



**Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника**

Адсорбційні властивості магнітокерованих сорбентів

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Адсорбційні властивості магнітокерованих сорбентів



ТЕМА: Адсорбційні властивості магнітокерованих сорбентів.

Мета роботи: визначити адсорбційну здатність магнітного сорбента по відношенню до аніонного барвника, навчитися опрацьовувати експериментальні дані та пояснювати механізм адсорбції на поверхні сорбента.

Прилади та реактиви: барвник, дистильована вода, фільтрувальний папір, мірні колби (50, 100, 250 см³), мірні піпетки (1, 2, 5, 10, 25 см³), дозатор, хімічні стакани, аналітичні ваги, кювети (5, 10 мм), спектрофотометр ULAB 102 (UV), центрифуга MICROmed CM-3M, термостат MICROmed TC-20.



ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Адсорбція дуже поширене явище, яке використовується у хімічній, металургійній, харчовій промисловості при очищенні, розділенні і концентруванні рідинних і газових середовищ.

Адсорбція – процес самовільного перерозподілу компонентів системи між поверхневим шаром та об'ємною фазою. **Адсорбент** – фаза, яка визначає форму поверхні, вона більш щільна, може бути твердою або рідкою. **Адсорбат** – речовина, яка перерозподіляється (газ або рідина). **Десорбція** – перехід речовини з поверхневого шару в об'ємну фазу.

Для кількісного опису адсорбції застосовують дві величини. Одна вимірюється масою адсорбенту, тобто числом молей або грамів, що припадають на одиницю площі поверхні або на одиницю маси адсорбенту. Цю величину позначають q . Інша характеристика величини адсорбції визначається надлишком речовини в поверхневому шарі в порівнянні з його кількістю в такому ж обсязі фази також віднесеним до одиниці площі або одиниці маси адсорбенту.

Сорбенти (від лат. Sorbens – поглинаючий) – тверді тіла або рідини, вибірково поглинають (сорбуючі) з навколишнього середовища газу, пари або розчинені речовини. Залежно від характеру сорбції розрізняють **абсорбенти** – тіла, які утворюють з поглинутим речовиною твердий або рідкий розчин, **адсорбенти** – тіла, що поглинають речовину на своїй (зазвичай сильно розвиненою) поверхні, і хімічні поглиначі, які пов'язують поглинається речовина, вступаючи з ним у хімічну взаємодію.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Адсорбцію прийнято виражати кількома способами:

1. Абсолютна адсорбція (A) – кількість моль речовини адсорбтиву, що міститься в об'ємі поверхневого адсорбційного шару, що припадає на одиницю площі поверхні або одиницю маси адсорбенту (моль/м², моль/г). Для пористих твердих адсорбентів точно визначити площу поверхні важко і в таких випадках адсорбцію відносять до одиниці маси адсорбенту (моль/кг).

$$A = n_s/S = C_s \cdot V_s/S = C_s \cdot h$$

де C_s – концентрація компонента в поверхневому шарі, об'ємом V_s , S – площа поверхні адсорбенту, h – товщина поверхневого шару адсорбенту.

2. Адсорбція Гіббса (надлишкова) – надлишкове число моль адсорбату в поверхневому шарі (на одиницю площі поверхні) порівняно з тим числом моль, який би знаходився в адсорбційному об'ємі у відсутності адсорбції.

$$\Gamma = V_s(C_s - C_v)/S = A - C_v \cdot h$$

де C_v – рівноважна об'ємна концентрація адсорбату, S – площа міжфазної поверхні, C_s – концентрація компонента в поверхневому шарі, об'ємом V_s .

При великих надлишках адсорбату в поверхневому шарі ($C_s \gg C_v$), рівноважної концентрацією адсорбату в об'ємі фази (C_v) можна знехтувати, величини A і Γ приблизно рівні.

3. Адсорбційна ємність $q_{\text{адс}}$, яка представляє собою кількість адсорбтиву в мг, що сорбується на поверхні 1 г сорбенту (мг/г).

Адсорбційна ємність $q_{\text{адс}}$ (мг/г) розраховується за формулою:

$$q_{\text{адс}} = \frac{(C_0 - C_{\text{екв}})V}{m}$$

де $q_{\text{адс}}$ – це адсорбційна ємність, у мг барвника на 1 грам сухого адсорбента (мг/г); C_0 – початкова концентрація барвника у розчині, мг/л; $C_{\text{екв}}$ – кінцева чи рівноважна концентрація барвника у розчині, мг/л; V – об'єм досліджуваного розчину, л; m – маса адсорбента, г.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

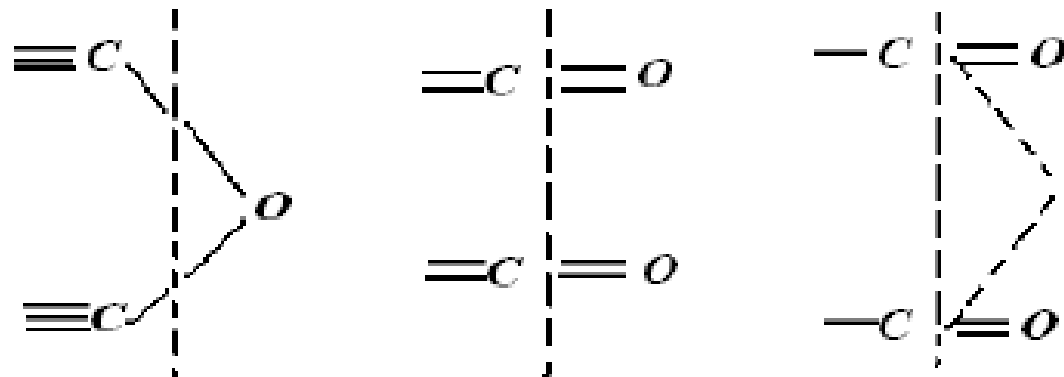
Класифікація адсорбції

1. Класифікація за природою границі розподілу За природою границі розподілу розрізняють адсорбцію на границі:

- а) тверде тіло – газ;
- б) рідина – газ;
- в) тверде тіло – рідина (адсорбція з розчинів).

2. Класифікація за типом взаємодії адсорбату і адсорбенту. За типом взаємодії адсорбату і адсорбенту розрізняють фізичну адсорбцію, хемосорбцію (хімічне приєднання атома або молекули) та іонний обмін.

Хемосорбцію можна визначити як процес утворення двомірної хімічної сполуки, що не йде, на відміну від звичайної хімічної реакції, в глибину об'ємної фази. Наприклад: хемосорбція кисню на вугіллі і графіті (в результаті окислення поверхневих атомів вуглецю утворюються, в залежності від умов, ті чи інші поверхневі оксиди, зображені наступними формулами):



Міцна плівка оксиду перешкоджає подальшому проникненню кисню всередину твердої фази. Жоден з цих критеріїв, взятий окремо, не може служити доказом того, з яким типом адсорбції ми маємо справу, необхідно комплексне дослідження. Не існує чіткої межі між фізичною адсорбцією і хемосорбцією. На практиці зазвичай здійснюються проміжні варіанти: основна маса речовини зв'язується з адсорбентом слабо (фізична адсорбція), а невелика частина міцно (хемосорбція).

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Фізична адсорбція зумовлена взаємним притяганням під дією сил Ван-дер-Ваальса молекул адсорбенту і адсорбтиву, і не супроводжується хімічною взаємодією останніх. За **хімічної** адсорбції (**хемосорбції**) в результаті хімічної реакції між молекулами поглинутої речовини і поверхневими молекулами поглинача виникає хімічний зв'язок.

Таблиця 2

Основні ознаки хімічної і фізичної адсорбції

характеристики	фізична адсорбція	хемосорбція
Чим зумовлена	фізичними силами (сили Ван-дер-Ваальса і водневими зв'язками)	хімічними силами між адсорбентом і адсорбатом
Стехіометричні співвідношення	Відсутні	існують певні стехіометричні співвідношення
теплота адсорбції	мала, близька до теплоти випаровування, складає 10 – 40 кДж/моль	велика, 40 – 400 кДж/моль
температура	з підвищенням температури зменшується	підвищення температури сприяє процесу хемосорбції
специфічність	мало специфічна, слабо залежить від природи адсорбенту	специфічна, часто утворюється поверхнева хімічна сполука на поверхні адсорбенту
оборотність	оборотна (що адсорбується, то і десорбується)	часто необоротна (замість адсорбованої речовини часто десорбується інша сполука)
швидкість	швидка, з плином часу зменшується	частіше уповільнена, що пов'язано з проходженням енергетичного бар'єру
локалізація	не локалізована (молекули адсорбату здатні переміщатися по поверхні адсорбенту)	локалізована (молекули адсорбату пов'язані з адсорбентом за рахунок міцних хімічних зв'язків)

ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ



Методика визначення вмісту барвника у водному розчині.

Суть методу: при розчиненні барвника у воді з'являється інтенсивне забарвлення смуга поглинання якого знаходиться у видимій області, що дозволяє проводити спектрофотометричне визначення.

1. Приготування стандартного розчину барвника (метилоранжу, конго червоного, метиленового синього тощо), що містить 1 г/л.

Наважку 0,250 г барвника розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, кількісно переносять в мірну колбу на 250 см³, і доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою.

2. Вибір довжини хвилі.

В основі вибору світлофільтра лежить принцип – він повинен поглинати із світлового потоку ті промені, які не поглинає розчин. А для роботи вибирають світлофільтр, якому відповідає найбільше значення оптичної густини при найбільшій чутливості приладу (але не більше 3,0).

Для вибору довжини хвилі розчин, що має найінтенсивніше забарвлення, фотометрують відносно розчину порівняння (води) змінюючи довжину хвилі від 300 до 700 нм у кюветах на 5 мм. Реєстрацію спектрів проводять за допомогою комп'ютерної програми «Спектрофотометр» (версія 2.0) на спектрофотометрі ULAB 102 (UV).

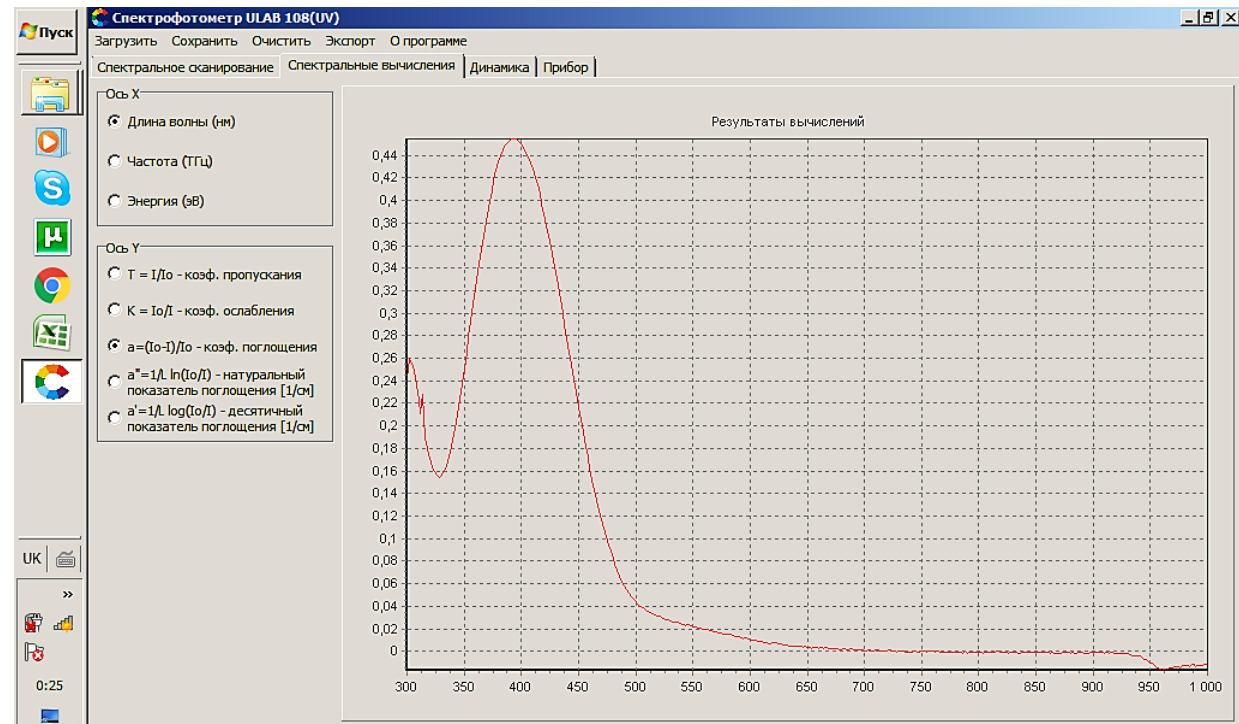


Рис. 1. Скрін програми «Спектрофотометр» (версія 2.0)

Для роботи вибирають довжину хвилі, якій відповідає найбільше значення оптичної густини. На вибраній довжині хвилі фотометрують всі приготовані стандартні розчини барвника відносно розчину порівняння (води).

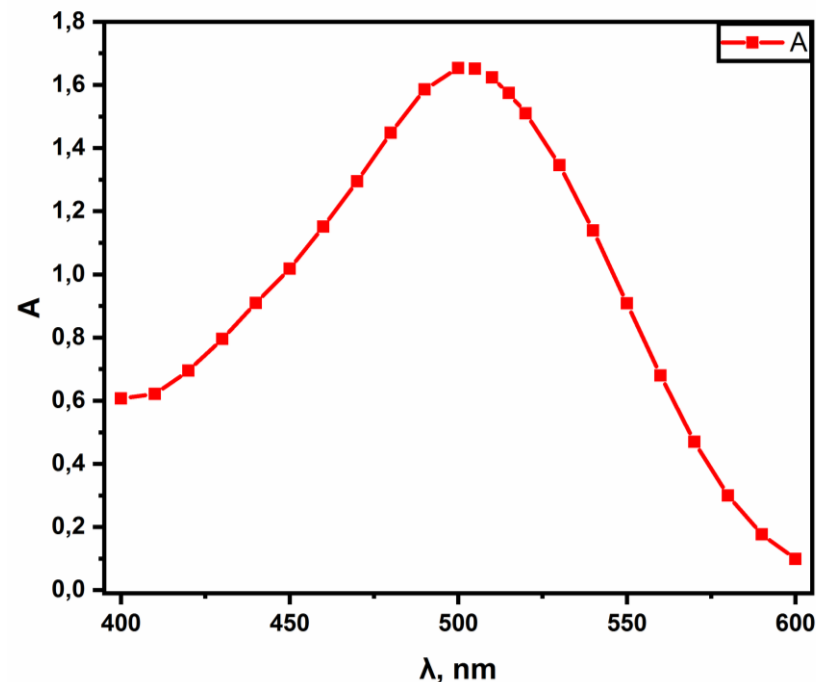


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчину барвника Конго червоного від довжини хвилі, товщина кювети 5 мм.

3. Побудова калібрувальної кривої.

Для цього у 7 мірних колб об'ємом 50 см³ вводили: 0.25; 0.5; 1; 1.5; 2; 2.5; 5 см³ робочого розчину барвника з концентрацією 1 г/дм³. Після чого об'єми доводили дистильованою водою до мітки.

Отримані розчини містять в 1 дм³ відповідно 5; 10; 20; 30; 40; 50; 100 мг/л барвника. Оптичну густину приготованих розчинів виміряти на спектрофотометрі, використовуючи світлофільтр із відповідною довжиною хвилі (λ) у кюветах із товщиною поглинаючого світлошару 5 мм.

У якості контрольного розчину використовують дистильовану воду. За отриманими даними побудувати калібрувальний графік (рис. 4) – залежність оптичної густини від початкової концентрації розчину порівняння (c₀, мг/дм³).

Із результатів даної калібрувальної кривої вивести рівняння, яке описує залежність концентрації розчину барвника від оптичної густини розчину.



Рис. 3. Серія стандартних розчинів аніонного барвника метилоранжу для калібрувального графіка та залежність оптичної густини їх розчинів від довжини хвилі (кювета на 5 мм).

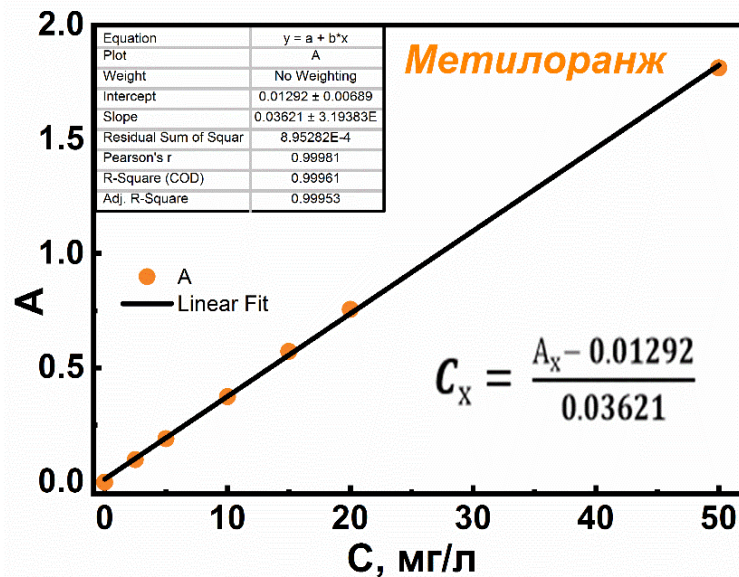
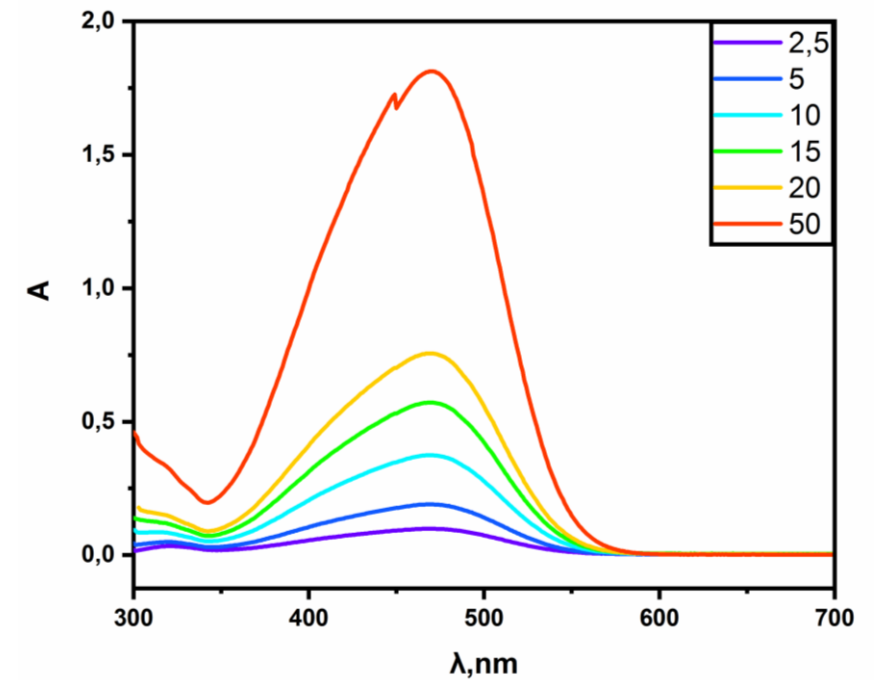


Рис. 4. Приклад калібрувального графіку для визначення концентрації барвника метилоранжу (товщина кювети – 5 мм, $\lambda = 470$ нм).

4. Методика визначення адсорбційної здатності сорбента.

Побудова ізотерми адсорбції барвника.

4.1. Для експериментальних дослідів приготувати серію модельних розчинів барвника із концентраціями: 10; 25; 50; 75; 100; 150 мг/л. Після приготування розчинів визначити їхні оптичні густини та ввести поправку на значення концентрації (розрахувати $C_0(\text{екс})$ користуючись рівнянням з калібрувального графіку).

4.2. Наважку 50 мг сорбента насипають у конічні колби, які містять 50 мл модельного розчину барвника різної концентрації. Розчини помістити в термостат MICROmed TC-20 ($t = 25^\circ\text{C}$) при періодичному перемішуванні.



Рис. 5. Термостат MICROmed TC-20 та центрифуга MICROmed CM-3М

4.3. Через 4 год відбирають аліквоти в конічні пробірки, поміщають їх в центрифугу MICROmed CM-3М, центрифугують протягом 5 хв (3000 об/хв) та визначають оптичну густину залишкової концентрації барвника у розчинах на спектрофотометрі за відповідної довжини хвилі поглинання (λ , нм).

4.4. Користуючись калібрувальним графіком (рис. 6), враховуючи розбавлення аналізованої проби, знаходять вміст залишкової концентрації барвника.

Вміст барвника в розчині розраховують за формулою, якщо необхідне розведення:

$$C_{\text{екв}} = C \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{алік}}$$

де C – концентрація барвника, визначена за калібрувальним графіком, мг/дм³; $V_{\text{к}}$ – об'єм колби, см³; $V_{\text{ал}}$ – об'єм аліквоти, см³.

Якщо оптична густина розчину барвника перевищує значення 3,0, то відбирають аліквоту та розбавляють розчин так, щоб оптична густина була в необхідних межах.

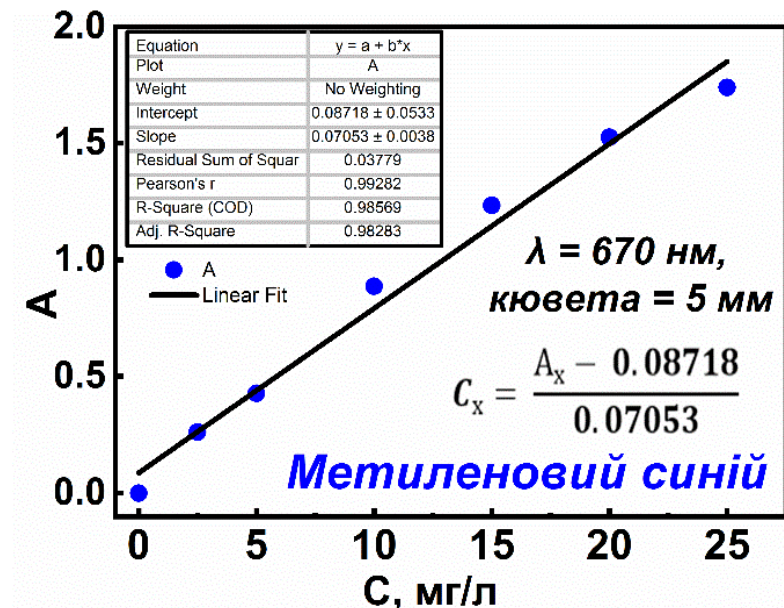
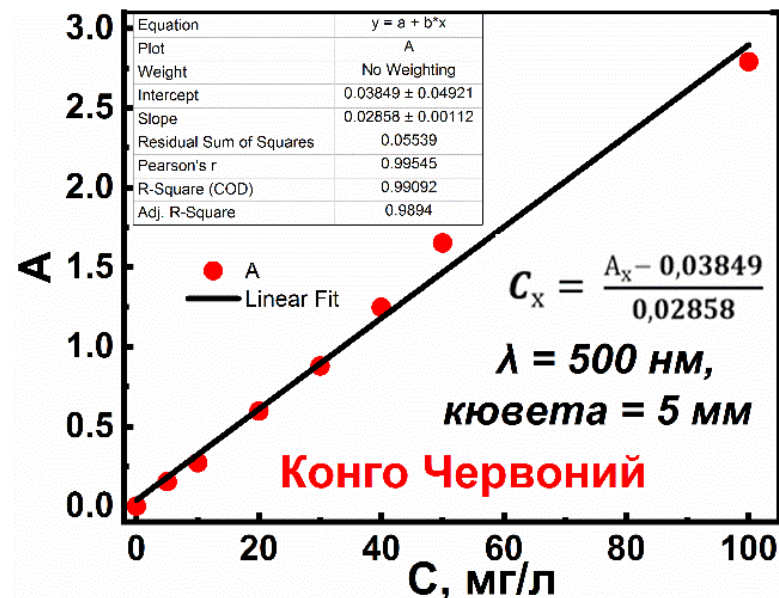


Рис. 6. Калібрувальні графіки для аніонного та катіонного барвників.

4.5. Розраховують адсорбційну ємність сорбенту $q_{\text{адс}}$ (мг/г) за формулою:

$$q_{\text{адс}} = (C_0 - C_{\text{екв}}) \cdot V/m$$

де $q_{\text{адс}}$ – це адсорбційна ємність, у мг барвника на 1 грам сухого адсорбента (мг/г); C_0 – початкова концентрація барвника у розчині, мг/л; $C_{\text{екв}}$ – рівноважна концентрація барвника у розчині, мг/л; V – об'єм досліджуваного розчину, л; m – маса адсорбента, г.

4.6. Ефективність видалення барвника з розчинів різної концентрації внаслідок адсорбції на поверхні сорбента розраховують за формулою:

$$E = C_0 - C_p / C_0 \times 100\%$$

де C_0 і C_p – значення початкової і рівноважної концентрації барвника відповідно.

4.7. Розраховані значення $C_0(\text{екс})$, $C_{\text{екв}}$, адсорбційної ємності барвника $q_{\text{адс}}$, та ефективності видалення барвника E для кожної концентрації занесіть у таблицю 3.

Таблиця 3

Результати досліджень адсорбційної ємності сорбента

C_0 (теор), мг/л	A (C_0)	$C_0(\text{екс})$, мг/л	A ($C_{\text{екв}}$)	$C_{\text{екв}}$, мг/л	$q_{\text{адс}}$, мг/г	E, %
10						
25						
50						
75						
100						
150						

4.8. На основі експериментальних результатів побудуйте ізотерму адсорбції в координатах $C_p - q_p$. Провести аналіз адсорбційної здатності сорбента та сформулювати висновки.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Методика визначення адсорбційної здатності сорбентів по відношенню до барвників.
2. Як класифікують барвники за хімічною структурою?
3. Який негативний вплив барвників, як поллютантів навколишнього середовища?
4. Що таке адсорбція, адсорбент, адсорбат, адсорбтив?
5. Охарактеризуйте адсорбцію на поверхні рідина – газ.
6. Охарактеризуйте адсорбцію на поверхні рідина – рідина.
7. Охарактеризуйте адсорбцію на поверхні твердих тіл.
8. Чим відрізняється фізична адсорбція від хемосорбції?
9. Як класифікують адсорбцію?
10. Які кількісні способи вираження величини адсорбції?
11. Що таке сорбент? Які ви знаєте найпоширеніші адсорбенти?
12. Як розраховують адсорбційну ємність сорбентів?
13. Що таке ізотерма адсорбції?
14. Які основні типи ізотерм адсорбції?
15. Як експериментально досліджують ізотерму адсорбції?



ANSWER

QUESTION