

Festékolgat adszorpciós izotermájának meghatározása

szilárd adszorpcsen

1. Bevezetés

Szilárd és folyadék fázisok érintkezésekor a szilárd fázis felületén az inhomogén erőter miatt adszorbeált folyadékréteg alakul ki. Ugyanakkor a gázadszorpciótól eltérően a felület a folyadék molekuláival teljesen borítottnak tekinthető. Oldat esetén a felületi rétegben az oldószer/oldott anyag molekuláinak aránya eltér a folyadékfázis belsejében lévő aránytól. A folyadékkelegy adszorpciója esetén nyerhető izotermáktól különbözik egy híg oldat abszorpciós izotermája, mivel ez utóbbi esetben a festék koncentrációja elhanyagolhatóan kicsi az oldószer koncentrációjához képest. Emiatt, ha az oldószer csak kis mértékben adszorbeálódik a szilárd felületen az adszorpciót Langmuir típusú izoterma írja le:

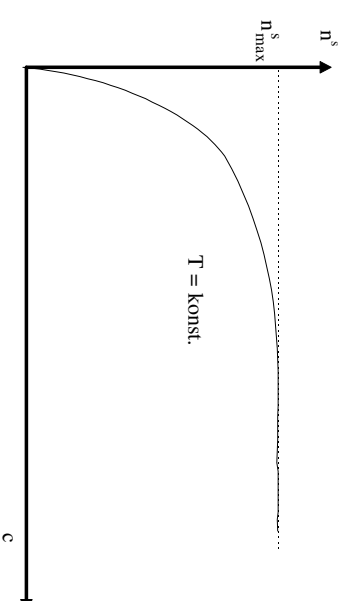
$$n_F^s = n_{\max}^s \frac{c_F}{K + c_F} \quad (24.1)$$

ahol n_F^s - az adszorbeált festék mennyisége (mmol)
 n_{\max}^s - a maximálisan adszorbeálható festék mennyisége (mmol)
 c_F - a híg festékolgat koncentrációja mmol/dm³
 K - konstans

Biner folyadék kelegy adszorpciójára definíció szerint a következő egyenlet érvényes:

$$n_F^{(0)} = \frac{n^0}{m} (X_{1,0} - X_1) \quad (24.2)$$

ahol m - az adszorbens tömege (g)
 n^0 - a folyadékkelegy összes móljainak száma
 $X_{1,0}$ - az első komponens móltörtje adszorpció előtt
 X_1 - az első komponens móltörtje az adszorpciót követően



24.1. ábra. Langmuir típusú izoterma

Festékelegy esetén nem a teljes összetétel tartományban vizsgáljuk az adszorpciót, hanem a festék olyan híg oldatával végezzük a mérést, amelyekben a festék mólokban kifejezett mennyisége elhanyagolható oldószer móljainak számához képest. Így a fajlagosan adszorbeálódott többlet festék mennyisége jó közelítéssel

$$n_F^{(0)} = \frac{V}{m} (c_{r,0} - c_1) \quad (24.3)$$

ahol m - az adszorbens tömege (g)
 V - a folyadékkelegy térfogata
 $c_{r,0}$ - a festék koncentrációja adszorpció előtt (mM)
 c_1 - a festék koncentrációja az adszorpciót követően (mM)

Az adszorpció mértéke függ az adszorbens és adszorptívum minőségétől, továbbá az oldószer tulajdonságától. Az adszorbens polaritása jelentősen befolyásolja az oldott anyag adszorpcióképességét egy adott oldószer esetén. Poláris adszorpcsen (pl. cellulóz) szerves oldószerből jobban adszorbeálódnak a poláris csoportokat tartalmazó molekulák, mint olyan oldószerből, mely maga is poláros, így affinitása számottevő az adszorbenshez. Aktív szépen ugyanakkor az apoláris molekulák jobban adszorbeálódnak vizes közegből, mint pl. alkoholból. Az adszorptívum szempontjából a következő empirikus szabályok érvényesek:

- A molekularömeg növelésével az adszorpció képesség nő egy homológosron belül (diszperziós erők következtében, valamint a kapilláritásviták növekedése miatt)

- Izomerek adszorpcióképessége jelentősen eltérő lehet, a molekulaszterezet megváltozása, befolyásolja az adszorpció mértékét azonos közeg és adszorbens esetén (Kromatográfiás elválasztás)

- Poláris csoportokat tartalmazó molekulák adszorpciója általában erősebb, mint az apoláris molekuláké (másodlagos kötőerők)

Elektrolitok oldatából, poláris felületeken történő adszorpció elektromos kettősréteg kialakulásához vezet. Az adszorbens felületének töltéviszonyaitól függően a belső Helmholtz-síkban annak az ionnak a koncentrációja lesz nagyobb (az az ion adszorbeálódik jobban), mely az adszorbens valamely komponensével nehezen disszociáló vegyületet alkot (Kémisorpció), vagy az adszorbens valamely komponenséhez hasonló (pl. AgCl-re ezüstnitráttól az ezüstionok, KCl-től a Cl ionok adszorbeálódnak jobban). Ha nincs ilyen ion, akkor az adott oldószerben kevésbé szolvatált ion kerül nagyobb koncentrációban a belső Helmholtz-síkba.

Festékek adszorpciójához savas festékek nevezünk azon festékeket, ahol a festék anionos formában van jelen (pl. fluorescein), bázikusnak ha kationos (pl. metilénkék). Értelmen szerűen, savas festékek bázikus adszorbensen, bázikus festékek savas felületű adszorbensen adszorbeálódnak jobban. A fentiek alapján egy adott adszorbensen a maximálisan adszorbeált festék mennyiségét a Langmuir-féle izoterma egyenletét (24.1) lineárizálva kaphatjuk meg:

$$\frac{1}{n^{\sigma}} = K^{\sigma} \frac{1}{C_F} + \frac{1}{n_{\max}^{\sigma}} \quad (24.4)$$

Ábrázolva tehát az adszorbeált mennyiség reciprokát az oldatkonzentráció reciprokának függvényében, a tengelymetszetből a maximálisan adszorbeált festék mennyisége meghatározható.

2. A gyakorlat leírása

A festék ismert koncentrációjú törzsoldataiból készítsünk hígítással $2 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} és $5 \cdot 10^{-6}$ M koncentrációjú oldatsorozatot 50 cm^3 -es mérőlombikokban. Pipetázzunk minden oldatból $25\text{-}25 \text{ cm}^3$ -t 100-as Erlenneyer lombikokba, és minden lombikba tegyünk azonos mennyiségű (kb. $0.3\text{-}0.5 \text{ g}$) cellulóz adszorbenst (papírvatta). Helyezzük a lombikokat rázógépre, rögzítsük azokat, majd rázassuk 30 percen át 300 ford/perc sebességgel.

Centrifugáljuk le az oldatokat mintegy 15 cm^3 -t (2000 ford/perc), dekantáljuk a festékoldatot az adszorbensről, és határozzuk meg a koncentrációikat Dubosque - féle koloriméterrel. Összehasonlíto oldatként használjuk az eredeti festéksorozat tagjait közül mindig azt, melynek színe (ill. fényelnyelése) a legközelebb esik a méni kvánt mintához. Amennyiben a festékoldatok koncentrációja túl nagy, készítsünk hígítási sort a törzsoldatakból és a mintákból egyaránt, és a hígított oldatok koncentrációit határozzuk meg.

3. A mérési eredmények kiértékelése

Az oldalak töménységének változásából számítsuk ki az 1 g adszorbens által adszorbeált festék mennyiségét (mol/g) és töltsük ki az alábbi táblázatot.

sorszám	$m_{\text{adszorbens}}$ (g)	C_0 mol dm ⁻³	C mol dm ⁻³	$C_0 \cdot C$ mol ² dm ⁻⁶	$m/(C_0 \cdot C)$ g dm ³ mol ⁻¹	$1/C_0$ dm ³ mol ⁻¹
1						
2						
...						

Ábrázoljuk az adszorpció után meghatározott (egyensúlyi) festékkoncentráció függvényében az adszorbeált festék mennyiségét.

A Langmuir-egyenlet linearizált alakjának felhasználásával határozzuk meg grafikusan a maximálisan adszorbeált mennyiséget (mmol/g) és számítsuk ki az adszorbens fajlagos festékmegkötő kapacitását (mmol/g).