

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

## **ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ФУРАЦИДИНА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ  
по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и  
«Коллоидная химия» для студентов ИШПР, ИШНПТ, ИЯШТ

Составители: Михеева Е.В.

Томск 2022

# Теоретическая часть

## Адсорбция. Основные понятия и определения

Поверхностная энергия любой термодинамической системы стремится самопроизвольно уменьшиться. Это выражается в уменьшении площади межфазной поверхности или поверхностного натяжения. К явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения, относится адсорбция.

На любой границе раздела существует так называемый **«поверхностный слой» (ПС)** – переходная область от одной объемной фазы к другой. Поверхностный слой имеет очень малую толщину (всего несколько молекул), но в нем сосредоточен весь избыток поверхностной энергии и массы вещества

**Адсорбция** – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой, т.е. поглощение одного вещества поверхностью другого.

В однокомпонентных системах при формировании поверхностного слоя происходит изменение его структуры (сгущение, уплотнение), которые часто называют автоадсорбцией. В многокомпонентных системах при перераспределении компонентов в поверхностный слой предпочтительнее переходит тот компонент, который сильнее уменьшает межфазное (поверхностное) натяжение.

Если поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя и распределяется по всему объему, такое явление называют **абсорбцией** (поглощение объемом).

**Адсорбент** – вещество, на поверхности которого идет адсорбция.

**Адсорбат** – вещество, адсорбированное поверхностью адсорбента.

**Адсорбтив** – вещество, находящееся в объемной фазе, способное к адсорбции.

**С термодинамической точки зрения адсорбция** - самопроизвольный процесс выравнивания химических потенциалов компонента в объеме системы и поверхностном слое. Этот процесс происходит вследствие стремления к минимуму поверхностной энергии или энергии Гиббса системы.

## Количественные способы выражения адсорбции

Количественно величину адсорбции выражают двумя способами:

1. **Абсолютная адсорбция (A)** – количество вещества (моль) в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента (моль/м<sup>2</sup>, моль/г).

$$A = \frac{n_s}{S} = \frac{C_s V_s}{S} = C_s h, \quad (1)$$

где  $C_S$  – концентрация компонента в поверхностном слое, объемом  $V_S$ ,  $S$  – площадь поверхности адсорбента,  $h$  – толщина поверхностного слоя.

2. **Гиббсовская (избыточная) адсорбция ( $\Gamma$ )** – избыточное число моль адсорбата в поверхностном слое (на единицу площади поверхности) по сравнению с тем числом моль, который бы находился в адсорбционном объеме в отсутствии адсорбции.

$$\Gamma = \frac{N_{\text{общ}} - C_V V}{S} = \frac{V(C_0 - C_V)}{S} = \frac{V(C_S - C_V)}{S} = A - C_V h, \quad (2)$$

где  $N_{\text{общ}}$  – общее число моль адсорбтива;  $C_V$  – равновесная объемная концентрация адсорбтива;  $V$  – объем фазы;  $S$  – площадь поверхности адсорбента;  $C_0$  – исходная концентрация адсорбтива;  $C_S$  – концентрация адсорбата в поверхностном слое.

При больших избытках адсорбата в поверхностном слое ( $C_S \gg C_V$ ), равновесной концентрацией адсорбтива в объеме фазы ( $C_V$ ) можно пренебречь, величины  $A$  и  $\Gamma$  приблизительно равны.

При экспериментальном определении величину адсорбции рассчитывают по разности исходных и равновесных концентраций адсорбтива, т.е. определяют величину  $\Gamma$ .

$$\Gamma = \frac{V(C_0 - C_p)}{S}, \quad (3)$$

где  $C_0$  – концентрация адсорбтива до адсорбции;  $C_p$  – равновесная концентрация адсорбтива после адсорбции,  $S$  – площадь межфазной поверхности,  $V$  – объем раствора.

Если адсорбентом является твердое пористое тело, общую поверхность которого определить невозможно, то адсорбцию  $\Gamma$  относят к единице массы адсорбента (моль/г).

## Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра

В настоящее время не создано общей теории, которая бы достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на различных поверхностях раздела фаз. Рассмотрим «классическую» теорию адсорбции, разработанную в начале XX века Лэнгмюром:

1. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента. Активные центры адсорбента энергетически равноценны.

2. Каждый активный центр может адсорбировать только одну молекулу адсорбата. В результате этого на поверхности адсорбента образуется **мономолекулярный слой** адсорбата.

3. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом. Поэтому время пребывания молекул на активных центрах не зависит от того, заняты молекулами соседние активные центры или нет.

4. Адсорбция носит динамический характер. Адсорбат удерживается на поверхности адсорбента некоторое время, а потом десорбируется.

На основе приведенных исходных положений Лэнгмюром было предложено уравнение **изотермы мономолекулярной адсорбции**, которое для адсорбции из растворов имеет вид:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (4)$$

где  $C$  – равновесная концентрация адсорбтива;  $K$  – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента;  $A_{\infty}$  – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

Типичный вид изотермы Лэнгмюра показан на рисунке 1.

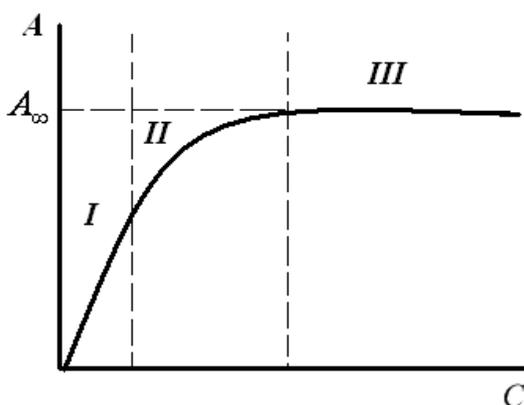


Рис.1. Изотерма мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра в координатах  $A=f(C)$ .

На изотерме адсорбции Лэнгмюра выделяют три участка:

**I** - область малых концентраций ( $KC \ll 1$ ), тогда:  $A = A_{\infty}KC$ , величина адсорбции линейно растет с увеличением концентрации (уравнение Генри).

**III** – область больших концентраций ( $KC \gg 1$ ), тогда:  $A = A_{\infty}$ , вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата.

**II** – область средних концентраций: расчет ведут по уравнению (4).

### **Расчет констант уравнения Лэнгмюра**

Константы ( $K$  и  $A_{\infty}$ ) уравнения Лэнгмюра рассчитывают двумя способами:

1. Аналитический способ: в уравнение (4) подставляют экспериментальные значения  $A$  при соответствующих значениях  $C$ , решают систему уравнений с двумя неизвестными, находят  $A_{\infty}$  и  $K$ .

2. Графический способ: уравнение (4) приводят к линейному виду:  $y = a + bx$ .

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty}K} + \frac{1}{A_{\infty}}C \quad (5)$$

Строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра (рис.2):

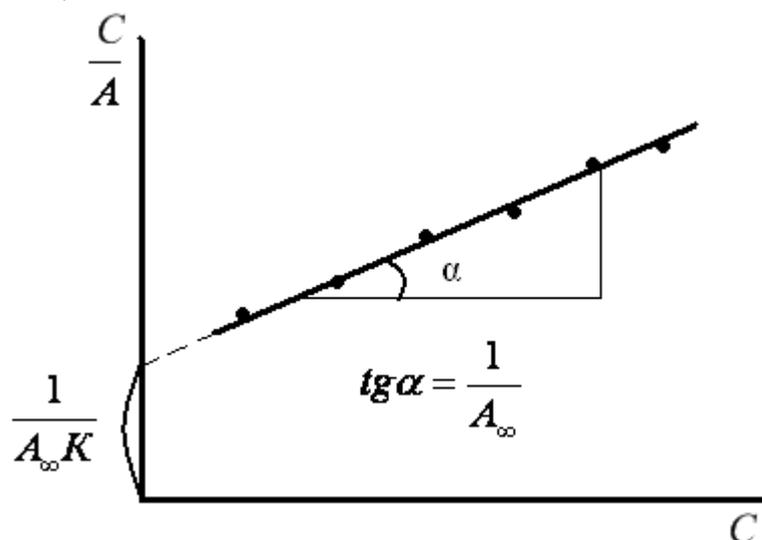


Рис.2. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра.

Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный  $\frac{1}{A_{\infty}K}$ , тангенс угла наклона прямой равен  $tg \alpha = \frac{1}{A_{\infty}}$ .

Уравнение Лэнгмюра, выведенное для описания процесса адсорбции газа на твердой поверхности, используют и для описания молекулярной адсорбции из растворов.

### Эмпирическое уравнение адсорбции Фрейндлиха

Для описания процесса адсорбции также используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха.

$$A = \beta \cdot C^{1/n}, \quad (6)$$

где  $C$  – равновесная концентрация адсорбтива,  $\beta$  и  $n$  – константы, определяемые опытным путем.

Константа  $\beta$  по своему физическому смыслу представляет собой значение адсорбции при равновесной концентрации адсорбтива, равной единице (при  $C=1, A=\beta$ ). Эта константа для различных адсорбционных систем колеблется в пределах  $2 \div 2,5$ .

Показатель  $1/n$  характеризует степень отклонения изотермы адсорбции от прямой линии ( $1/n \approx 0,2 - 0,7$ ).

Константы уравнения Фрейндлиха из опытных данных определяют графически. Для этого уравнение (6) логарифмируют:

$$\lg A = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C \quad (7)$$

Уравнение (7) представляет собой уравнение прямой в координатах  $\lg A - \lg C$ .

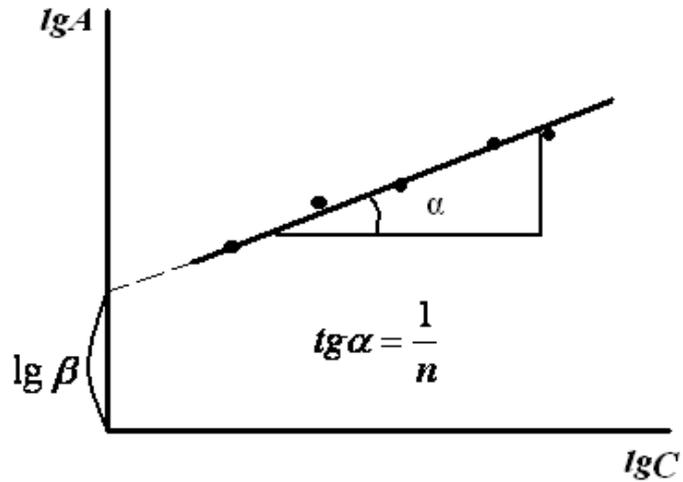


Рис.3. График для нахождения констант в уравнении Фрейндлиха

Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный  $\lg \beta$ , тангенс угла наклона прямой равен  $\text{tg } \alpha = \frac{1}{n}$ .

# Экспериментальная часть

## Изучение адсорбции водных растворов фурацилина на активированном угле фотометрическим методом

### Цель работы:

1. Изучить процесс адсорбции на границе твердое тело – раствор на примере адсорбции фурацилина на активированном угле с использованием фотометрического метода определения концентраций.
2. Сравнить изотерму адсорбции, полученную экспериментально, с изотермами адсорбции, рассчитанными по уравнениям Лэнгмюра и Фрейндлиха. Сделать вывод о том, какое из уравнений более пригодно для описания адсорбции фурацилина на активированном угле.

### Приборы и реактивы:

1. Учебно-лабораторный модуль «Коллоидная химия».
2. Аналитические весы.
3. Фотоколориметр 470 нм.
4. Штатив с лапками.
5. Конические колбы для титрования.
6. Пипетки.
7. Мерные колбы вместимостью 100,0 мл и 50,0 мл.
8. Мерный цилиндр.
9. Воронки, фильтровальная бумага.
10. Бюретка.
11. Раствор фурацилина 0,002 моль/л.
12. Активированный уголь.
13. Фарфоровый тигель.
14. Встряхиватель.
15. Дистиллированная вода.

### Порядок выполнения работы:

#### 1. Приготовление растворов фурацилина.

Готовят по 25 мл растворов фурацилина концентраций: 0,002 моль/л; 0,00175 моль/л; 0,00150 моль/л; 0,00125 моль/л; 0,001 моль/л; 0,0005 моль/л путем последовательного разбавления исходного раствора фурацилина концентрации 0,002 моль/л дистиллированной водой  $C_{исх}$ . Для приготовления растворов можно использовать стаканчики вместимостью 50 мл. Для разбавления необходимо использовать бюретку и пипетки.

Измеряют оптическую плотность приготовленных растворов с помощью фотоколориметра с длиной волны 470 нм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Для этого на рабочую поверхность лабораторного модуля устанавливают стаканчик с дистиллированной водой объемом 25 мл. Фотоколориметр фиксируют в лапке штатива, зафиксировав датчик на такой высоте, чтобы измерительная его часть располагалась по центру стаканчика. Датчик подключают к модулю с помощью соединительного провода.

Подключают учебно-лабораторный модуль к сети. Выбирают тип эксперимента **Одиночное измерение**. На вкладке **Устройства** выбирают **Фотоколориметр**. После этого нажимают кнопку **Начать эксперимент**. Через некоторое время, когда значение оптической плотности перестанет изменяться, фиксируют полученный результат, который вносят в Таблицу 1. Таким образом, проводят измерения оптической плотности всех приготовленных растворов фурацилина. Результаты измерений записывают в Таблицу 1. Строят градуировочный график зависимости оптической плотности растворов фурацилина от концентрации в координатах  $A = f(C)$ .

## **2. Проведение процесса адсорбции.**

В шесть конических колб вместимостью 100 мл вносят по 0,1 г предварительно растертого в фарфоровом тигле активированного угля и приливают по 25,0 мл приготовленных растворов фурацилина концентраций: 0,002 М; 0,00175 М; 0,00150 М; 0,00125 М; 0,001 М; 0,0005 М. Интенсивно взбалтывают растворы с углем и оставляют на 20-30 минут для установления адсорбционного равновесия, периодически встряхивая колбы с растворами каждые 2-3 минуты. Можно также использовать встряхиватель. При этом концентрация растворов фурацилина уменьшится за счет адсорбции ее молекул на частицах угля и станет  $C^{\text{равн}}$ .

## **3. Фильтрование растворов фурацилина после адсорбции.**

По истечении 20-30 минут от начала процесса адсорбции проводят фильтрование растворов фурацилина после адсорбции в предварительно вымытые и высушенные стаканчики вместимостью 50 мл. Для фильтрования используют бумажные фильтры. С целью избежания ошибок первые порции фильтрата отбрасывают.

## **4. Определение концентрации фурацилина после адсорбции методом градуировочного графика.**

Измеряют оптическую плотность растворов фурацилина после адсорбции с помощью фотоколориметра с длиной волны 470 нм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Определяют по градуировочному графику равновесные концентрации фурацилина  $C^{\text{равн}}$ .

В случае, если оптические плотности не попадают в область линейности градуировочного графика, то график необходимо перестроить для областей с более низкой концентрацией фурацилина. Для этого измеряют оптическую плотность в растворе фурацилина после адсорбции с начальной

концентрацией 0,002 М. Затем проводят разбавление исходных растворов фурацилина до тех пор, пока значения оптической плотности приготовленных растворов не будут соответствовать значениям оптической плотности растворов фурацилина после адсорбции. Строят новый градуировочный график зависимости оптической плотности фурацилина от концентрации в области малых концентраций фурацилина. По градуировочному графику определяют концентрации растворов фурацилина после адсорбции  $C^{\text{равн}}$ . Результаты записывают в Таблицу 1.

Таблица 1

Данные для построения градуировочного графика

№ раствора	$C^{\text{исх}}$ , моль/л	A (до адсорбции)	A (после адсорбции)	$C^{\text{равн}}$ , моль/л
1	0,00200			
2	0,00175			
3	0,00150			
4	0,00125			
5	0,00100			
6	0,00050			

## Обработка экспериментальных данных

### 1. Расчет экспериментальной гиббсовской адсорбции фурацилина ( $\Gamma_{\text{экс}}$ ).

В процессе адсорбции концентрация растворов фурацилина уменьшается за счет адсорбции ее молекул на поверхности частиц активированного угля и становится равновесной ( $C^{\text{равн}}$ ).

Число микромолей фурацилина, адсорбированной 0,1 г активированного угля, для каждого объема раствора ( $V = 0,025$  л) рассчитывают по уравнению:

$$\Gamma_{\text{экс}} = \frac{C^{\text{исх}} - C^{\text{равн}}}{m} \cdot V \cdot 1000000, \quad \text{мкмоль / г}, \quad (8)$$

где  $\Gamma_{\text{экс}}$  – значение экспериментальной гиббсовской адсорбции фурацилина, мкмоль/г;  $C^{\text{исх}}$  – исходные концентрации фурацилина до адсорбции, мкмоль/л;  $C^{\text{равн}}$  – равновесные концентрации фурацилина после адсорбции, мкмоль/л;  $V$  – объем растворов фурацилина, л; 1000000 – множитель для перевода моль в микромоль.

Полученные для каждого раствора фурацилина значения  $\Gamma_{\text{экс}}$  заносят в таблицы 2, 3 и 4.

## 2. Расчет величины адсорбции по уравнению Лэнгмюра.

2.1 Для каждого из шести растворов фурацилина с найденными значениями равновесных концентраций рассчитывают значения  $\frac{C^{\text{равн}}}{\Gamma_{\text{экс}}}$  и заносят в таблицу 2, при этом  $C^{\text{равн}}$  приводят к единицам измерения мкмоль/л, т.е. умножают на коэффициент 1000000.

Таблица 2

Расчет гиббсовской адсорбции по уравнению Лэнгмюра

№ раствора	$C^{\text{равн}}$ , мкмоль/л	$\Gamma_{\text{экс}}$ , мкмоль/г	$\frac{C^{\text{равн}}}{\Gamma_{\text{экс}}}$ , г/л	$\Gamma_{\text{Лэнг}}$ , мкмоль/г
1				
2				
3				
4				
5				
6				

2.2 Для нахождения величины предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра  $\frac{C^{\text{равн}}}{\Gamma_{\text{экс}}} = f(C^{\text{равн}})$ . При этом  $C^{\text{равн}}$  выражают в мкмоль/л, а  $\Gamma_{\text{экс}}$  в мкмоль/г. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Лэнгмюра получается в виде прямой линии, тангенс угла которой равен  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$ , отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат равен  $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}K$ . Внешний вид изотермы представлен на рис.2.

2.3 Рассчитывают константы  $\Gamma_{\infty}$  и  $K$  в уравнении Лэнгмюра.

2.4 Используя найденные значения  $\Gamma_{\infty}$  и  $K$ , для каждой концентрации уксусной кислоты рассчитывают величину адсорбции по уравнению Лэнгмюра:

$$\Gamma_{\text{Лэнг}} = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C^{\text{равн}}}{1 + K \cdot C^{\text{равн}}}, \quad (9)$$

Полученные значения  $\Gamma_{\text{Лэнг}}$  заносят в таблицу 2.

## 3. Расчет адсорбции по уравнению Фрейндлиха.

3.1 Для каждого из шести растворов фурацилина с найденными значениями равновесных концентраций  $C^{\text{равн}}$  (в мкмоль/л) и  $\Gamma_{\text{экс}}$  (в мкмоль/г) рассчитывают значения  $\lg \Gamma_{\text{экс}}$  и  $\lg C^{\text{равн}}$  и заносят в таблицу 3.

Таблица 3

## Расчет гиббсовской адсорбции по уравнению Фрейндлиха

№ раствора	$C^{\text{равн}}$ , мкмоль/л	$\lg C^{\text{равн}}$	$\Gamma_{\text{экс}}$ , мкмоль/г	$\lg \Gamma_{\text{экс}}$	$\Gamma_{\text{Фр}}$ , мкмоль/г
1					
2					
3					
4					
5					
6					

**3.2** Для нахождения констант в уравнении Фрейндлиха  $\beta$  и  $1/n$  строят прямую в координатах  $\lg \Gamma_{\text{экс}} = f(\lg C^{\text{равн}})$ . Тангенс угла наклона прямой в соответствии с уравнением Фрейндлиха в логарифмической форме равен  $1/n$ , а отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат равен  $\lg \beta$ . Внешний вид прямой представлен на рис.3.

**3.3** Рассчитывают константы  $\beta$  и  $1/n$  в уравнении Фрейндлиха.

**3.4** Используя найденные значения  $\beta$  и  $1/n$  для каждой концентрации фурацилина, рассчитывают величину адсорбции по уравнению Фрейндлиха:

$$\Gamma_{\text{Фр}} = \beta \cdot C_{\text{равн}}^{1/n}, \quad (10)$$

Полученные значения  $\Gamma_{\text{Фр}}$  заносят в таблицу 3.

#### 4. Сравнение значений адсорбции, рассчитанных по уравнениям Лэнгмюра и Фрейндлиха с экспериментальной изотермой адсорбции.

**4.1** Рассчитанные значения  $\Gamma_{\text{экс}}$ ,  $\Gamma_{\text{Лэнг}}$  и  $\Gamma_{\text{Фр}}$  заносят в таблицу 4.

Таблица 4

#### Сравнительные данные расчета адсорбции по экспериментальным данным и уравнениям Лэнгмюра и Фрейндлиха

№ раствора	$C^{\text{равн}}$ , мкмоль/л	$\Gamma_{\text{экс}}$ , мкмоль/г	$\Gamma_{\text{Лэнг}}$ , мкмоль/г	$\Gamma_{\text{Фр}}$ , мкмоль/г
1				
2				
3				
4				
5				
6				

**4.2** Для сравнения значений адсорбции, рассчитанных по уравнениям Лэнгмюра и Фрейндлиха с экспериментальными значениями адсорбции строят изотермы адсорбции в координатах  $\Gamma_{\text{экс}} = f(C_{\text{равн}})$ ,  $\Gamma_{\text{Лэнг}} = f(C_{\text{равн}})$ ,  $\Gamma_{\text{Фр}} = f(C_{\text{равн}})$  на одном графике.

**4.3** Делают вывод о том, какое из уравнений (Лэнгмюра или Фрейндлиха) точнее отражает процесс адсорбции фурацилина на активированном угле.