervrije microbolletjes 400  $\mu\text{L}$  oplossing van de blauwe kleurstof met een concentratie van  $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  toegevoegd. De extinctie van deze oplossing bedroeg uiteindelijk 0,84.

De extinctie van de oorspronkelijke oplossing bedroeg 0,68.

De extincties werden bepaald bij 610 nm met dezelfde spectrofotometer en dezelfde cuvet.

4p **24** □ Bereken hoeveel mg water door de microbolletjes is opgenomen. Neem daarbij aan dat 1,0  $\mu\text{L}$  water een massa heeft van 1,0 mg.

## Ammoniakmonitor

artikel

### RIVM BREIDT MEETNET UIT MET AMMONIAKMONITOR

Het RIVM zal begin volgend jaar het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit (LML) uitbreiden met een ammoniakmonitor. Al jarenlang meet het RIVM op systematische wijze de Nederlandse luchtkwaliteit. Tot voor kort ontbrak ammoniak in het analysepakket. Aangezien ammoniak in Nederland de helft van de totale zure depositie voor zijn rekening neemt, werd het gebrek aan systematische ammoniakmetingen als een steeds groter gemis ervaren. Een Nederlandse vinding opent de weg voor automatische meting van ammoniak in de buitenlucht.

**Zelf ontwikkelde monitor** De door onderzoekers van ECN en RIVM ontwikkelde ammoniakmonitor is opgebouwd rond een zogenoemde 'continuous flow wet denuder', een apparaat dat bestaat uit twee in elkaar passende cilinders die in tegengestelde richting draaien. Tussen de wanden van beide cilinders bevindt zich een dunne film absorptievloeistof. De te meten lucht stroomt met een snelheid van  $30 \text{ L min}^{-1}$  langs de absorptievloeistof ( $0,1 \text{ M NaHSO}_4$ ). De in de lucht aanwezige ammoniakmoleculen worden na absorptie omgezet in ammoniumionen. Voortdurend stroomt een klein beetje van deze vloeistof uit de 'denuder'. Tegelijkertijd stroomt verse absorptievloeistof de denuder in om het verlies aan te vullen. Door toevoeging van verdunde natronloog reageert het ammonium weer tot ammoniakgas. Het opgeloste ammoniakgas passeert een teflonmembraan. Aan de andere kant van het membraan stroomt gedestilleerd water, waarin het ammoniakgas weer oplost in de vorm van ammoniumionen. Dit ammoniumhoudende vloeistofstroompje passeert tenslotte een detector voor meting van het geleidingsvermogen. Het signaal uit deze detector is een directe maat voor de ammoniakconcentratie in de aangezogen lucht. De monitor is op die manier in staat om elke minuut een meetresultaat te produceren.

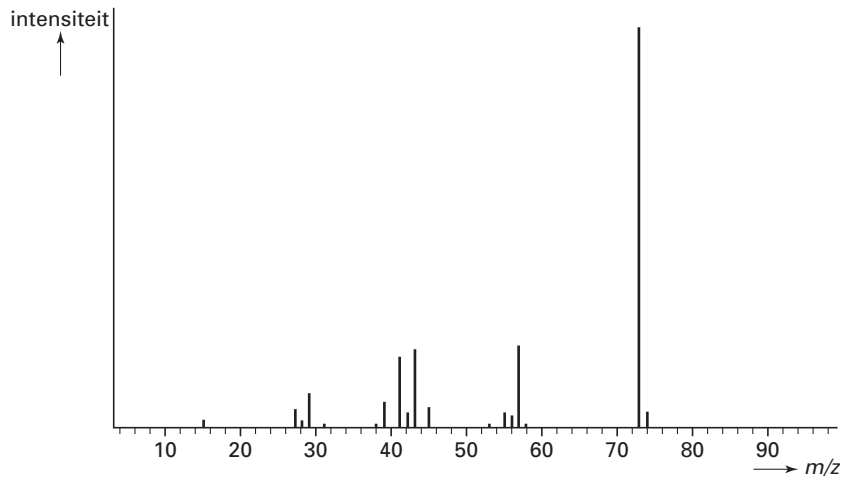
**Proef draaien** Vanaf augustus 1992 is de ammoniakmonitor opgenomen in een interim meetnet. Dit meetnet bestaat uit acht locaties die ook deel uitmaken van het Landelijk Meetnet Luchtkwaliteit. De locaties zijn zodanig gekozen dat ze de gehele range aan ammoniakconcentraties bestrijken, variërend van achtergrondniveau tot emissieniveau. De specificaties van de monitor blijken ruimschoots toereikend om onder alle omstandigheden betrouwbaar te kunnen meten. In de periode augustus 1992 tot juli 1993 bedroeg de laagst gemeten gemiddelde ammoniakconcentratie  $2,4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Dit is nog altijd een factor 100 hoger dan de detectielimiet van de monitor. In dezelfde periode werd de hoogste meetwaarde opgetekend in Lunteren:  $428 \mu\text{g m}^{-3}$ . Deze uitschieter valt nog binnen het lineaire gebied van de monitor ( $<500 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Op alle meetlocaties werden de hoogste ammoniakconcentraties gemeten in de maanden september en maart: de periode waarbij de meeste mest over het land wordt verspreid. Door de hoge meetfrequentie (1 meting per minuut) zijn de dagelijkse variaties in ammoniakconcentratie zeer nauwkeurig te bepalen.

naar: *Chemisch Magazine*

## MTBE in benzine

Massaspectrum van MTBE:

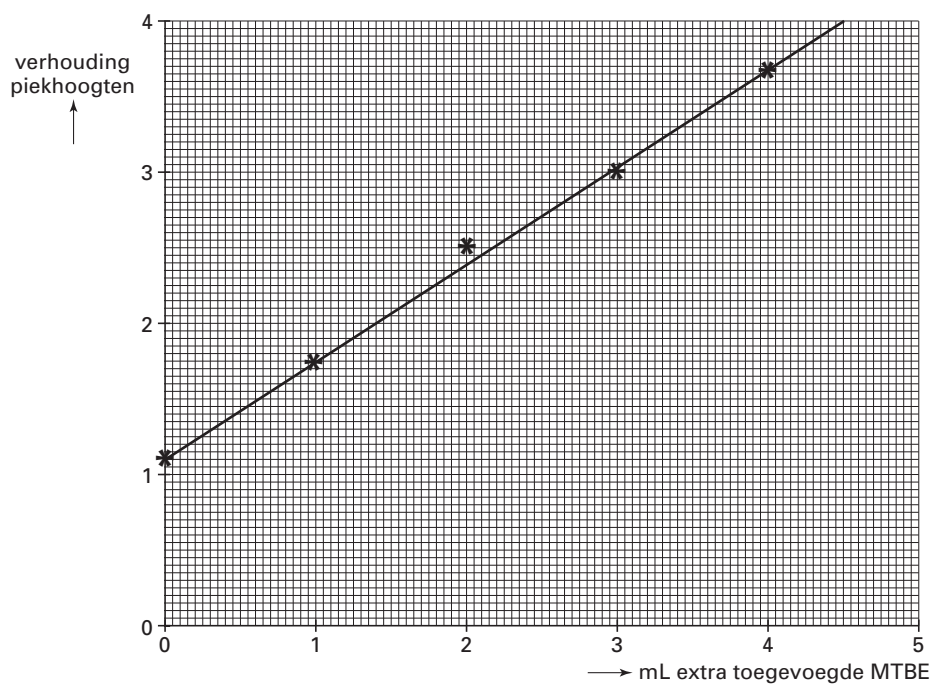
figuur 1



tabel 1

oplossing	mL benzine	extra mL MTBE	mL oplosmiddel	$\frac{\text{hoogte piek } m/z = 73 \text{ van MTBE}}{\text{hoogte piek } m/z = 91 \text{ van toluen}}$
1	15	0	5	1,1
2	15	1	4	1,8
3	15	2	3	2,5
4	15	3	2	3,0
5	15	4	1	3,7

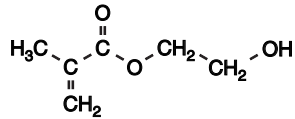
diagram 1



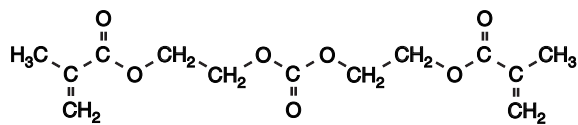


## Hydrogel

Structuurformule van stof A:

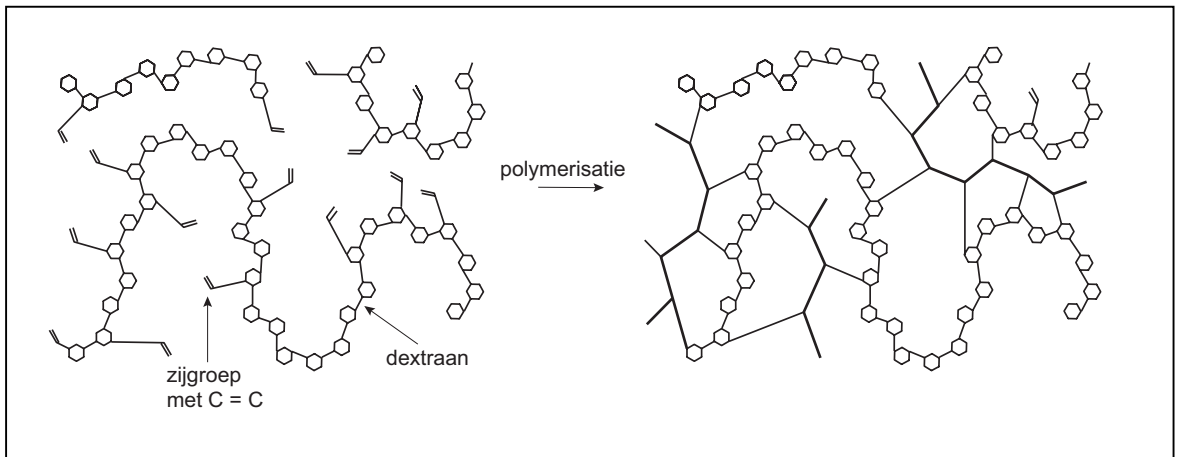


Structuurformule van bijproduct C:



Schematische weergave van de polymerisatie:

figuur 2



Schematische weergave van de hydrolyse:

figuur 3

