Д4. Адсорбциялық процестерді зерттеу әдістері

Академиялық дәріс

Газдық және сұйық фазадағы адсорбция • Беттік аудан • Кеуек құрылымы • Кинетика

Дәрістің мақсаты, нәтижелері және жоспары

Мақсаты

Адсорбцияны тәжірибеде өлшеудің, изотермаларды тіркеудің, кеуек құрылымын бағалаудың және нәтижені ғылыми тұрғыдан түсіндірудің әдіснамасын меңгеру.

1

Адсорбцияны өлшеудің негізгі принциптері

2

Газдық адсорбция: көлемдік және гравиметриялық әдістер

3

BET, BJH, t-plot және DFT талдауы

4

Ерітіндіден адсорбция: тепе-теңдік және кинетика

5

Сипаттау әдістері, сапа бақылауы және есеп беру

Зерттеу логикасы: үлгіден ғылыми нәтижеге

1

Үлгі

Шығу тегі, масса, сақтау

2

Дайындау

Кептіру / дегазация

3

Өлшеу

T, p, C, уақыт

4

Талдау

Изотерма және модель

5

Валидация

Қайталау, қателік

6

Есеп беру

Бірлік, шарт, интервал

Негізгі ереже

Адсорбция мөлшері өздігінен өлшенбейді: ол қысым, масса, концентрация немесе ағын құрамының өзгерісінен есептеледі. Теңгерім және аспап калибрлеуі міндетті.

Өлшенетін шамалар және адсорбция мөлшері

Газ–қатты дене жүйесі

Тепе-теңдік қысым p (Па), температура T (K), адсорбцияланған газ мөлшері n_ads (моль), меншікті адсорбция q (ммоль/г немесе моль/кг).

Сұйық–қатты дене жүйесі

Бастапқы концентрация C_0, тепе-теңдік концентрация C_e, ерітінді көлемі V, адсорбент массасы m; концентрация бірлігі мг/л.

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$$

Егер C — мг/л, V — л, m — г болса, q_e — мг/г

Назар аударыңыз

Адсорбциялық сыйымдылықты (q) затты жою дәрежесімен (%) шатастырмаңыз. Бірдей жою пайызы әртүрлі ерітінді көлемінде әртүрлі q мәнін береді.

Газдық адсорбция: көлемдік (манометриялық) әдіс

Принцип

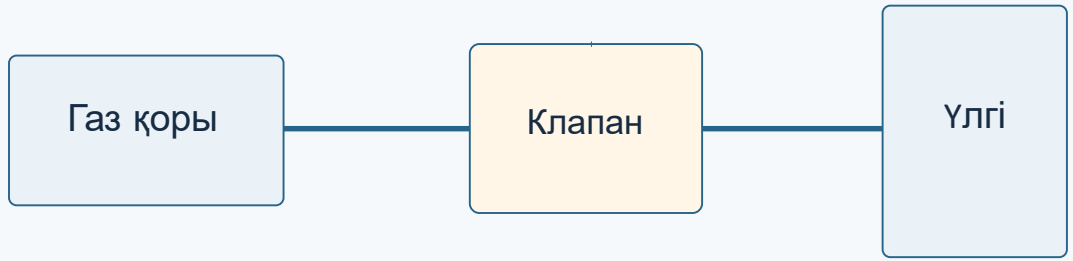
Белгілі көлемдегі газдың тепе-теңдікке дейінгі қысым өзгерісі тіркеледі; бос (dead) көлемді және газ күйін ескеріп, үлгі сіңірген газ мөлшері табылады.

Жұмыс кезеңдері

1) Үлгіні дегазациялау; 2) өлшеу ұяшығының бос көлемін анықтау; 3) газдың дозалануы; 4) тепе-теңдікті күту; 5) изотерманы құру.

Қондырғының ықшам сызбасы

p, T



Манометрия: қысым өзгерісі + бос көлем түзетуі

ISO 15901-2:2022; Thommes et al. (2015)

Гравиметриялық әдіс және динамикалық бу сорбциясы

Гравиметрия

Адсорбция кезінде үлгі массасының өзгерісі жоғары дәлдікті таразымен өлшенеді. Газдық ортадағы көтеруші күш (buoyancy) бойынша түзету қажет.

DVS (Dynamic Vapour Sorption)

Салыстырмалы ылғалдылық/бу белсенділігі кезең-кезеңімен өзгертіледі; масса–уақыт және сорбция–десорбция қисықтары алынады.

$$\Delta m(t) = m(t) - m_0$$

Көрінерлік масса өзгерісін түзетілген адсорбция мөлшерімен ажырату керек

Қолданылуы

Полимерлер, фармацевтикалық ұнтақтар, гигроскопиялық сорбенттер және су буының адсорбциясы; тепе-теңдікке жету критерийі аса маңызды.

N_2 (77 K), Ar (87 K), CO_2 (273 K): қандай газды таңдаймыз?

N_2, 77 K

BET ауданы; мезокеуектер; кең қолданылатын стандартты адсорбтив. Полярлы беттерде және тар микрокеуектерде диффузиялық шектеулер болуы мүмкін.

Ar, 87 K

Бет химиясына N_2-ге қарағанда сезімталдығы төменірек; көптеген микрокеуекті материалдарға қолайлы.

CO_2, 273 K

Көміртекті материалдардың ультрамикрокеуектерін зерттеу үшін пайдалы; температура жоғарырақ болғандықтан диффузия жеңілдеуі мүмкін.

Адсорбция изотермасы және IUPAC жіктемесі

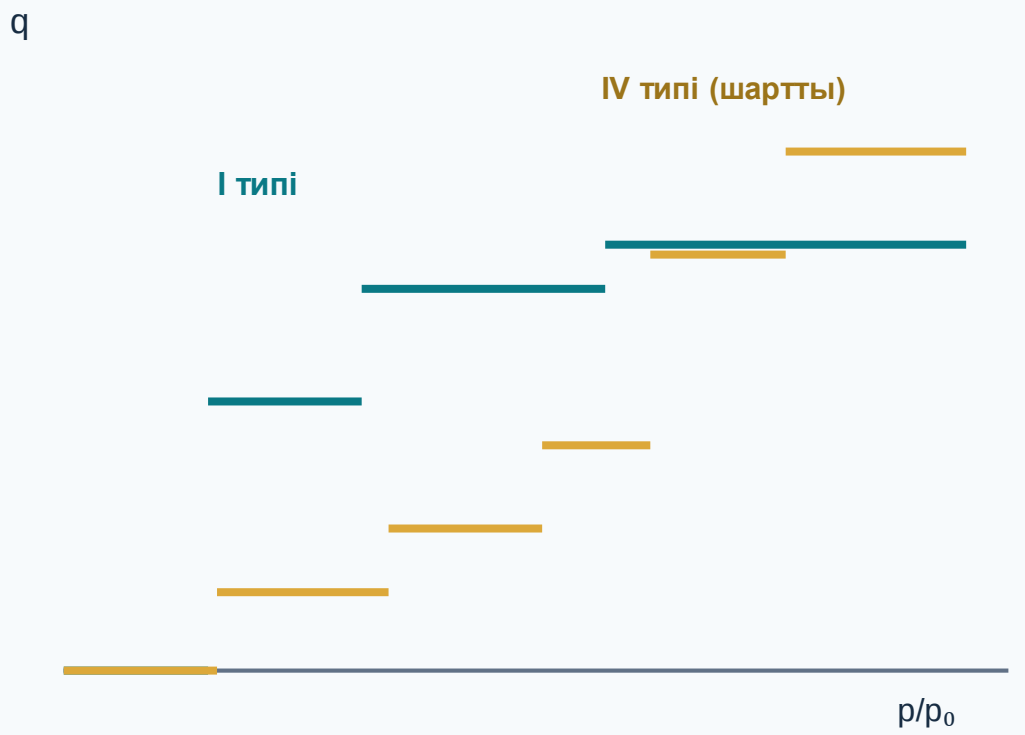
Негізгі түрлер

I(a), I(b): микрокеуек толуы; II, III: кеуексіз/макрокеуекті жүйелер; IV(a), IV(b): мезокеуектердегі капиллярлық конденсация; V, VI: өзге механизмдер.

Гистерезис ілмектері

H1–H5 топтары кеуек геометриясы, кеуектер торының әсері және конденсация–булану механизмдері туралы ақпарат береді. Бір ілмектен ғана бірегей пішін шығаруға болмайды.

Түсіндірмелік изотермалар (сұлбалық)



BET әдісі: меншікті беттік ауданды анықтау

$$1 / [n(p_0/p - 1)] = 1/(n_m\ C) + [(C-1)/(n_m\ C)] \cdot (p/p_0)$$

BET сызықтық теңдеуі: y = a + b·x

Есептеу реті

Таңдалған жарамды p/p_0 аралығында y–x регрессиясы → еңіс b және қиылысу a → $n_m = 1/(a+b)$, $C = 1+b/a$ → $S_BET = n_m N_a \sigma / m$ (егер n_m жалпы мольмен берілсе).

Әдістің шектеуі

BET интервалын автоматты түрде 0,05–0,30 деп бекітуге болмайды. Микрокеуекті сорбенттер үшін Rouquerol критерийлері мен физикалық сәйкестігін тексеру керек.

N_2 үшін σ ≈ 0,162 нм²/молекула (типтік қолданылатын мән); үлгі түрі мен адсорбтивке тәуелді.

Кеуек өлшемдерін есептеу: BJH, t-plot, DFT/NLDFT

BJH

Кельвин теңдеуі негізінде капиллярлық конденсацияны бағалайды; көбіне мезокеуектер. Кеуек формасы мен десорбция тармағына сезімтал.

t-plot

Адсорбцияланған қабат қалыңдығын эталон изотермамен салыстырып, сыртқы бет пен микрокеуек үлесін жуықтайды.

DFT / NLDFT

Молекулалық деңгейдегі адсорбция моделдерін пайдаланып кеуек өлшемдерінің таралуын табады; тиісті ядроны (kernel) таңдау қажет.

Маңызды қорытынды

Әртүрлі әдістер бірдей «кеуек диаметрін» беруге міндетті емес: модель, геометрия, өлшеу газы және аналитикалық аралық міндетті түрде көрсетіледі.

Газ сорбциясы: үлгіні дайындау және дегазация

Дегазация не үшін керек?

Су, еріткіш және алдын ала адсорбцияланған молекулаларды шығарып, кеуектерді өлшеуге қолжетімді ету.

Таңдалатын параметрлер

Температура, вакуум/инертті газ, уақыт, үлгі массасы және термиялық тұрақтылық; әр материал үшін жеке оңтайланады.

Қателік көздері

Жеткіліксіз дегазация → беттік ауданның төмен бағалануы; артық қыздыру → кеуек құрылымының немесе функционалдық топтардың өзгеруі.

Сапа бақылауы

Бос ұяшық, герметикалылық, тепе-теңдік уақыты, сынама массасының тұрақтылығы, стандарт материал және қайталама өлшеулер.

Дегазация температурасы туралы әмбебап сан жоқ: оның материалға сәйкестігі дәлелденуі тиіс.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022

Сұйық фазадағы адсорбция: batch-тәжірибе

Эксперименттік факторлар

C_0; адсорбент дозасы (г/л); pH; температура; иондық күш; араластыру жылдамдығы; жанасу уақыты; бөлшек өлшемі.

Жұмыс схемасы

1) Стандарт ерітіндіні дайындау; 2) адсорбент қосу; 3) араластыру; 4) сұйық/қатты фазаны бөлу; 5) C_e өлшеу; 6) q_e және жою дәрежесін есептеу.

$$R\,(\%) = 100 \cdot (C_0 - C_e) / C_0$$

Жою дәрежесі мен q_e — әртүрлі көрсеткіштер

Аналитикалық әдіс

UV–Vis (бояғыштар), ICP-OES/ICP-MS немесе AAS (металдар), HPLC/GC (органикалық қоспалар). Әдіске сай калибрлеу мен матрица әсерін бақылау қажет.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022

Сұйық фазадағы изотермалар: эксперимент және өңдеу

Тепе-теңдік изотермасы

Бірдей T, pH, доза және жеткілікті жанасу уақытында бастапқы концентрацияларды өзгертіп, q_e–C_e деректері жиналады.

Модель таңдау

Ленгмюр, Фрейндлих, Сипс және басқа теңдеулерді бейсызық регрессиямен салыстыру; қалдықтардың үлестірілуін және параметрдің физикалық мағынасын тексеру.

Ленгмюр: $q_e = q_m K_l C_e / (1 + K_l C_e)$

Фрейндлих: $q_e = K_F C_e^{(1/n)}$

Теңдеудің жақсы сәйкестігі адсорбция механизмін жеке өзі дәлелдемейді.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022

Адсорбция кинетикасын зерттеу

Кинетикалық тәжірибе

Бастапқы шарттарды тұрақты ұстап, әр уақыттағы C_t өлшенеді; $q_t = (C_0 - C_t)V/m$ есептеледі.

PFO: $q_t = q_e\,[1 - \exp(-k_1 t)]$

PSO: $q_t = (k_2\, q_e^2\, t) / (1 + k_2\, q_e\, t)$

Талдау және сақтық

PFO/PSO — эмпирикалық кинетикалық модельдер. PSO моделі жақсы сәйкестікті көрсетсе де, бұл химиялық адсорбцияның тікелей дәлелі емес.

Тасымалдау шектеулері

Сыртқы пленкалық диффузия, бөлшекішілік диффузия және беттегі өзара әрекеттесу қатар әсер етуі мүмкін; араластыру және бөлшек өлшемін тексеру пайдалы.

Бағандық (динамикалық) адсорбция және breakthrough

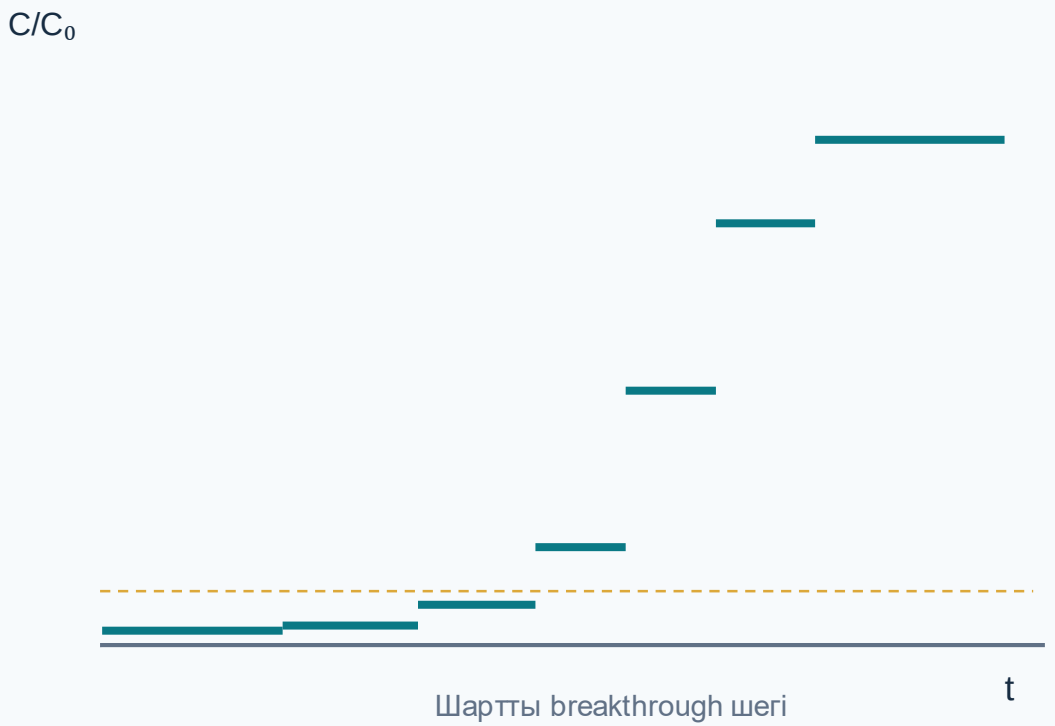
Бақыланатын көрсеткіштер

Кіріс/шығыс концентрациясы, C_0 және C_t; көлемдік шығын Q; төсек биіктігі Z; адсорбент массасы; қысым түсуі.

Breakthrough-қисық

C_t/C_0–t немесе C_t/C_0–V координаттарында салынады. Белгіленген breakthrough деңгейі (мысалы, 5 немесе 10%) міндетті түрде ашық көрсетіледі.

Серпіліс қисығы (сұлбалық)



Қосымша сипаттау: FTIR, XPS, XRD, SEM/TEM, TGA

FTIR

Функционалдық топтар; адсорбция алдындағы/кейінгі жолақтардың салыстырылуы

XPS

Беткі элементтер және химиялық күйлер; көбіне нанометрлік тереңдік

XRD

Кристалдық фазалар және құрылымдық өзгерістер

SEM / TEM

Морфология, бөлшек пішіні, кейбір кеуектердің тікелей бейнесі

TGA/DSC

Масса жоғалуы, ылғал, жылулық тұрақтылық, десорбцияға қатысты өзгерістер

Бұл әдістер адсорбция деректерін толықтырады, бірақ тек FTIR немесе SEM бойынша q_e / S_BET анықталмайды.

Адсорбция жылуы және калориметриялық әдістер

Адсорбция калориметриясы

Адсорбат бетпен әрекеттескенде бөлінетін/сіңірілетін жылу өлшенеді; бет энергетикалық гетерогендігін бағалауға көмектеседі.

Изостериялық жылу

Тұрақты адсорбция мөлшерінде әртүрлі температуралардағы тепе-теңдік қысымдарын пайдаланып бағалауға болады.

$$q_{st} \approx -R \cdot [\partial \ln p / \partial(1/T)]_n$$

Белгілеу конвенциясы мен шаманың оң/теріс таңбасын анық көрсету керек

Түсіндіру

Адсорбция жылуы адсорбат–бет әрекеттесуіне тәуелді; оны жалғыз өзі «физикалық/химиялық адсорбция» диагнозы ретінде қолдану сенімді емес.

Нәтижені сенімді ету: QC/QA және белгісіздік

Калибрлеу

Қысым, масса, температура, концентрация шкалалары

Бақылаулар

Бос тәжірибе, стандарт/эталон үлгі, матрицалық бақылау

Қайталау

Тәуелсіз үлгі дайындау және өлшеулер; n көрсетіледі

Регрессия

Қалдықтар, сенімділік интервалдары, модельдік шектеулер

Ғылыми есепте көрсету керек

Адсорбент түрі және массасы; дегазация; газ және температура; p/p_0 интервалы; әдіс пен модель; өлшеу бірліктері; n, орташа мән және өзгергіштік; өңдеу бағдарламасы.

IUPAC (2015); ISO 9277:2022

Әдістерді салыстыру және таңдау

Зерттеу міндеті	Негізгі әдіс	Нәтиже / шектеу
Меншікті беттік аудан	N_2/Ar + BET	S_BET; диапазонды тексеру
Мезокеуек таралуы	N_2/Ar + BJH немесе DFT	PSD; модельге тәуелді
Ультрамикрокеуек	CO_2 (273 K), DFT	Тар кеуектер; ядро/диффузия
Ерітіндідегі сыйымдылық	Batch + аналитикалық C	q_e, R%; pH және матрица
Жылдамдық / диффузия	q_t–t, kinetic fitting	k_1/k_2; механизмді бірден дәлелдемейді
Үздіксіз жұмыс	Fixed-bed breakthrough	Динамикалық сыйымдылық

IUPAC (2015); ISO 9277:2022

Қорытынды: бес негізгі қағида

1. **Тәжірибенің мақсаты әдісті анықтайды: S_BET, кеуек таралуы, q_e, кинетика немесе breakthrough — әрқайсысының өз протоколы бар.**

2. Газдық адсорбция деректері газ табиғатына, температураға, дегазацияға, тепе-теңдікке және есептеу моделіне тәуелді.

3. BET, BJH және DFT нәтижелері әртүрлі физикалық және есептік жорамалдарға сүйенеді; олардың шектеулері міндетті түрде жазылады.

4. Ерітіндідегі адсорбцияда pH, иондық күш, доза және концентрацияны бақыламай нәтижелерді салыстыру дұрыс емес.

5. Қайталау, калибрлеу, бақылау тәжірибелері және белгісіздікті көрсету — ғылыми нәтижесінің ажырамас бөлігі.

Бақылау сұрақтары және шағын тапсырма

Түсіну сұрақтары

1. Көлемдік және гравиметриялық әдістердің айырмашылығы неде?
2. N_2, Ar және CO_2 адсорбциясын қашан қолданады?
3. BET және BJH бірдей шаманы анықтай ма?
4. Кинетикалық модель механизмді дәлелдей ме?

Есептеу тапсырмасы

C_0 = 100 мг/л; C_e = 25 мг/л; V = 0,100 л; m = 0,250 г.

Есептеңіз: q_e (мг/г) және жою дәрежесі R (%).

Жауабы: q_e = 30 мг/г; R = 75%.

Тәжірибелік тапсырма: таңдаған сорбентке 5 кезеңдік өлшеу протоколын ұсыныңыз.

Пайдаланылған ғылыми әдебиеттер мен стандарттар

1. Thommes M. et al. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. Pure Appl. Chem. 87:1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117

2. ISO 9277:2022. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method. https://www.iso.org/standard/71014.html

3. ISO 15901-2:2022. Pore size distribution and porosity of solid materials — Part 2: Analysis of nanopores by gas adsorption. https://www.iso.org/standard/67586.html

4. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc. 60:309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023

5. Ho Y.S., McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry 34:451–465. DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5

6. Rouquerol J. et al. (2014). Adsorption by Powders and Porous Solids, 2nd ed. Academic Press.