

24. Festékoldat adszorpciós izotermájának meghatározása szilárd adszorbensen

1. Bevezetés

Szilárd és folyadék fázisok érintkezésekor a szilárd fázis felületén az inhomogén erőtér 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 folyadékelegy adszorpciója esetén nyerhető izotermáktól különbözik egy híg oldat adszorpciós 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:

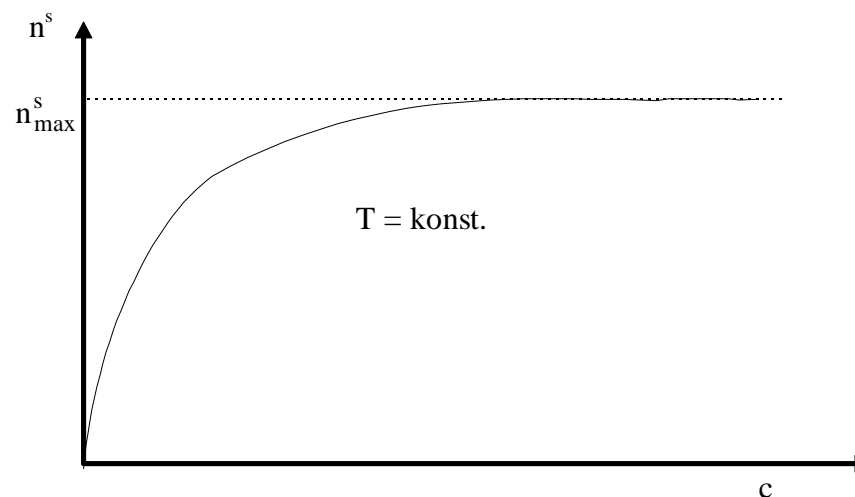
$$n_F^s = n_{\max}^s \frac{c_F}{K + c_F} \quad (24.1)$$

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

Biner folyadék elegy adszorpciójára definíció szerint a következő egyenlet érvényes:

$$n_1^{\sigma(n)} = \frac{n^0}{m} (x_{1,0} - x_1) \quad (24.2)$$

ahol m - az adszorbens tömege (g)
 n^0 - a folyadékelegy 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

$$n_f^{\sigma(v)} = \frac{v}{m} (c_{f,0} - c_f) \quad (24.3)$$

ahol m - az adszorbens tömege (g)
 v - a folydékelegy térfogata
 $c_{f,0}$ - a festék koncentrációja adszorpció előtt (mM)
 c_f - 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 adszorbensen (pl. cellulóz) szerves oldószerből jobban adszorbeálódnak a poláros csoportokat tartalmazó molekulák, mint olyan oldószerből, mely maga is poláros, így affinitása számottevő az adszorbenshez. Aktív szénen ugyanakkor az apoláris molekulák jobban adszorbeálódnak vizes közegből, mint pl. alkoholból. Az adszorptívum szempontjából a következő empirikus szabályok érvényesek:

- A molekulatömeg növelésével az adszorpció képesség nő egy homológson belül (diszperziós erők következtében, valamint a kapilláraktivitás növekedése miatt)

- Izomerek adszorpcióképessége jelentősen eltérő lehet, a molekulaszervezet 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 töltésviszonyaitól 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 (kemisorpció), vagy az adszorbens valamely komponenséhez hasonló (pl. AgCl-re ezüstnitrátból az ezüstionok, KCl-ből a Cl ionok adszorbeálódnak jobban). Ha nincs ilyen ion, akkor az adott oldószerben kevésbé szolvatált ion kerül nagyobb koncentrációban a belső Helmholtz-síkba.

Festékek adszorpciójakor savas festékeknek nevezzük azon festékeket, ahol a festék anionos formában van jelen (pl. fluoreszcein), bázikusnak ha kationos (pl. metilénkék). Értelem szerűen, savas festékek bázikus adszorbenseken, bázikus festékek savas felületű adszorbenseken adszorbeálódnak jobban. A fentiek alapján egy adott adszorbensen a maximálisan adszorbeált festék mennyiséget a Langmuir-féle izoterma egyenletét (24.1) linearizálva kaphatjuk meg:

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

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

2. A gyakorlat leírása

A festék ismert koncentrációjú törzsoldatából 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 Erlenmeyer lombikokba, és minden lombikba tegyünk azonos mennyiségű (kb. $0.3\text{-}0.5 \text{ g}$) cellulóz adszorbenst (papírvatta). Helyezzük a lombikokat rázógépbbe, rögzítsük azokat, majd rázassuk 30 percen át 300 ford/perc sebességgel.

Centrifugáljuk le az oldatok mintegy 15 cm^3 -jét (2000 ford/perc), dekantáljuk a festékoldatot az adszorbensről, és határozzuk meg a koncentrációikat Dubosque - féle koloriméterrel. Összehasonlító oldatként használjuk az eredeti festéksorozat tagjai közül mindig azt, melynek színe (ill. fényelnyelése) a legközelebb esik a mérni kívánt mintához. Amennyiben a festékoldatok koncentrációja túl nagyok bizonyul, készítsünk hígítási sort a törzsoldatokból és a mintákból egyaránt, és a hígított oldatok koncentrációit határozzuk meg.

3. A mérési eredmények kiértékelése

Az oldatok 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}	$c_0 - c$ mol dm^{-3}	$m/(c_0 - c)$ $\text{g dm}^3 \text{mol}^{-1}$	$1/c_0$ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
1						
2						
...						

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

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