

«Изучение адсорбции ароматических соединений из водных растворов на активированных углях методом УФ-спектрометрии».

1. Теоретическая часть.

1.1. Адсорбционные равновесия

Поглощение вещества поверхностью твёрдого тела из объёмной жидкой или газовой фазы называют *адсорбцией*, вещество, на поверхности которого протекает адсорбция, - *адсорбентом*, поглощённое вещество - *адсорбатом*, а вещество в объёмной фазе - *адсорбтивом* (рис. 1). Иногда используют термины *сорбция*, *сорбент*, *сорбат*, *сорбтив*.

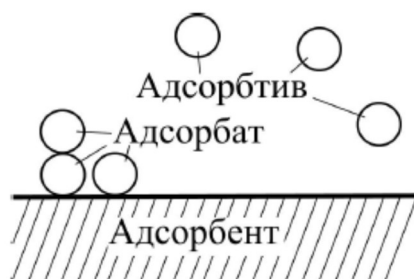


Рис. 1. Адсорбент, адсорбат и адсорбтив.

В зависимости от типа взаимодействия «адсорбент - адсорбат» различают физическую и химическую адсорбцию (сокращённо физадсорбция и хемосорбция).

При физадсорбции адсорбат удерживают на поверхности универсальные ван-дер-ваальсовы силы, поэтому взаимодействие «адсорбент - адсорбат» неспецифично. Тепловой эффект физадсорбции обычно составляет не более нескольких десятков килоджоулей на моль адсорбата, энергия активации отсутствует.

При хемосорбции связывание вещества с поверхностью происходит за счёт химической реакции, и процесс хемосорбции обладает её признаками: специфичностью, тепловым эффектом до сотен килоджоулей на моль адсорбата, наличием энергии активации.

Поскольку при адсорбции энтропия системы понижается, то для самопроизвольного протекания процесса требуется, чтобы его энтальпия также была отрицательной. Вследствие этого адсорбция уменьшается с ростом температуры при неизменном давлении адсорбата.

Адсорбция носит динамический характер, т. е. равновесие в системе достигается, когда скорость десорбции становится равной скорости адсорбции.

1.2. Модели и уравнения для описания адсорбции

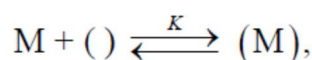
Количество адсорбированного вещества и сопровождающие адсорбцию тепловые эффекты зависят от свойств адсорбтива, адсорбента, а также от температуры, давления и концентрации адсорбируемого вещества. Зависимость адсорбции от давления газа или концентрации вещества в растворе при постоянной температуре носит название *изотермы адсорбции*. Для описания полученных экспериментальных изотерм адсорбции применяют уравнения, выведенные для идеализированных модельных систем, учитывающие однородность или неоднородность поверхности адсорбента и строение слоя адсорбата.

В этих уравнениях для количественного описания адсорбции используют обозначения, перечисленные ниже.

Символ	Размерность	Термин и его смысл
Z	$1/\text{м}^2$	Адсорбция. Количество вещества (число молекул, моль или грамм) адсорбированного на 1 м^2 поверхности или на 1 г адсорбента
Γ	моль/г	
X	г/г	
Z_m	$1/\text{м}^2$	Ёмкость монослоя. Максимальное количество адсорбированного вещества, которое может быть размещено на поверхности слоем в одну молекулу
Γ_m	моль/г	
X_m	г/г	
Θ	–	Степень заполнения поверхности. $\Theta = Z/Z_m = \Gamma/\Gamma_m = X/X_m$
$A_{уд}$	$\text{м}^2/\text{г}$	Удельная поверхность. Общая поверхность 1 г адсорбента
a	м^2	Посадочная площадка. Площадь, занимаемая на поверхности адсорбированной молекулой
M	г/моль	Молярная масса адсорбата
N_A	1/моль	Число Авогадро

1.3.Изотерма Лэнгмюра. Изотерма Генри.

Предположим, что поверхность адсорбента однородна, адсорбат располагается на поверхности слоем в одну молекулу и взаимодействием между адсорбированными молекулами можно пренебречь. При этом процесс адсорбции/десорбции можно описать схемой:



где M - молекула адсорбтива, $()$ - свободное место на поверхности, (M) - адсорбированная молекула. Константа равновесия адсорбции K равна

$$K = \frac{Z}{(Z_m - Z) \cdot P} = \frac{\Theta}{(1 - \Theta) \cdot P},$$

где Z - общее количество молекул адсорбированных на единице поверхности (молекул/ м^2), Z_m - максимальное количество молекул адсорбата, размещающееся на единице поверхности адсорбента слоем в одну молекулу, $(Z_m - Z)$ - количество свободных мест на единице поверхности адсорбента, P - равновесное давление адсорбтива над адсорбентом (бар), $\Theta = Z/Z_m$ - степень заполнения поверхности. Отсюда

$$\Theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}. \quad (1)$$

Уравнение (1) называется *изотермой Лэнгмюра* (рис. 2).

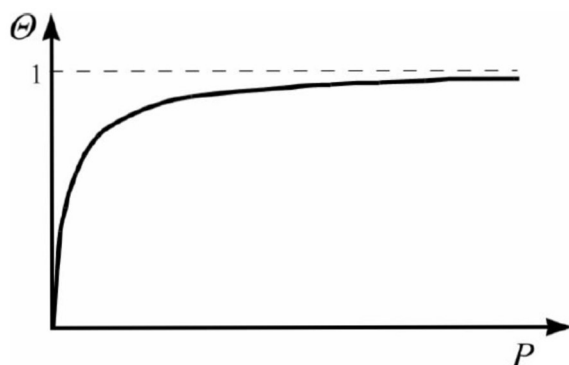


Рис. 2. Изотерма Лэнгмюра

Уравнение (1), записанное в виде

$$\frac{1}{\Theta} = 1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{P},$$

удобно для определения величины K графическим методом.

При $K \cdot P \gg 1$ значение Θ стремится к единице, т. е. к предельной степени заполнения при монослойной адсорбции.

При $K \cdot P \ll 1$ уравнение (1) переходит в *изотерму Генри*:

$$\Theta = K \cdot P.$$

Изотерма Генри описывает адсорбцию на однородной поверхности при малых заполнениях.

1.4. Изотерма Фрейндлиха

Удачное эмпирическое уравнение для описания адсорбции было предложено Г. М. Фрейндлихом, который заметил, что количество адсорбированного вещества часто возрастает не пропорционально его давлению или концентрации в растворе, а заметно медленнее:

$$\Gamma = K_{\Phi} \cdot P^n,$$

где Γ - величина адсорбции (моль/г), P - равновесное давление адсорбтива (бар), K_{Φ} - константа Фрейндлиха, показатель степени $n \approx 0,1—0,7$.

Это уравнение хорошо описывает экспериментальные изотермы адсорбции на неоднородной поверхности в области средних заполнений. При обработке экспериментальных данных уравнение Фрейндлиха часто применяют в логарифмической форме

$$\ln \Gamma = \ln K + n \ln P,$$

удобной для определения параметров K и n графическим методом.

1.5. Анализ изотерм адсорбции веществ из растворов

Для анализа изотерм адсорбции веществ из растворов чаще всего используют уравнения Фрейндлиха или Ленгмюра, а для анализа линейных изотерм - уравнение Генри. При этом в этих уравнениях давление паров адсорбтива в газовой фазе заменяют на концентрацию адсорбтива в растворе.

Уравнения Генри и Френдлиха записывают в виде $\Gamma = K_H \cdot C$ и $\Gamma = K_{\Phi} \cdot C^n$ соответственно, где Γ - величина адсорбции (моль/г), C - равновесная концентрация (моль/л), K_H - константа Генри и K_{Φ} - константа Фрейндлиха.

При изучении адсорбции из растворов уравнение Ленгмюра используют в форме

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{K_L C}{1 + K_L C},$$

где K_L - константа равновесия (константа Ленгмюра). Линейная форма уравнения Ленгмюра удобна для анализа экспериментальных изотерм адсорбции:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{K_L \cdot \Gamma_m} \cdot \frac{1}{C}.$$

Используя полученные значения Γ_m и K_L , можно вычислить максимальный объём V_0 адсорбированного вещества в расчёте на единицу массы сорбента и площадь σ , которую занимает на поверхности одна молекула адсорбата:

$$V_0 = \frac{\Gamma_m \cdot M}{\rho},$$

$$a = \frac{A_{уд}}{\Gamma_m \cdot N_A},$$

где ρ - плотность конденсированной фазы адсорбтива, $A_{уд}$ - удельная поверхность сорбента.

2. Практическая часть.

Ароматические соединения широко применяются в промышленности для получения полимеров, красок, лекарств, трансформаторных масел, но при производстве и использовании они могут попадать в воду. Основным способом её очистки является адсорбция ароматических соединений на активных углях.

Содержание ароматического соединения в исходных растворах и растворах после адсорбции обычно определяется фотометрически в области 260-290 нм, где наблюдается поглощение, характерное для ароматического кольца. Оптимальный выбор рабочих длин волн для конкретного исследуемого вещества можно сделать в ходе выполнения работы, используя сканирующий УФ-спектрофотометр.

Цель работы - получить изотермы адсорбции бензойной кислоты (БК) на углеродном адсорбенте и проанализировать их, используя уравнения Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра.

Экспериментальная часть

Необходимое оборудование и материалы

- мерные колбы на 100 мл - 6 шт.;
- конические колбы на 50 мл со стеклянными пробками - 6 шт.;
- лабораторный стакан на 250 мл - 1 шт.;
- стеклянная воронка - 1 шт.;
- бумажный фильтр «белая лента» - 6 шт.;
- пипетка на 25 мл с делениями - 1 шт.;
- лабораторный шейкер ПЭ-0034 (или иной);
- аналитические весы с разрешением 0,1 мг;
- УФ-спектрофотометр;
- кварцевые кюветы толщиной 1,0 см с крышечками - 2 шт.;
- сорбент: активный уголь марки АГ-2000 (или иной по выбору преподавателя);
- насыщенный раствор бензойной кислоты (БК) в мерной колбе – 1 л;
- хромовая смесь;
- дистиллированная вода;
- бумажные салфетки;

Порядок подготовки к выполнению работы

Перед выполнением лабораторной работы необходимо убедиться, что вся лабораторная посуда чистая. Если присутствуют загрязнения, её следует промыть хромовой смесью, затем многократно ополоснуть дистиллированной водой и высушить.

Пометить цифрами от 1 до 5 мерные колбы на 100 мл и конические колбы на 50 мл с пробками. В пяти мерных колбах на 100 мл приготовить рабочие водные растворы БК путём разбавления его насыщенного раствора с концентрацией 0,022 моль/л (при 20 °С) в следующих пропорциях:

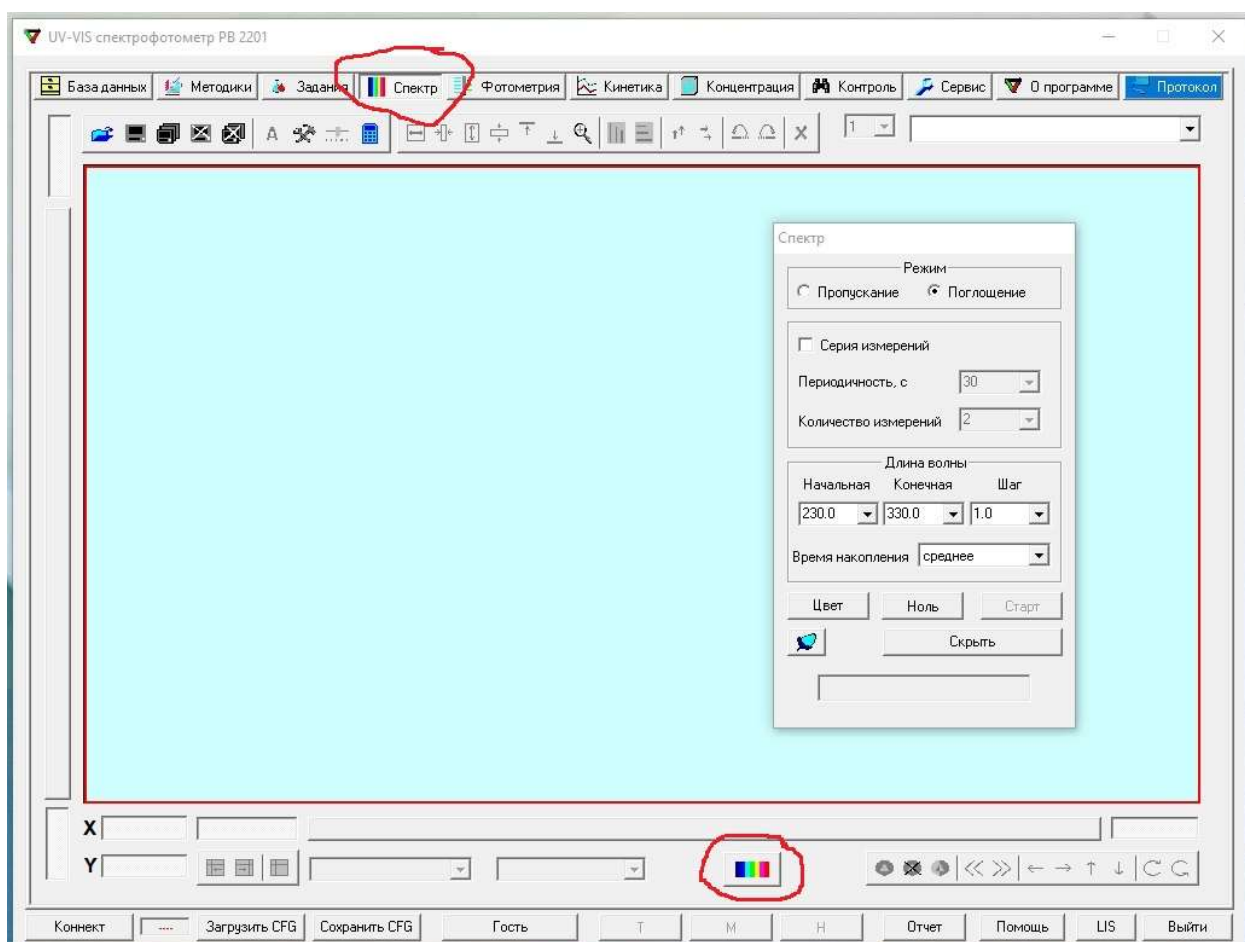
Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем насыщенного раствора БК, мл	25	10	8	6	4	2
Объем дистиллированной воды, мл	75	90	92	94	96	98

Рассчитать концентрацию полученных растворов.

Проверить работоспособность приборов: УФ-спектрофотометра, шейкера и аналитических весов.

Порядок выполнения работы

1. В каждую из 6 конических колб на 50 мл поместить навеску сорбента массой 0,033 г и прилить по 30 мл ранее приготовленных водных растворов БК разной концентрации. Колбы закрыть стеклянными пробками.
2. Колбы установить на шейкер (значение частоты установить равным 200) и закрепить с помощью держателей. Включить шейкер для равномерного встряхивания растворов с адсорбентом при комнатной температуре. Длительность процесса адсорбции для достижения равновесных условий составляет 1-2 часа.
3. Установить в спектрофотометр кювету с дистиллированной водой. Выполнить запись «ноля» в диапазоне волн от 200 нм до 400 нм. (Вкладка «Спектр» среднее время накопления, для записи необходимо нажать кнопку «ноль»)



4. Записать спектры исходных растворов и определить оптическую плотность исходных растворов с известной концентрацией БК на максимуме второго пика поглощения (примерно 275 нм) **Измерения проводить, начиная с менее концентрированных растворов БК.**

5. Проверить выполнение закона Бугера - Ламберта - Бера: построить график в координатах «оптическая плотность - концентрация раствора БК». График должен содержать точку с координатами (0;0). Определить коэффициент экстинкции БК на выбранной длине волны.

6. Подготовить таблицу 1. Сделать заготовку для расчёта адсорбции Γ в единицах (моль БК) / (г адсорбента) в программе Origin (Excel, SigmaPlot, etc.).

7. Через 1-2 часа отключить шейкер и отфильтровать углеродный сорбент (также можно осуществить забор раствора пипеткой сверху).

8. Записать спектры растворов после адсорбции (200-400 нм) и определить оптическую плотность растворов на максимуме второго пика поглощения (275 нм) после адсорбции с помощью УФ-спектрофотометра. **Измерения проводить, начиная с менее концентрированных растворов БК.**

9. После выполнения экспериментов лабораторную посуду хорошо промыть водопроводной водой и многократно ополоснуть дистиллированной водой.

Обработка данных

Определить равновесную концентрацию БК ($C_{\text{равн}}$) в растворах после адсорбции с помощью калибровочного графика и известного коэффициента экстинкции. Количество адсорбированного вещества, отнесённое к массе угля (моль/г), рассчитать как

$$\Gamma = \frac{\Delta C \times V}{m},$$

где ΔC - разность исходной концентрации раствора БК $C_{\text{исх}}$ и концентрации раствора после адсорбции $C_{\text{равн}}$ (моль/л), V - объём раствора (л), m - масса адсорбента (г).

Построить экспериментальную изотерму адсорбции в координатах «адсорбция Γ - равновесная концентрация $C_{\text{равн}}$ », а также в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

Проанализировать приемлемость моделей для описания адсорбции БК на активном угле из водных растворов, учитывая значение коэффициента детерминации R^2 (см. приложение 1).

Отчёт о работе должен содержать:

- дату выполнения работы;
- первичные данные (расчёт концентраций растворов БК);
- спектры всех проб
- результаты измерения оптической плотности (табл. 1);
- график для проверки закона БЛБ и определения коэффициентов экстинкции БК на выбранной длине волны;
- экспериментальную изотерму адсорбции (график зависимости Γ от $C_{\text{равн}}$);
- значения равновесной концентрации $C_{\text{равн.}}$, максимальной адсорбции Γ_{max} , и другие параметры, указанные в табл. 2;
- графики в координатах линейной формы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха;
- вывод о том, какое уравнение наилучшим образом описывает адсорбцию БК из водных растворов на активном угле.

Отчёт о работе должен содержать:

- дату выполнения работы;
- название исследуемого вещества, состав рабочих растворов;
- графики зависимости *размера наночастиц по времени*. (зависимость d от t);

Таблица 1

Результаты измерения оптической плотности растворов БК до и после адсорбции

Исходная концентрация раствора	Оптическая плотность, $\lambda = 290$ нм		Концентрация после адсорбции
	до адсорбции	после адсорбции	

Таблица 2

Параметры уравнений Генри, Фрейндлиха и Ленгмюра, определенные графически

Уравнение	Параметр	Значение с указанием единиц измерений
Генри	K_H	
	R^2	
Ленгмюра	Γ_{max}	
	K_L	
	R^2	
Фрейндлиха	K_F	
	n	
	R^2	

Приложение 1.

Что такое коэффициент корреляции Пирсона? Что такое коэффициент детерминации? Что такое R^2 ?

В качестве критерия наилучшего описания экспериментальных данных теоретической кривой можно было бы использовать функцию, которая минимизируется при применении метода МНК:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 = F(a; b).$$

К сожалению, эта величина является размерной. Поэтому в качестве критерия при сравнении разных спрямляющих координат эта функция не годится. Нужна как минимум безразмерная величина. Достаточно давно для этого была предложена функция, называемая *коэффициентом корреляции Пирсона*

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}},$$

$$\text{где } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i.$$

Коэффициент корреляции Пирсона r изменяется в пределах от -1 до $+1$. Если r принимает значение, близкое к нулю, то корреляция между величинами X и Y отсутствует. Если r равен $+1$ или -1 , то между этими величинами имеется однозначная функциональная связь. Иными словами, чем ближе r к $+1$ или -1 , тем ближе модельная зависимость к опытным данным.

Ещё одним критерием адекватности применяемой модели описания экспериментальных данных является коэффициент детерминации R^2 . В простом случае парной линейной регрессии, которым мы хотим ограничиться, коэффициент детерминации равен квадрату коэффициента корреляции Пирсона. Значения R^2 и r^2 меняются в пределах от 0 до 1.

Применение метода МНК и расчёт коэффициента корреляции существенно облегчается тем, что соответствующие функции встроены в программы Origin и Excel.

Контрольные вопросы:

1. Основные понятия и определения: адсорбент, адсорбат, адсорбтив, удельная поверхность, изотерма адсорбции.
2. Изотерма Ленгмюра. Предположения, сделанные при её выводе. Нарисовать схематически вид изотермы.
3. Изотерма Фрейндлиха.