

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245204 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **437808**

(22) Data zgłoszenia: **2021.05.19**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.11.21 BUP 47/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.06.03 WUP 23/2024**

(51) MKP:

C02F 1/62 (2006.01)

C08G 79/04 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ŁUKASZ STALA, Wrocław, PL

JUSTYNA ULATOWSKA, Wrocław, PL

IZABELA POLOWCZYK, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Sposób usuwania kationów metali ciężkich z roztworów wodnych na poliamfolitach fosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin

PL 245204 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sposobu usuwania kationów metali ciężkich z roztworów wodnych na poliamfolitach fosfinowych pochodnych polialkilenopoliain w szczególności ze ścieków i wód przemysłowych zawierających kationy metali ciężkich.

W literaturze naukowej i technicznej nie są opisane metody usuwania jonów metali ciężkich z zastosowaniem poliamfolitów fosfinowych pochodnych polialkilenopoliain w wzorach 1–6. Znane są natomiast metody wykorzystujące inne związki, na przykład żywice polistyrenowe, poliakrylowe i inne, które są funkcjonalizowane grupami aminometylofosfonowymi. Zastosowanie tych związków do usuwania kationów metali ciężkich z roztworów wodnych zostało opisane w kilku dokumentach patentowych.

Na przykład, w patencie brytyjskim GB855009(1960) opisano polimer z grupami aminometylofosfonowymi wykorzystywany do usuwania kationów metali dwuwartościowych oraz kationów uranowych z roztworów wodnych. W patencie niemieckim DD276486(1980) opisany jest sposób usuwania jonów magnezu i wapnia na żywicy z grupami aminometylofosfonowymi.

W patencie japońskim JP3555997(1994) opisano zastosowanie żywicy z grupami aminometylofosfonowymi do usuwania kationów miedzi z roztworu wodnego.

Natomiast w patencie amerykańskim US8557201(2013) opisano metodę odzyskiwania uranu z roztworów wodnych przy użyciu żywicy polistyrenowej funkcjonalizowanej grupami aminometylofosfonowymi.

W patencie chińskim CN104212983(2014) opisano metodę odzyskiwania indu na żywicach aminometylofosfonowych.

Zastosowanie żywicy funkcjonalizowanych grupami aminofosfonowymi do usuwania kationów metali z roztworów wodnych zostało również opisane w artykułach naukowych, na przykład Hérès X. et al., „Selective extraction of rare earth elements from phosphoric medium by ion exchange resins” opublikowanej w czasopiśmie *Metals* 2018, (8), 682. Znane są również komercyjne żywice aminofosfonowe, na przykład: Amberlite IRC-747, Lewatit TP260, Purolite 930, Purolite 940, Purolite 950 i Unitika UR3300s. Komercyjne żywice jonowymiennne oraz te opisane w wyżej wymienionych patentach są kosztowne i dlatego są rzadko stosowane w procesach oczyszczania ścieków i wód przemysłowych z kationów metali. Dodatkową wadą komercyjnych żywicy jonowymiennnych jest to, że nośnikiem grup jonowymiennnych jest zwykle polistyren, który zwiększa masę i objętość produktu kosztem liczności grup funkcyjnych oraz utrudnia dostęp kationów usuwanych metali do grup funkcyjnych.

Celem twórców wynalazku było opracowanie sposobu usuwania jonów metali ciężkich za pomocą materiałów, których użycie będzie ekonomicznie uzasadnione. Rozwiązania dostępne na rynku są zwykle kosztowne ze względu na wykorzystywane w nich dedykowane materiały. Stosowanie tych metod do oczyszczania ścieków i wód przemysłowych jest nieuzasadnione ekonomicznie. Dlatego twórcy w swoim wynalazku proponują wykorzystanie materiałów, do produkcji których wykorzystywane są tanie substraty, a metoda produkcji jest nieskomplikowana oraz możliwie najmniej szkodliwa dla środowiska.

Istotą wynalazku jest sposób usuwania kationów metali ciężkich z roztworów wodnych na poliamfolitach fosfinowych pochodnych polialkilenopoliain jonów metali ciężkich z roztworów wodnych korzystnie o odczynie pH w zakresie od 3 do 9, zawierających kationy metali ciężkich, zwłaszcza kationy miedzi, ołowiu, kobaltu, niklu lub ich mieszaniny, który polega na tym, że do wiązania kationów metali stosuje się poliamfolit fosfinowy pochodny polialkilenopoliainy o wzorze 1–6, którym traktuje się roztwór wodny w reaktorze; proces usuwania jonów metali ciężkich prowadzi się aż do usunięcia kationów metali z roztworów wodnych, a stopień usunięcia kationów z roztworów oznacza się dowolną metodą analityczną.

Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że usuwanie kationów metali ciężkich z roztworów wodnych korzystnie o odczynie pH w zakresie od 3 do 9, zawierających kationy metali ciężkich, zwłaszcza kationy miedzi, ołowiu, kobaltu, niklu lub ich mieszaniny, który polega na tym, że roztwór wodny przepuszcza się przez złożę z poliamfolitu fosfinowego pochodnego polialkilenopoliainy o wzorze 1–6. Po zakończeniu procesu usuwania jonów metali ciężkich poliamfolit fosfinowy pochodny polialkilenopoliainy nadaje się do regeneracji i ponownego użycia.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że umożliwia skuteczne usunięcie kationów metali ciężkich, zwłaszcza kationy miedzi, ołowiu, kobaltu, niklu lub ich mieszanin, a metoda produkcji poliamfolitów fosfinowych pochodnych polialkilenopoliain wykorzystanych w tym procesie jest prosta,

bazuje na łatwo dostępnych surowcach (nawet odpadowych) i jest mało szkodliwa dla środowiska naturalnego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że proces usuwania kationów metali ciężkich z roztworów wodnych może być prowadzony zarówno w sposób okresowy w reaktorze, jak i w sposób ciągły na kolumnie.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania i tabelach.

Przykład 1

Do wodnego roztworu (100.0 ml) zawierającego bufor octanowy (pH 4.5, 12.5 mmol) i kationy miedzi(II) (0.09 mmol) o odczynie pH 4.5, dodaje się 200 mg poliamfolitu fosfinowego pochodnego polialkilenopoliaminy o wzorze 1, 2, 3, 4, 5 lub 6, a następnie miesza się i analizuje okresowo stężenie kationów miedzi(II) metodą kuprizonową. Po 24 godzinach uzyskuje się wyniki, które zawiera tabela 1.

Przykład 2

Do wodnego roztworu (100.0 ml) zawierającego bufor octanowy (pH 4.5, 12.5 mmol) i kationy kobaltu(II) (0.09 mmol) o odczynie pH 4.5, dodaje się 200 mg poliamfolitu fosfinowego pochodnego polialkilenopoliaminy o wzorze 1, 2, 3, 4, 5 lub 6, a następnie miesza się i analizuje okresowo stężenie kationów kobaltu(II) metodą kwasu 1-nitrozo-2-naftolo-3,6-disulfonowego. Po 24 godzinach uzyskuje się wyniki, które zawiera tabela 1.

Przykład 3

Do wodnego roztworu (100.0 ml) zawierającego bufor octanowy (pH 4.5, 12.5 mmol) i kationy niklu(II) (0.09 mmol niklu) o odczynie pH 4.5, dodaje się 200 mg poliamfolitu fosfinowego pochodnego polialkilenopoliaminy o wzorze 1, 2, 3, 4, 5 lub 6, a następnie miesza się i analizuje okresowo stężenie kationów niklu(II) metodą gliksymową. Po 24 godzinach uzyskuje się wyniki, które zawiera tabela 1.

Przykład 4

Do wodnego roztworu (100.0 ml) zawierającego bufor octanowy (pH 4.5, 12.5 mmol) i kationy ołowiu(II) (0.09 mmol) o odczynie pH 4.5, dodaje się 200 mg poliamfolitu fosfinowego pochodnego polialkilenopoliaminy o wzorze 1, 2, 3, 4, 5 lub 6, a następnie miesza się i analizuje okresowo stężenie kationów ołowiu(II) metodą pirydylazorezorycyny. Po 24 godzinach uzyskuje się wyniki, które zawiera tabela 1.

Tabela 1. Stopień usunięcia [%] kationów miedzi(II), kobaltu(II), niklu(II) lub ołowiu(II) z rozcieńczonego roztworu wodnego.

Żywica				Kation			
Forma	Nr	Amina	Liczność grup fosfinowych	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Pb(II)
			mol/kg	%	%	%	%
PROTONOWE	1	BHMTA	5.7	73	21	38	74
	2	TAEA	7.2	98	93	97	99
	3	BAPA	7.0	93	49	86	82
	4	DETA	7.6	98	95	95	99
	5	TEPA	6.9	94	83	84	99
	6	PEHA	6.6	95	84	91	99
SODOWE	1	BHMTA	5.7	95	44	41	78
	2	TAEA	7.2	99	91	98	99
	3	BAPA	7.0	97	52	77	86
	4	DETA	7.6	95	89	95	99
	5	TEPA	6.9	96	87	91	99
	6	PEHA	6.6	97	87	99	99

Przykład 5

Do wodnego roztworu (100.0 ml) zawierającego kationy miedzi(II) (0.072 mmol), kobaltu(II) (0.087 mmol), niklu(II) (0.091 mmol) i ołowiu(II) (0.078 mmol) o odczynie pH 4.5, który ustala się poprzez dodanie 0.1M kwasu chlorowodorowego lub 0.1M wodorotlenku sodu, dodaje się 200 mg poliamfolitu fosfinowego pochodnego polialkilenopoliaminy o wzorze 1, 2, 3, 4, 5 lub 6, a następnie miesza się i analizuje okresowo stężenie kationów miedzi(II), kobaltu(II), niklu(II) i ołowiu(II) metodą ICP-MS. Po 24 godzinach uzyskuje się wyniki, które zawiera tabela 2.

Tabela 2. Stopień usunięcia [%] kationów miedzi(II), kobaltu(II), niklu(II) i ołowiu(II) z roztworu.

Żywica				Kation			
Forma	Nr	Amina	Liczność grup fosfinowych	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Pb(II)
			mol/kg	%	%	%	%
PROTONOWE	1	BHMTA	5.7	7	0	0	28
	2	TAEA	7.2	88	11	24	13
	3	BAPA	7.0	38	1	1	21
	4	DETA	7.6	82	12	17	65
	5	TEPA	6.9	70	7	38	42
	6	PEHA	6.6	71	5	31	34
SODOWE	1	BHMTA	5.7	99	99	99	99
	2	TAEA	7.2	96	99	99	99
	3	BAPA	7.0	97	99	99	99
	4	DETA	7.6	91	97	95	96
	5	TEPA	6.9	87	96	93	94
	6	PEHA	6.6	92	98	96	97

Sposób wytwarzania poliamfolitów fosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin użytych w przykładach od 1–5 został opisany w poniższych przykładach:

Przykład 6

Sposób wytwarzania poliamfolitu fosfinowego o wzorze 1. Bis(heksametyleno)triaminę (0.010 mola, 2.16 g) miesza się z wodą (3.60 ml) w temperaturze 298 K, dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0.014 mola, 1.20 ml), a następnie dodaje się 50% kwas fosfinowy (0.025 mola, 2.60 ml). Do tej mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0.090 mola, 2.70 g) oraz wodę (4.60 ml), a następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 373 K aż do całkowitego przereagowania substratów, co kontroluje się metodą ^{31}P NMR. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie żywicę, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu, która zawiera 5.7 mola/kg grup $>\text{P}(\text{O})\text{OH}$ i 6.8 mola/kg grup $\text{N}(\text{CH}_2\text{-}^*)_3$. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przezroczystego, ciemno-żółtego proszku.

Przykład 7

Sposób wytwarzania poliamfolitu fosfinowego o wzorze 2. Tris(2-aminoetylo)aminę (0.010 mola, 1.46 g) miesza się z wodą (3.60 ml) w temperaturze 298 K, dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0.009 mola, 0.8 ml), a następnie dodaje się 50% kwas fosfinowy (0.030 mola, 3.12 ml). Do tej mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0.107 mola, 3.20 g) oraz wodę (4.60 ml), a następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 373 K aż do całkowitego przereagowania substratów, co kontroluje się metodą ^{31}P NMR. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie żywicę, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu, która zawiera 7.2 mola/kg grup $>\text{P}(\text{O})\text{OH}$ i 9.6 mola/kg grup

$N(CH_2-*)_3$. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, czerwono-pomarańczowego, higroskopijnego proszku.

Przykład 8

Sposób wytwarzania poliamfolitu fosfinowego o wzorze 3. 3,3'-diaminodipropyloaminę (0.010 mola, 1.31 g) miesza się z wodą (3.60 ml) w temperaturze 298 K, dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0.009 mola, 0.80 ml), a następnie dodaje się 50% kwas fosfinowy (0.025 mola, 2.60 ml). Do tej mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0.090 mola, 2.70 g) oraz wodę (4.60 ml), a następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 373 K aż do całkowitego przereagowania substratów, co kontroluje się metodą ^{31}P NMR. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie żywicę, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu, która zawiera 7.0 mola/kg grup $>P(O)OH$ i 8.4 mola/kg grup $N(CH_2-*)_3$. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, jasno-żółtego proszku.

Przykład 9

Sposób wytwarzania poliamfolitu fosfinowego o wzorze 4. Dietylenotriaminę (0.010 mola, 1.03 g) miesza się z wodą (3.60 ml) w temperaturze 298 K, dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0.014 mola, 1.20 ml), a następnie dodaje się 50% kwas fosfinowy (0.025 mola, 2.60 ml). Do tej mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0.090 mola, 2.70 g) oraz wodę (4.60 ml), a następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 373 K aż do całkowitego przereagowania substratów, co kontroluje się metodą ^{31}P NMR. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie żywicę, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu, która zawiera 7.6 mola/kg grup $>P(O)OH$ i 9.1 mola/kg grup $N(CH_2-*)_3$. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, czerwono-pomarańczowego proszku.

Przykład 10

Sposób wytwarzania poliamfolitu fosfinowego o wzorze 5. Tetraetylenopentaminę (0.010 mola, 1.89 g) miesza się z wodą (3.60 ml) w temperaturze 298 K, dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0.019 mola, 1.50 ml), a następnie dodaje się 50% kwas fosfinowy (0.035 mola, 3.65 ml). Do tej mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0.126 mola, 3.78 g) oraz wodę (5.70 ml), a następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 373 K aż do całkowitego przereagowania substratów, co kontroluje się metodą ^{31}P NMR. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie żywicę, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu, która zawiera 6.9 mola/kg grup $>P(O)OH$ i 9.9 mola/kg grup $N(CH_2-*)_3$. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, żółto-pomarańczowego proszku.

Przykład 11

Sposób wytwarzania poliamfolitu fosfinowego o wzorze 6. Pentaetylenoheksaminę (0.010 mola, 2.32 g) miesza się z wodą (3.60 ml) w temperaturze 298 K, dodaje się 12M kwas chlorowodorowy (0.024 mola, 2.00 ml), a następnie dodaje się 50% kwas fosfinowy (0.040 mola, 4.16 ml). Do tej mieszaniny dodaje się paraformaldehyd (0.144 mola, 4.32 g) oraz wodę (7.20 ml), a następnie mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 373 K aż do całkowitego przereagowania substratów, co kontroluje się metodą ^{31}P NMR. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie żywicę, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu, która zawiera 6.6 mola/kg grup $>P(O)OH$ i 9.9 mola/kg grup $N(CH_2-*)_3$. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, ciemno-pomarańczowego proszku.

Przykład 12

Sposób wytwarzania soli sodowej poliamfolitu fosfinowego o wzorze 1. Poliamfolit fosfinowy o wzorze 1 (5 g) miesza się z roztworem wodorotlenku sodu 0.3M (105 ml, 0.031 mola) w temperaturze 298 K do całkowitego związania jonów sodu, co kontroluje się pobierając okresowo próbkę i dokonując pomiaru stężenia jonów OH^- metodą miareczkowania potencjometrycznego. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie sól sodową poliamfolitu o wzorze 1, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, ciemno-żółtego proszku.

Przykład 13

Sposób wytwarzania soli sodowej poliamfolitu fosfinowego o wzorze 2. Poliamfolit fosfinowy o wzorze 2 (5 g) miesza się z roztworem wodorotlenku sodu 0.3M (132 ml, 0.040 mola) w temperaturze 298 K do całkowitego związania jonów sodu, co kontroluje się pobierając okresowo próbkę i dokonując pomiaru stężenia jonów OH^- metodą miareczkowania potencjometrycznego. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie sól sodową poliamfolitu o wzorze 2, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje

się żywicę w postaci żelu. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, czerwonego proszku.

Przykład 14

Sposób wytwarzania soli sodowej poliamfolitu fosfinowego o wzorze 3. Poliamfolit fosfinowy o wzorze 3 (5 g) miesza się z roztworem wodorotlenku sodu 0.3M (128 ml, 0.039 mola) w temperaturze 298 K do całkowitego związania jonów sodu, co kontroluje się pobierając okresowo próbkę i dokonując pomiaru stężenia jonów OH^- metodą miareczkowania potencjometrycznego. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie sól sodową poliamfolitu o wzorze 3, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, pomarańczowego proszku.

Przykład 15

Sposób wytwarzania soli sodowej poliamfolitu fosfinowego o wzorze 4. Poliamfolit fosfinowy o wzorze 4 (5 g) miesza się z roztworem wodorotlenku sodu 0.3M (139 ml, 0.042 mola) w temperaturze 298 K do całkowitego związania jonów sodu, co kontroluje się pobierając okresowo próbkę i dokonując pomiaru stężenia jonów OH^- metodą miareczkowania potencjometrycznego. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie sól sodową poliamfolitu o wzorze 4, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, ciemno-czerwonego proszku.

Przykład 16

Sposób wytwarzania soli sodowej poliamfolitu fosfinowego o wzorze 5. Poliamfolit fosfinowy o wzorze 5 (5 g) miesza się z roztworem wodorotlenku sodu 0.3M (127 ml, 0.038 mola) w temperaturze 298 K do całkowitego związania jonów sodu, co kontroluje się pobierając okresowo próbkę i dokonując pomiaru stężenia jonów OH^- metodą miareczkowania potencjometrycznego. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie sól sodową poliamfolitu o wzorze 5, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, pomarańczowego proszku.

Przykład 17

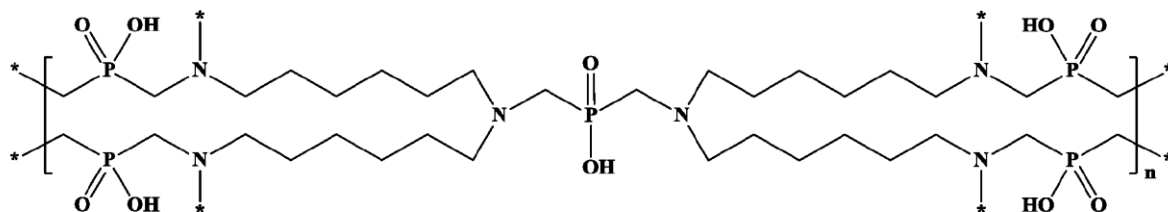
Sposób wytwarzania soli sodowej poliamfolitu fosfinowego o wzorze 6. Poliamfolit fosfinowy o wzorze 6 (5 g) miesza się z roztworem wodorotlenku sodu 0.3M (121 ml, 0.036 mola) w temperaturze 298 K do całkowitego związania jonów sodu, co kontroluje się pobierając okresowo próbkę i dokonując pomiaru stężenia jonów OH^- metodą miareczkowania potencjometrycznego. Otrzymuje się nierozpuszczalną w wodzie sól sodową poliamfolitu o wzorze 6, którą przemywa się wodą (5 x 20 ml) i otrzymuje się żywicę w postaci żelu. Żywicę suszy się w temperaturze 373 K i otrzymuje produkt w postaci przeźroczystego, bursztynowego proszku.

Zastrzeżenia patentowe

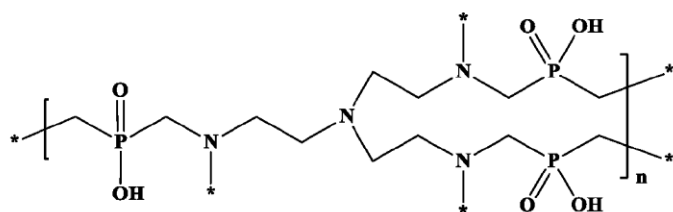
1. Sposób usuwania kationów metali ciężkich z roztworów wodnych na poliamfolitach fosfinowych pochodnych polialkilenopoliamin, **znamienny tym**, że roztwór zawierający kationy metali ciężkich wprowadza się do reaktora wraz z poliamfolitem fosfinowym pochodnym polialkilenopoliaminy o wzorze 1, 2, 3, 4, 5 lub 6 w stosunku liczności kationów metali ciężkich zawartych w roztworze do liczności grup fosfinowych w poliamfolicie fosfinowym od 1:1 do 1:20, korzystnie 1:10, po czym prowadzi się proces sorpcji jonów metali ciężkich mieszając zawartość reaktora aż do usunięcia kationów metali.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór zawierający kationy metali ciężkich zwłaszcza kationy miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II) lub/i ołowiu(II) przepuszcza się przez kolumnę, której wypełnienie stanowi poliamfolit fosfinowy pochodny polialkilenopoliaminy o wzorze 1, 2, 3, 4, 5 lub 6, a proces sorpcji jonów metali ciężkich prowadzi się do przebiccia złoża kolumny.

Rysunki

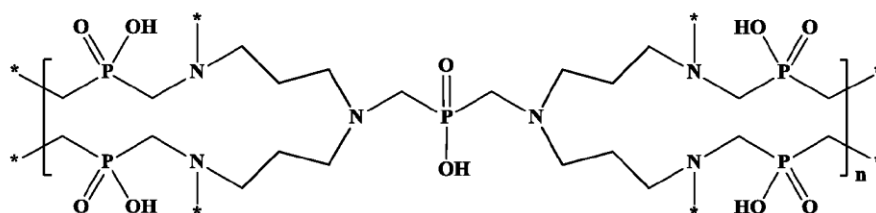
Wzór 1.



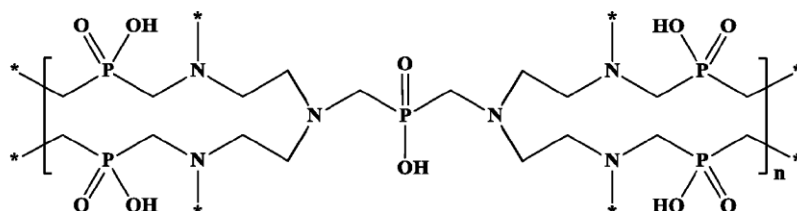
Wzór 2.



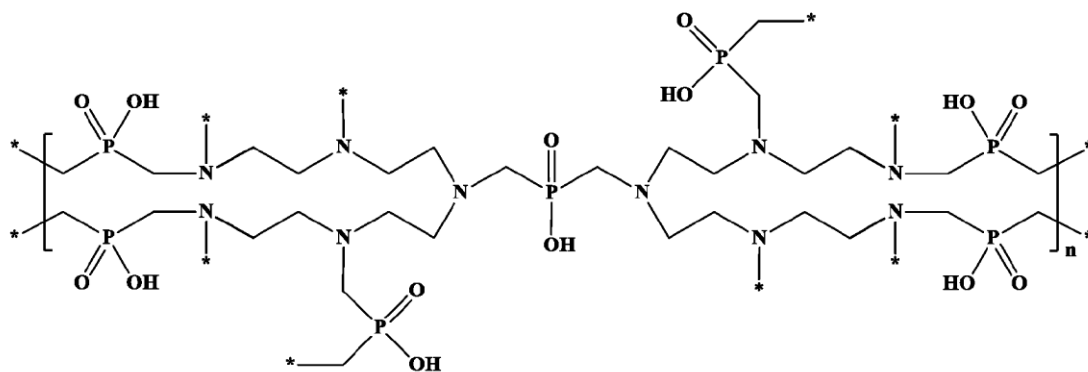
Wzór 3.



Wzór 4.



Wzór 5.



Wzór 6.

