

## Ćwiczenie nr III

# WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ ŻELU KRZEMIONKOWEGO

## I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie powierzchni właściwej żelu krzemionkowego metodą opartą na zjawisku adsorpcji błękitu metylenowego z roztworu wodnego.

## II. Zagadnienia wprowadzające

1. Pojęcie adsorpcji (adsorpcja fizyczna i adsorpcja chemiczna).
2. Równowaga adsorpcyjna.
3. Teorie adsorpcji:
  - a) równanie Henry'ego,
  - b) równanie izotermy adsorpcji Freundlicha,
  - c) teoria i równanie izotermy adsorpcji Langmuira,
  - d) teoria potencjałowa adsorpcji,
  - e) teoria wielowarstwowa adsorpcji Brunauera, Emmeta i Tellera (BET).
4. Adsorbenty i ich podział.
5. Najważniejsze parametry charakteryzujące adsorbenty:
  - a) średni promień porów,
  - b) powierzchnia właściwa,
  - c) całkowita objętość porów.
6. Metody pomiaru powierzchni właściwej ciał stałych:
  - a) metody adsorpcyjne wykorzystujące równanie BET,
  - b) metody obliczania powierzchni właściwej z wyznaczonej objętości retencji,
  - c) metoda adsorpcji barwników oparta na równaniu izotermy adsorpcji Langmuira.

### Literatura obowiązuująca:

1. J. Ościk, „*Adsorpcja*”, PWN Warszawa, 1979, str. 15–17, 54–66, 121–137.
2. T. Paryczak, „*Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*”, PWN Warszawa, 1976, str. 149–180.
3. E. Szymański, „*Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej – Aparatura pomiarowa*”, UMCS Lublin, 1991, str.179–186.

## III. Część teoretyczna

### III. 1. Adsorbenty – struktura i otrzymywanie

Obecnie znanych jest bardzo dużo adsorbentów różniących się charakterem chemicznym i strukturą geometryczną powierzchni. Ogólnie adsorbenty podzielić można na:

- adsorbenty nieporowate,
- adsorbenty porowate.

**Adsorbenty nieporowate** otrzymuje się przez *strącanie* krystalicznych osadów, jak np.  $\text{BaSO}_4$  lub przez *mielenie* szklistych lub krystalicznych ciał stałych. Adsorbenty tego typu mają niewielką powierzchnię właściwą do  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , częściej jednak powierzchnia wynosi ok.  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Bardziej rozdrobnione ciała nieporowate można otrzymać przy *niecałkowitym spalaniu* substancji organicznych – tzw. **czarne sadze** lub krzemoorganicznych – tzw. **białe sadze** lub przez hydrolizę chlorowcobezwodników kwasu ortokrzemowego ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ) w silnie podgrzanej parze wodnej – tzw. **aerożele krzemionkowe**. Otrzymane w ten sposób adsorbenty, zbudowane z nieporowatych cząstek, mają dużą powierzchnię właściwą sięgającą kilkuset  $\text{m}^2/\text{g}$ . Znalazły one szerokie zastosowanie jako wypełniacze polimerów, smarów, laków itp.

Jednym z nieporowatych adsorbentów są sadze grafitowane, które otrzymuje się przez ogrzewanie sadzy w temperaturze  $3000^\circ\text{C}$  pod zmniejszonym ciśnieniem, w atmosferze gazu obojętnego lub redukującej atmosferze. W tych warunkach następuje rekryształizacja i cząstki sadzy przybierają postać wielościągów, których płaszczyzny zbudowane są z grafitu. Powierzchnie właściwe sadz grafitowych wynoszą kilkadziesiąt  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**Adsorbenty porowate** mają ogromne znaczenie w technice do pochłaniania gazów i par, jako katalizatory i nośniki katalizatorów, do osuszania a także adsorpcyjnego rozdzielania składników mieszanin. Dla efektywnej pracy tych adsorbentów wymagane są duże powierzchnie właściwe sięgające od setek do tysiąca  $\text{m}^2/\text{g}$ . Adsorbenty takie najczęściej występują w postaci ziarnistej – granulki, kulki o wymiarach ziaren 0.1–2 mm. Adsorbenty porowate otrzymuje się głównie dwiema metodami:

1. Wytworzenie sztywnego szkieletu adsorbentu z małych cząstek koloidalnych, które tworzą szkielet o bardzo dużej powierzchni wewnętrznej – kserożele jak np. żele krzemionkowe, uwodniony  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aktywny tlenek magnezu.
2. Działanie na szeroko porowate lub nieporowate ciała stałe (koks, szkło) aktywnymi gazami lub cieczami. Na przykład podczas działania na nieaktywny węgiel  $\text{H}_2\text{O}$  lub  $\text{CO}_2$  w temperaturze 1100-1200 K część węgla ulega spalaniu i otrzymuje się tzw. *węgiel aktywny* o bardzo rozwiniętej powierzchni. *Szklą porowate*

otrzymuje się działając kwasami na szkło sodowo-borowe usuwając z nich składniki sodowo-borowe. Rozmiary porów zależą od obróbki cieplnej szkła i końcowego przemywania roztworami wodnymi NaOH lub KOH.

W obu metodach otrzymuje się odpowiednie struktury ciała stałego – krystaliczne lub bezpostaciowe – o mniej lub bardziej rozwiniętej powierzchni.

## III. 2. Porowatość ciał stałych

### III. 2.1. Parametry charakteryzujące strukturę porowatą ciał stałych

Każdy materiał porowaty można scharakteryzować poprzez podanie wartości kilku parametrów opisujących jego strukturę. Parametrami tymi są:

#### **Średni promień porów, $R$ ,**

Średni promień porów (najczęściej wyrażany w Å lub nm) jest wartością średnią promieni porów dla danego materiału porowatego, z czego wynika, że mamy do czynienia z pewnym rozkładem wielkości porów względem promienia określanym często w literaturze skrótem PSD, (ang. Pore Size Distribution).

#### **Powierzchnia właściwa, $S$ ,**

Powierzchnia właściwa ciała stałego (wyrażana najczęściej w  $m^2/g$  ciała stałego) jest równa sumie powierzchni zewnętrznej  $S_e$  i wewnętrznej  $S_i$ .

**Powierzchnia zewnętrzna,  $S_e$**  odpowiada geometrycznej powierzchni porowatych ziaren w przeliczeniu na gram adsorbentu. Jest ona odwrotnie proporcjonalna do rozmiaru ziarna.

**Wewnętrzną powierzchnię,  $S_i$ ,** stanowią ściany porów. Ponieważ z definicji, pory muszą być otwarte, wartość  $S_i$  nie obejmuje powierzchni ścian porów zamkniętych. Z reguły wartość  $S_i$  znacznie przewyższa wartość  $S_e$ . Na przykład dla żeli krzemionkowych różnica ta sięga kilku rzędów wielkości.

Zawsze należy mieć na uwadze, że generalnie istnieje odwrotna relacja pomiędzy powierzchnią właściwą i średnim promieniem porów. Im większa jest powierzchnia właściwa  $S$  tym mniejsze są wartości promieni porów  $R$ .

Duża powierzchnia właściwa ( $S > 500 m^2/g$ ) wskazuje na obecność wąskich porów, podczas gdy mała wartość powierzchni właściwej ( $S < 10 m^2/g$ ) jest charakterystyczna dla makroporowatych ciał stałych.

#### **Całkowita objętość porów, $V_p$ ,**

Całkowita, właściwa objętość porów,  $V_p$  (wyrażana w  $cm^3$  ciekłego adsorbentu na gram porowatego ciała stałego) odpowiada objętości ciekłego adsorbentu, który wypełnia pory zawarte w jednostce masy sorbentu.

W pierwszym przybliżeniu wielkość  $V_p$  powinna być niezależna od rodzaju ciekiego adsorbentu pod warunkiem, że zwilżanie powierzchni jest doskonałe.

Spośród wymienionych wyżej parametrów charakteryzujących strukturę porów tylko objętość porów  $V_p$  ma jasny sens fizyczny. Można ją łatwo zmierzyć bez żadnych założeń wstępnych, podczas gdy obliczenie promieni  $R$  jak i powierzchni właściwej  $S$  musi być zawsze oparte na odpowiednich założeniach modelowych.

Problem oceny, na ile wartości obliczonych w ten sposób parametrów są bliskie rzeczywistym wielkościom jest nadal otwarty. Szczególnie dużo wątpliwości budzić mogą wartości średnich promieni dla danego sorbentu z uwagi na duże uproszczenia modelowe stosowane w obliczeniach związane m.in. z kształtem porów.

Niezależnie od wymienionych powyżej nieścisłości, znajomość parametrów charakteryzujących strukturę porowatą ciał stałych jest bardzo ważna i przydatna w ocenie właściwości sorpcyjnych adsorbentów, szczególnie w chromatografii. Jednakże, aby dokładnie określić strukturę porów danego sorbentu, niezbędne jest stosowanie kilku niezależnych metod pomiarowych jednocześnie, oraz standaryzacja warunków analizy.

### III. 2.2. Klasyfikacja porów

Obecnie stosowana klasyfikacja porów oparta jest na różnicy zachodzących w nich zjawisk adsorpcyjnych i kapilarnych .

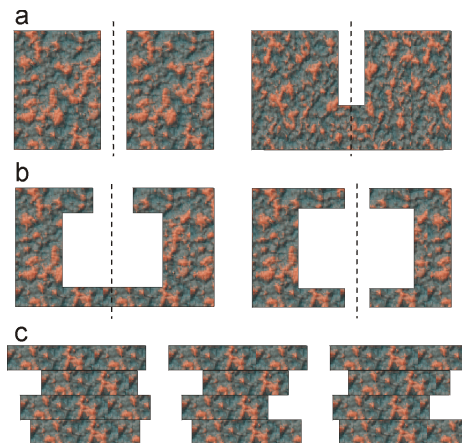
Efektywne promienie najbardziej szerokoporowatej odmiany porów – **makroporów** – przewyższają **500 Å**, a ich powierzchnia właściwa zawarta jest w granicach  $0.5\text{--}2\text{ m}^2/\text{g}$ . Zazwyczaj adsorpcję na powierzchni makroporów można pominąć, zaś z przyczyn technicznych często przyjmuje się, że kondensacja kapilarna jest praktycznie niemierzalna. Dlatego, makropory odgrywają tylko rolę porów transportowych.

Efektywne promienie znacznie drobniejszych porów przejściowych – **mezoporów** – są dużo większe niż rozmiary adsorbujących się cząsteczek. Na powierzchni tych porów zachodzi jedno- i wielocząsteczkowa adsorpcja par, tzn. tworzenie się kolejnych warstw adsorpcyjnych, kończąca się objętościowym zapełnieniem porów według mechanizmu kondensacji kapilarnej. Wartości efektywnych promieni mezoporów zawarte są w granicach **20–500 Å**. Dolny zakres promieni krzywizny menisku ( $15\text{--}16\text{ Å}$ ) w porach tych rozmiarów, odpowiada granicy stosowalności równania Kelvina. W zależności od stopnia rozwinięcia objętości mezoporów i wielkości ich promieni, powierzchnie właściwe tych porów mogą się mieścić w granicach  $10\text{--}500\text{ m}^2/\text{g}$ . Na ogół różnice w adsorpcji par na adsorbentach jednakowych pod względem chemicznym (nieporowatych, czy z makro- i mezoporami) mają charakter ilościowy i wynikają z różnych wartości powierzchni właściwych, ponieważ krzywizna powierzchni (do początku kondensacji kapilarnej) wykazuje tylko niewielki wpływ na adsorpcję. We wszystkich tych przypadkach powierzchnia adsorbentu ma wyraźny

sens fizyczny i adsorpcja par sprowadza się do tworzenia kolejnych warstw adsorpcyjnych.

Efektywne promienie najdrobniejszych porów – **mikroporów** – leżą poniżej dolnej granicy rozmiarów mezoporów. Jak wynika z danych uzyskanych metodą małokątowego rozpraszania promieni X, główna objętość przypada zwykle na mikropory o efektywnych promieniach leżących w zakresie **5–10 Å**, a więc współmiernych z wielkościami adsorbowanych cząsteczek. Jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących mikropory jest ich ogólna objętość w jednostce masy adsorbentu, w skrajnym przypadku przekraczająca nieznacznie  $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Ponieważ każdy por stanowi pewną przestrzeń geometryczną, jego kształt musi być również brany pod uwagę podczas interpretacji odpowiednich danych doświadczalnych. Z powodu nieregularności struktury porów większości ciał stałych, rzeczywisty ich kształt znany jest tylko w niektórych przypadkach. Konieczne zatem staje się stosowanie modeli stanowiących pewne przybliżenie rzeczywistego kształtu porów. Rys. 1 przedstawia kilka najczęściej stosowanych modeli porów.



**Rys. 1.** Modele porów: (a) pory cylindryczne obustronnie i jednostronnie otwarte; (b) pory „ink-bottle”; (c) pory szczelinowe.

Najbardziej popularnym modelem jest model porów cylindrycznych jednostronnie bądź obustronnie otwartych. Następny odnosi się do porów zwanych „ink-bottle” – *butelka atramentu*, które są opisywane przez dwa promienie: szerokość wąskiej szyi, szerokość dolnej części „butelki”. Trzeci, model szczelinowy, odpowiada porom, których ściany stanowią równoległe płaszczyzny.

Analiza porów może być również przeprowadzona bez stosowania żadnego, konkretnego modelu. W takim ujęciu, po raz pierwszy zaproponowanym przez Brunauera i wsp., promień poru  $R_h$ , nazywany **promieniem hydraulicznym**, wyrażany jest jako stosunek objętości poru do jego powierzchni:

$$R_h = \frac{V_p}{S} \quad (1)$$

gdzie:  $V_p$  jest całkowitą objętością porów;  $S$  – powierzchnią właściwą.

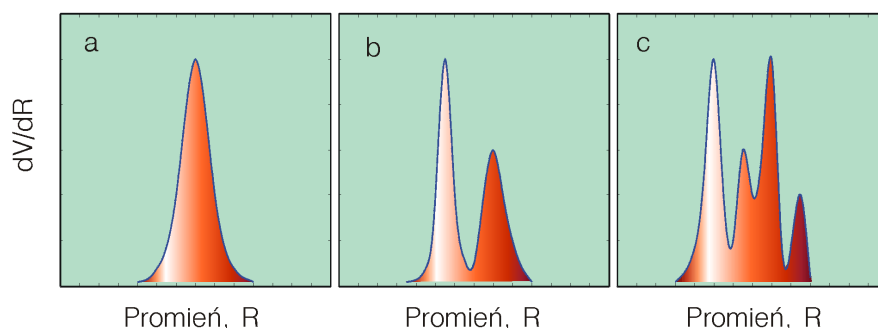
Podana wcześniej klasyfikacja porów adsorbentów według rozmiarów na makropory, mezopory i mikropory opiera się na mechanizmach zachodzących w nich zjawisk adsorpcyjnych i kapilarnych. Dlatego należałoby uznać za celowe klasyfikowanie według tych samych cech adsorbentów porowatych. Z tego punktu widzenia granicznymi, w sensie indywidualności, typami strukturalnymi adsorbentów są adsorbenty makroporowate, mezoporowate i mikroporowate.

Można przytoczyć cały szereg przykładów adsorbentów, które praktycznie zaliczają się do granicznych typów strukturalnych. Do typu makroporowatego należy szereg katalizatorów stosowanych w syntezach organicznych z powierzchnią właściwą rzędu kilku  $\text{m}^2/\text{g}$  i z rozmiarami porów rzędu dziesiątków tysięcy Å. Adsorbenty czysto makroporowate z powierzchnią właściwą mniejszą od  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  i w maksymalnym stopniu jednorodną energetycznie mają duże znaczenie w chromatografii adsorpcyjnej gazowej i ciekłowej gdzie stosowane są jako nośniki faz stacjonarnych. Do adsorbentów mezoporowatych należą stosunkowo szeroko- i jednorodnie porowate żele krzemionkowe, tlenki glinowe oraz glinokrzemiany.

Adsorbentami mikroporowatymi są dehydratowane krystaliczne zeolity i niektóre węgle aktywne, które mają nieznacznie rozwiniętą objętość mezoporów i makroporów. Adsorbenty mieszanych typów strukturalnych mogą zawierać po dwa lub więcej rodzajów porów. Przykładami ostatnich jest większość węgli aktywnych.

Do mieszanego typu adsorbentów mikro- i mezoporowatych należą drobno-porowate żele krzemionkowe i tlenki glinu. Do drugiego mieszanego typu strukturalnego adsorbentów makro- i mezoporowatych należy wiele naturalnych adsorbentów.

W przypadku, gdy rozkład objętości porów względem promieni jest jednorodny, przypomina wtedy symetryczny rozkład gaussowski (Rys. 2a), przy czym jego odchylenie standardowe jest miarą szerokości rozrzutu wielkości porów. W wielu przypadkach uzyskuje się rozkłady heterogeniczne (adsorbenty, katalizatory). Najprostszy z nich zwany bimodalnym wykazuje dwa znaczące maksima promieni porów (Rys. 2b). W praktyce można spotkać również układy charakteryzujące się jeszcze bardziej złożonym (heterogenicznym) rozkładem porów. Rozkład taki pokazano przykładowo na Rys. 2c.



**Rys. 2.** Typy rozkładów objętości porów względem ich promieni (krzywe różniczkowe); a – jednorodny; b – bimodalny; c – heterogeniczny.



W przypadku heterogenicznego rozkładu objętości porów interpretacja krzywych pod kątem opisu rzeczywistej struktury porów wewnątrz ziaren jest trudniejsza. Większość szerszych porów może występować np. na powierzchni ziaren sorbentu lub pomiędzy mikroziarnami, podczas gdy węższe pory mogą znajdować się wewnątrz ziaren, będąc przedłużeniem szerszych porów.

Z punktu widzenia analizy porowatych struktur adsorbentów szczególnie ważna, w przypadku mieszanego typu strukturalnego, staje się obecność lub brak składnika mikroporowatego w sumarycznej objętości porów. W przypadku obecności mikroporów, spotykamy się z różnorodnymi mechanizmami procesów adsorpcyjnych przebiegających w różnych rodzajach porów, a mianowicie z objętościowym zapełnianiem mikroporów oraz z adsorpcją mono- i polimolekularną na powierzchni mezoporów.

W przypadku adsorbentów makro- i mezoporowatych nie ma różnicy w mechanizmie adsorpcji na powierzchni makroporów i mezoporów. Jednakże, w wyniku kondensacji kapilarnej par zachodzi tylko zapełnianie mezoporów. Przy heterogenicznym rozkładzie objętości porów względem ich promieni dla adsorbentów tego typu, włączanie rtęci (porozymetria rtęciowa) daje możliwość łatwego zbadania makroporowatej składowej struktury. Należy także zauważyć, że powierzchnia właściwa makroporów stanowi zwykle nieistotną część powierzchni całkowitej porów. Dlatego pod względem wkładu w ogólną wielkość adsorpcji, makropory nie odgrywają zauważalnej roli, a spełniają tylko funkcje „arterii transportowych” przy przenikaniu cząsteczek adsorbujących się substancji w głąb ziaren adsorbentu.

### III. 3. Wyznaczanie powierzchni właściwej ciał stałych

#### III. 3.1. Metody adsorpcyjne wykorzystujące równanie BET

Wielkość powierzchni właściwej jest najważniejszą geometryczną charakterystyką adsorbentów i katalizatorów. Do wyznaczenia powierzchni właściwej ciał stałych najczęściej wykorzystuje się **metody adsorpcyjne**, oparte na wyznaczeniu izoterm adsorpcji gazów oraz par i następnie obliczenie z otrzymanych izoterm powierzchni właściwej. Metody adsorpcyjne są najczęściej stosowane w badaniach struktury porowatej ciał stałych w zakresie mikro- i mezoporów. Umożliwiają one prowadzenie pomiarów przy wykorzystaniu różnych adsorbatów i różnorodnych technik pomiarowych oraz umożliwiają automatyzację stosowanej aparatury. Wyniki pomiarów metodami adsorpcyjnymi otrzymuje się najczęściej w formie **izoterm adsorpcji i desorpcji**.

Wielkość adsorpcji par i gazów na ciałach stałych i odpowiednie izotermy adsorpcji można wyznaczyć metodami statycznymi i dynamicznymi:

- **metody statyczne** polegają na tym, że adsorbent umieszcza się w atmosferze gazu lub pary i po ustaleniu się równowagi mierzy się ciśnienie oraz ilość ad-

sorbentu albo różnicę pomiędzy ilością doprowadzonego adsorbentu a jego ilością pozostająca w fazie gazowej. Metody statyczne stosuje się zwykle podczas badania adsorpcji pojedynczych gazów lub par w aparaturach próżniowych, w których uprzednio adsorbent został poddany ogrzewaniu w wysokiej próżni w celu uwolnienia jego powierzchni z zaadsorbowanych substancji. Wielkość adsorpcji par wykonuje się metodą wagową (waga McBaina) lub gazowo-objętościową. Stosowane metody objętościowe i wagowe wymagają długiego czasu i stosunkowo skomplikowanej aparatury próżniowej.

- **metody dynamiczne** pomiaru adsorpcji gazu nabrały dużego znaczenia dzięki rozwojowi teorii gazowej chromatografii adsorpcyjnej. Polegają one na przepuszczaniu mieszaniny gazu obojętnego (np. He lub N<sub>2</sub>) zwanego gazem nośnym, z odpowiednią ilością (odpowiednim ciśnieniem cząstkowym) adsorbowanego gazu (pary). Następnie analizuje się stopniowy wzrost stężenia gazu u wylotu z kolumny chromatograficznej.

Pośród metod dynamicznych najczęściej stosuje się następujące metody:

- metoda desorpcji cieplnej (MDC),
- metoda czołowa Schaya.

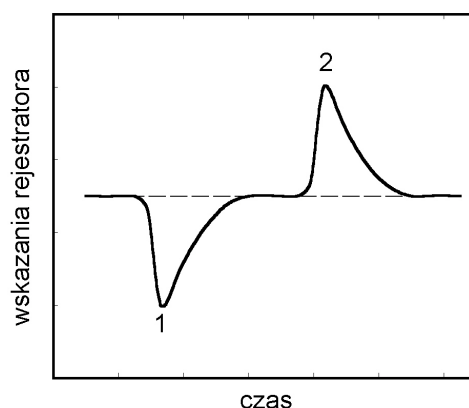
### III. 3.1.1. Metoda desorpcji cieplnej – MDC

Największe zastosowanie znalazła metoda oparta na desorpcji cieplnej. Została ona opracowana przez Nelsona i Eggertsa w 1958 r., a następnie zmodyfikowana przez wielu badaczy. Metoda desorpcji cieplnej swoje zastosowanie zawdzięcza przede wszystkim:

- prostocie wykonania pomiaru i dużej czułości umożliwiającej wyznaczenie powierzchni właściwej w zakresie 0,01 do 1000 m<sup>2</sup>/g,
- dla dowolnej struktury porowatej nie muszą być spełnione warunki chromatografii równowagowej.

Metoda MDC oparta jest na powszechnie stosowanej metodzie BET, w której oznacza się ilość zaadsorbowanego gazu w temperaturze bliskiej temperaturze wrzenia (zwykle N<sub>2</sub>). Wyznaczając adsorpcję przy różnych ciśnieniach można, na podstawie równania BET, obliczyć ilość adsorbentu potrzebnego do utworzenia monowarstwy. Zasada pomiaru w klasycznym przypadku tej metody opiera się na adsorpcji azotu (przez ciało stałe) ze strumienia gazowego o określonym składzie N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> w temperaturze ciekłego azotu (pik adsorpcyjny 1, Rys. 3) i następnie jego desorpcji po usunięciu naczynia Dewara (pik desorpcyjny 2, Rys. 3). Mieszaninę azotu i helu lub azotu i wodoru o znanym składzie (zwykle 5, 10, 15 i 20%), przygotowuje się wcześniej lub otrzymuje się żądane mieszaniny przez zmieszanie strumieni adsorbentu i gazu nośnego.





**Rys. 3.** Piki adsorpcyjny (1) i desorpcyjny (2) adsorbentu otrzymany metodą desorpcji cieplnej.

Ilość zaadsorbowanego azotu  $a$ , przy odpowiednim ciśnieniu względnym oblicza się z piku desorpcyjnego, ze względu na większą jego symetrię. Każde doświadczenie wykonane dla określonego stężenia adsorbentu w mieszaninie daje jeden punkt na izotermie adsorpcji, a wielkość adsorpcji  $a$ , oblicza się ze wzoru:

$$a = k S_{piku} \frac{F_{pom}}{F_k} \quad (2)$$

gdzie:  $k$  – stała detektora,  $S_{piku}$  – powierzchnia piku desorpcyjnego,  $F_{pom}$  – prędkość pojemnościowa mieszaniny,  $F_k$  – prędkość objętościowa podczas kalibrowania.

Natomiast ciśnienie cząstkowe adsorbentu w przypadku mieszania strumieni adsorbentu i gazu nośnego wyznacza się ze wzoru:

$$p = \frac{F_{ads}}{F_{pom}} p_b \quad (3)$$

gdzie:  $F_{ads}$  oznacza prędkość objętościową adsorbentu,  $p_b$  – ciśnienie barometryczne.

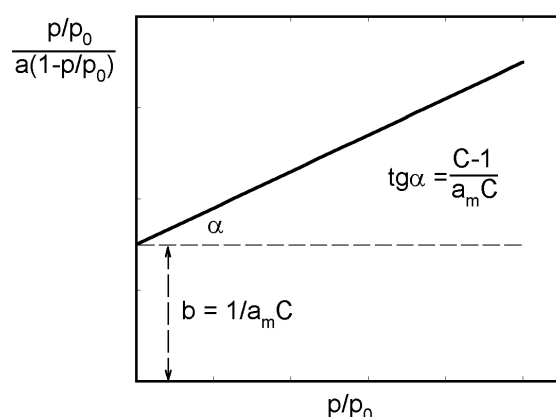
Ilość azotu potrzebną do pokrycia powierzchni adsorbentu monowarstwą,  $a_m$ , określa się na podstawie równania BET przekształconego do postaci liniowej:

$$\frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_o = \frac{p/p_o}{a(1-p/p_o)} \quad (4)$$

gdzie:  $a$  oznacza ilość zaadsorbowaną, [mmol/g],  $a_m$  – ilość substancji konieczną do całkowitego pokrycia powierzchni monowarstwą adsorbentu (mmol/g),  $p$  – ciśnienie równowagowe adsorbentu,  $p_o$  – ciśnienie pary nasyconej w temperaturze doświadczenia,  $C$  jest stałą zależną od energii adsorpcji i temperatury:

$$2.3 \log C = Q_1 - Q_k \quad (5)$$

gdzie:  $Q_1$  jest ciepłem adsorpcji w pierwszej monowarstwie,  $Q_k$  jest ciepłem kondensacji adsorbentu. Stałą  $C$  wyznacza się graficznie (Rys. 4).



**Rys. 4.** Wyznaczanie stałych równania izotermy adsorpcji BET.

Znajomość  $a_m$  pozwala wyznaczyć powierzchnię właściwą adsorbentu  $S$ , jeżeli znana jest powierzchnia zajmowana przez jedną cząsteczkę adsorbentu w monowarstwie  $\omega_m$ :

$$S = a_m \cdot N_A \cdot \omega_m \quad (6)$$

gdzie  $N_A$  – liczba Avogadro.

Pomiar powierzchni metodą MDC można uprościć do wyznaczania tylko dwóch lub nawet jednego punktu izotermy i obliczyć według wzoru Tiomkina ilość zaadsorbowaną potrzebną do pokrycia jedną monowarstwą, przy założeniu że  $C$  jest stałe dla adsorbatów o różnych właściwościach chemicznych:

$$a_m = (1 - p/p_0) \left[ 1 + \frac{(p/p_0) - 1}{C} \right] \quad (7)$$

Stała  $C$  dla argonu, wyznaczona jako średnia wartość dla różnych adsorbentów i katalizatorów wynosi  $50 \pm 15$ . Zmiana wartości  $C$  w niewielkim stopniu wpływa na wartość  $a_m$ .

Gawriłow i Kisielew podali możliwość wyznaczania  $S$  dla dowolnego ciała stałego na podstawie jednego punktu izotermy, z zastosowaniem azotu jako adsorbentu. Przyjęto, że dla dostatecznie silnie adsorbującej powierzchni, przy ciśnieniu  $p/p_0 = 0.05$  ilość substancji zaadsorbowanej w monowarstwie w temperaturze ciekłego azotu wynosi  $a_m$ . Stężenie powierzchniowe azotu w monowarstwie wynosi  $10.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ .

Jeżeli wyznaczy się ilość zaadsorbowanego azotu  $a$ , przy jego stężeniu w gazie nośnym (hel, wodór) równym 5% to powierzchnię właściwą można obliczyć z następującej zależności:

$$S = \frac{a}{10,6} \left[ \frac{\mu\text{mol/g}}{\mu\text{mol}/\text{m}^2} \right] \quad (8)$$

Łatwo i bardzo szybko można wyznaczyć powierzchnię właściwą ciała stałego metodą porównawczą, wykorzystując wprost proporcjonalną zależność między

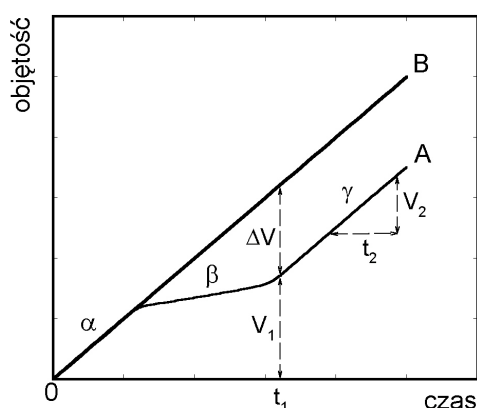
powierzchnią pikę a powierzchnią właściwą adsorbentu. W tym przypadku niezbędna jest znajomość powierzchni właściwej substancji tego samego typu, przyjętej za wzorzec. Powierzchnię właściwą wyznacza się ze wzoru:

$$S = \frac{S_w m_w S_{piku} F_c}{S_{piku,w} m F_{cw}} \quad (9)$$

gdzie:  $S_w$  oznacza powierzchnię właściwą wzorca ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $m_w$  – masę wzorca (g),  $S_{piku,w}$  – powierzchnia pikę dla wzorca ( $\text{mm}^2$ ),  $F_{cw}$  – prędkość objętościowa mieszaniny gazowej w czasie wyznaczania  $S_{piku,w}$  ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ),  $S_{piku}$  – powierzchnia pikę dla oznaczonego adsorbentu ( $\text{mm}^2$ ),  $F_c$  – prędkość objętościowa mieszaniny gazowej w czasie wyznaczania  $S_{piku}$  ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ),  $m$  – odważkę oznaczonego adsorbentu (g).

### III. 3.1.2. Metoda czołowa Schaya

Czołowa metoda wyznaczania izotermy adsorpcji zaproponowana przez Schaya i wsp. uwzględnia dyfuzję i zmianę prędkości przepływu strumienia gazu w wyniku procesów adsorpcji. Metoda ta jest szczególnie dogodna w przypadku dużych stężeń adsorbentu w gazie nośnym.



**Rys. 5.** Krzywe zmiany objętości gazu na wejściu i wyjściu kolumny w zależności od czasu dla chromatografii czołowej w przypadku adsorpcji jednego składnika.

Na Rys. 5 przedstawiono zależność zmiany objętości gazu nośnego na wejściu do kolumny (OB) i gazu wychodzącego z kolumny (krzywa OA) od czasu w przypadku jednego składnika – dla chromatografii czołowej. Krzywa OA składa się z trzech prostych odcinków:  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . Odcinek  $\alpha$  odpowiada przejściu mieszaniny od miejsca wprowadzenia do początku warstwy adsorbentu w kolumnie. Ponieważ adsorpcja na tym odcinku nie zachodzi, otrzymuje się wspólny odcinek dla obu linii (OB i OA). Po wejściu strumienia gazowego do warstwy sorbentu w kolumnie zaczyna się proces adsorpcji, co przejawia się zmniejszeniem prędkości gazu na wyjściu z kolumny.

Procesowi adsorpcji w kolumnie odpowiada odcinek  $\beta$ . Po ustaleniu się równowagi adsorpcji w całej kolumnie prędkość fazy gazowej na wyjściu z kolumny powtórnie zrówna się z prędkością strumienia na wejściu do kolumny (odcinek  $\gamma$ ).  $\Delta V$  w dowolnym czasie równa się objętości gazu pochłoniętego ze strumienia. Wartość  $a$  można obliczyć z równania:

$$a = \frac{\Delta V}{m_l \cdot L} \quad (10)$$

w którym,  $m_l$  oznacza masę przypadającą na jednostkę długości adsorbentu, a  $L$  jest to długość kolumny.

Tą metodą przez zmianę stężenia adsorbentu  $c$  w fazie gazowej można wyznaczyć punkty izotermy adsorpcji, a następnie wykorzystując równanie BET wyznaczyć powierzchnię właściwą adsorbentu (patrz: III. 3.1.2. Metoda desorpcji cieplnej).

### III.3.2. Metody obliczania powierzchni właściwej z wyznaczonej objętości retencji

#### III. 3.2.1. Metoda objętości retencji

Możliwość wyznaczenia względnej powierzchni właściwej na podstawie objętości retencji podali po raz pierwszy w 1959 r. Cremer oraz Wolf i Bayer. Istota metody wywodzi się z teorii chromatografii układów doskonałych, z której wynika, że właściwa objętość retencji  $V_g$  jest proporcjonalna do wielkości powierzchni  $S$  adsorbentu umieszczonego w kolumnie:

$$V_g = A \cdot S \quad (11)$$

gdzie  $A$  oznacza wartość stałą dla danego układu adsorbat-adsorbent w stałej temperaturze, charakteryzującą energię adsorpcji w zakresie stosowalności prawa Henry'ego. Metodę tę można więc stosować w przypadku adsorbentów o zbliżonym charakterze chemicznym i geometrii. Wartość  $A$  wyznacza się na podstawie niezależnego pomiaru powierzchni właściwej i objętości retencji dla próbki wzorcowej:

$$A = \frac{V_{g \text{ wzorca}}}{S_{\text{wzorca}}} = V_s \quad (12)$$

gdzie  $V_s$  oznacza absolutną objętość retencji przypadającą na jednostkę powierzchni.

Powierzchnię właściwą wyznacza się metodą porównawczą:

$$S = \frac{V_g}{V_s} \quad (13)$$

### III. 3.2.2. Metoda Serpineta

Serpinet wraz ze współpracownikami opracowali niezależną od modelu adsorpcji BET nową chromatograficzną metodę wyznaczania powierzchni właściwej ciał stałych, posiadających na swej powierzchni grupy OH (żele, tlenek glinowy). Podstawą opracowania metody Serpineta był fakt rozkładu naniesionej fazy ciekłej (np. oktadekanolu) na dwa stany:

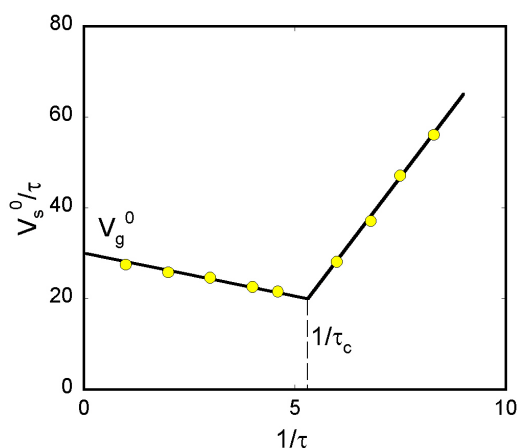
- ściśle upakowana monowarstwa (stan dwuwymiarowy),
- normalna faza ciekła (stan trójwymiarowy).

Faza ciekła znajduje się w nadmiarze w stosunku do monowarstwy i charakteryzuje się odmiennymi właściwościami. Cząsteczki oktadekanolu w monowarstwie są prostopadłe do powierzchni, a do siebie wzajemnie równoległe. Wielkość powierzchni przypadająca na jedną cząsteczkę alkoholu w monowarstwie w temp. 331 K wynosi  $0,21 \text{ nm}^2$  i nie zależy od natury chemicznej ciała stałego jeśli tylko na niej znajdują się funkcyjne grupy hydroksylowe. Opracowano dwa warianty metody:

- zmianę ilości nanoszonej fazy ciekłej,
- zmianę temperatury.

#### *I – Zmiana ilości naniesionej fazy ciekłej*

Przygotowuje się serię o różnych masach naniesionej fazy stacjonarnej  $\tau$  w przeliczeniu na 1 g adsorbentu. Następnie wyznacza się objętość retencji  $V_s^o$  n-alkanu (od C<sub>5</sub> do C<sub>8</sub>) i sporządza wykres, który składa się z dwóch prostych przecinających się w krytycznym punkcie  $\tau_c$ , odpowiadającym utworzonej monowarstwie.



**Rys. 6.** Zależność  $V_s^o/\tau$  od  $1/\tau$  dla pentanu na n-oktadekanolu osadzonego na żelu krzemionkowym w temperaturze topnienia fazy stacjonarnej (331 K).

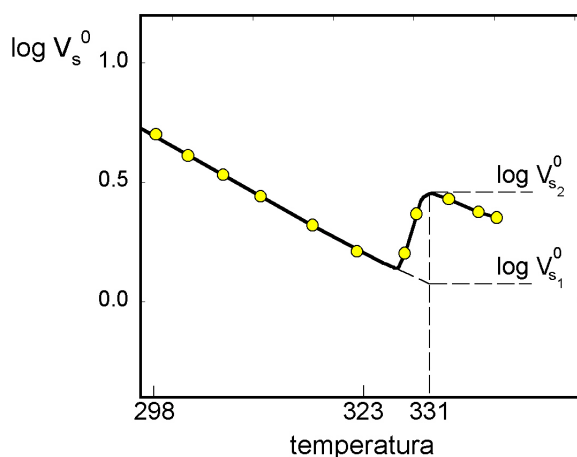
Powierzchnię właściwą można obliczyć na podstawie wartości  $\tau_c$ :

$$S = \frac{\tau_c N_A \omega'_m}{M} \quad (14)$$

gdzie:  $S$  oznacza powierzchnię właściwą,  $\tau_c$  – krytyczną masę naniesionej fazy odpowiadającą monowarstwie,  $N_A$  – liczbę Avagadro,  $\omega'_m$  – powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę,  $M$  – masę molową.

## II – Zmiana temperatury

Stosuje się jedną kolumnę chromatograficzną, w której naniesiona faza oktadekanolu znajduje się w niewielkim nadmiarze 10–20% w stosunku do  $\tau_c$ . Nadmiar stanowi faza ciekła (stan trójwymiarowy). Wzrost objętości retencji w temperaturze topnienia normalnej fazy naniesionej pozwala wyznaczyć nadmiar oktadekanolu.



**Rys. 7.** Zależność  $V_s^o$  od temperatury na oktadekanolu ( $\tau = 2.7\%$ ) osadzonego na Sferosilu ( $\tau_c = 2.360$ ).

Zalecane jest wykonanie czterech pomiarów objętości retencji powyżej i poniżej temperatury topnienia naniesionej fazy. Ekstrapolacja liniowego zakresu do punktu topnienia pozwala wyznaczyć  $\Delta V_s^o$ :

$$\Delta V_s^o = V_{s2}^o - V_{s1}^o \quad (15)$$

Z przyrostu objętości retencji  $\Delta V_s^o$  wyznacza się nadmiar fazy ciekłej  $\tau_b$ :

$$\tau_b = \frac{\Delta V_s^o}{V_g^o} \quad (16)$$

i

$$\tau_c = \tau - \tau_b. \quad (17)$$

Znając  $\tau_c$ , z równania (14) można wyznaczyć powierzchnię właściwą.



Wielkości powierzchni właściwej otrzymane metodą BET i Serpineta wykazują bardzo dobrą zgodność. Metoda Serpineta jest bardzo precyzyjna i dokładna, choć w stosowaniu jest bardziej uciążliwa.

### III. 3.3. Wyznaczanie powierzchni właściwej adsorbentów metodą adsorpcji barwników

Z pośród wielu metod wyznaczania powierzchni właściwej dość często stosowano metodę adsorpcji barwników, tj. Ponso 2R, żółcień naftolowa, błękit metylenowy i inne. Istota pomiaru polega na adsorpcji barwnika z serii roztworów o wzrastającym stężeniu, określoną ilością adsorbentu, oznaczeniu ubytku barwnika w poszczególnych roztworach i wykreśleniu izotermy adsorpcji.

Równanie izotermy adsorpcji, które wyprowadził teoretycznie Langmuir w 1916 r. dla adsorpcji z fazy gazowej, szczególnie dobrze opisuje adsorpcję chemiczną, w przypadku której substancja zaadsorbowana tworzy na powierzchni fazy stałej warstwę jednocząsteczkową oraz w przypadku adsorpcji z roztworów rozcieńczonych stosunkowo dużych cząsteczek takich jak barwniki. Równanie izotermy adsorpcji Langmuira jest podstawowym równaniem adsorpcji, które można uważać za równanie wyjściowe dla szeregu bardziej szczegółowych opracowań. W przypadku adsorpcji barwników z ich roztworów ciśnienie jest wtedy zastępowane przez stężenie równowagowe.

Równanie adsorpcji Langmuira podaje zależność adsorpcji rzeczywistej od stężenia, podczas gdy dla adsorpcji z roztworu doświadczalnie możemy wyznaczyć wielkość adsorpcji nadmiarowej. Nie jest jednak dużym błędem założenie, że przy adsorpcji z roztworów rozcieńczonych wielkość adsorpcji nadmiarowej i rzeczywistej są praktycznie jednakowe. Najwięcej zastrzeżeń budzi założenie, że adsorbent pokryty jest szczelnie monomolekularną warstwą, ponieważ powierzchnia adsorbentu jest porowata i nie jest równocenna pod względem energetycznym. Zastrzeżenia te potwierdzają również wyniki doświadczalne, gdyż wielkości powierzchni właściwej otrzymane tą metodą są na ogół niższe w stosunku do innych metod, np. metody desorpcji cieplnej azotu.

Do wyprowadzenia izotermy równania adsorpcji Langmuir założył, że na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba miejsc aktywnych. Na każdym z tych miejsc może zaadsorbować się tylko jedna cząsteczka adsorbentu. Zgodnie z tym założeniem, na granicy faz powinna utworzyć się **jednocząsteczkowa (monomolekularna) warstwa adsorpcyjna**. Siły wiążące adsorbat z adsorbentem mogą być natury fizycznej lub chemicznej, jednak na tyle silne, aby cząsteczki nie mogły przemieszczać się po powierzchni – **adsorpcja zlokalizowana**. Gdy  $p$ ,  $T = const$ , ustala się równowaga adsorpcyjna:

cząsteczka adsorbowana w fazie objętościowej + wolne miejsce na powierzchni adsorbentu = zlokalizowany kompleks adsorpcyjny

Równanie na stałą równowagi powyższego procesu można zapisać:

$$K = \frac{a^s}{p a_o^s} = \frac{\theta}{p \theta_o} \quad (18)$$

gdzie:  $a_o^s$ ,  $a^s$  – stężenie powierzchniowe odpowiednio wolnych i zajętych miejsc aktywnych na powierzchni adsorbentu,  $\theta = a^s / a_m^s$  – stopień pokrycia powierzchni,  $a_m^s$  – wielkość odpowiadająca całkowitemu pokryciu powierzchni jednocząsteczkową warstwą adsorbentu,  $\theta_o = a_o^s / a_m^s$  – stopień pokrycia powierzchni adsorbentu wolnymi miejscami aktywnymi.

Ponieważ:

$$a^s + a_o^s = a_m^s \text{ lub } \theta + \theta_o = 1 \quad (19)$$

zależność (18) można przedstawić w następującej postaci:

$$K = \frac{a^s}{p(a_m^s - a^s)} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (20)$$

a po przekształceniu:

$$\theta = \frac{K p}{1 + K p} \quad (21)$$

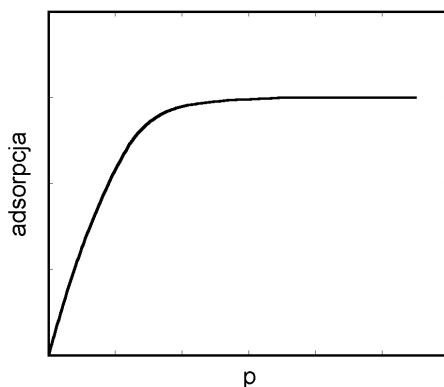
lub

$$a^s = \frac{a_m^s K p}{1 + K p} \quad (22)$$

oraz

$$a = \frac{a_m K p}{1 + K p} \quad (23)$$

Wyrażenia (21–23) przedstawiają różne postacie **równania izotermi adsorpcji Langmuira**. Wykres izotermi adsorpcji Langmuira przedstawiono na Rys. 8.



**Rys. 8.** Izoterma adsorpcji Langmuira.

Równanie izoterm adsorpcji Langmuira np. równanie (23) można przedstawić w postaci równania prostej:

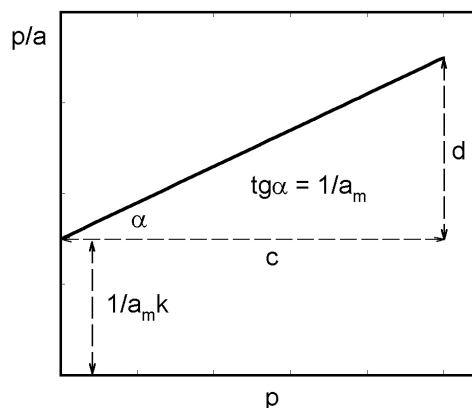
$$a = \frac{a_m K p}{1 + K p} \quad (24)$$

$$a (1 + K p) = a_m K p \quad (25)$$

$$1 + K p = a_m K \frac{p}{a} \quad (26)$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m} p + \frac{1}{a_m K} \quad (27)$$

Na Rys. 9. przedstawiono **liniową postać równania izoterm adsorpcji Langmuira**, umożliwiającą wyznaczenie stałych  $a_m$  i  $K$ .



**Rys. 9.** Wyznaczenie stałych równania izoterm adsorpcji Langmuira.

Wielkość  $a_m$  lub  $a_m^s$ , wyrażona w mol/g, nazywana jest **pojemnością monowarstwy**.

Jak wspomniano wcześniej, w przypadku adsorpcji z roztworów, ciśnienie par adsorbentu jest zastępowane przez stężenie równowagowe, równanie (21) przyjmuje postać:

$$\theta = \frac{K c}{1 + K c} \quad (28)$$

Jeżeli przez  $n^s$  oznaczyć liczbę moli substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbentu o masie  $m$ , a  $n_m^s$  liczbę moli danej substancji potrzebną do utworzenia na tej samej ilości adsorbentu jednocząsteczkowej warstewki, to pokrycie powierzchni można zapisać:

$$\theta = \frac{n^s}{n_m^s} \quad (29)$$

W tym przypadku równanie (28) można przedstawić w postaci:

$$\frac{c}{n^s} = \frac{1}{n_m^s} c + \frac{1}{K n_m^s} \quad (30)$$

Wykreślenie  $c/n^s$  jako funkcji  $c$  daje linię prostą o współczynniku kątowym  $1/n_m^s$  i rzędnej początkowej  $1/K n_m^s$  czyli:

$$\frac{1}{n_m^s} = \text{tg } \alpha \quad \text{czyli} \quad n_m^s = \frac{1}{\text{tg } \alpha} \quad (31)$$

Wielkość  $n_m^s$  wyznaczona w oparciu o powyższe równanie pozwala oznaczyć powierzchnię właściwą adsorbentu  $S$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), jeżeli znana jest powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę w monowarstwie, czyli  $\omega_m$  (dla błękitu metylenowego  $\omega_m = 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ ) z równania:

$$S = n_m^s N \omega_m \quad (32)$$

gdzie  $N$  jest liczbą Avogadro.

## IV. Część doświadczalna

### A. Aparatura i odczynniki

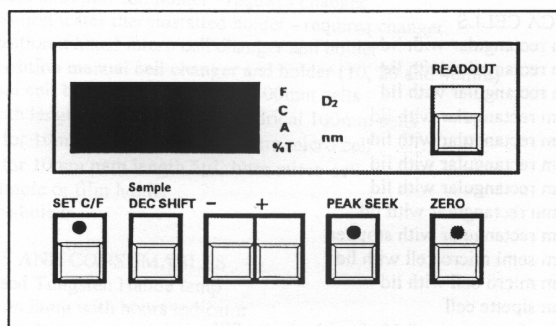
1. Aparatura: spektrofotometr „CECIL 1011”.
2. Sprzęt:
  - kolby miarowe o pojemności 25 cm<sup>3</sup> – 6 szt.,
  - butelki o pojemności 100 cm<sup>3</sup> – 6 szt.,
  - pipety miarowe o pojemności 5 i 10 cm<sup>3</sup>,
  - pipeta pełna o pojemności 5 cm<sup>3</sup> – 1 szt.,
  - kuwety plastikowe – 2 szt.,
  - pipetka plastikowa do nalewania roztworu do kuwety.
3. Odczynniki:
  - roztwór błękitu metylenowego do adsorpcji o stężeniu 1.25·10<sup>-2</sup> M,
  - roztwór błękitu metylenowego do krzywej wzorcowej o stężeniu 1.5·10<sup>-3</sup> M,
  - wysuszony żel krzemionkowy 100 o uziarnieniu 0.063–0.2 mm; żel o masie ok. 0.5 g w szklanych ampułkach.

### B. Program ćwiczenia

1. Sporządzenie roztworów błękitu metylenowego do adsorpcji i do krzywej kalibracyjnej.
2. Oznaczenie dokładnej masy żelu krzemionkowego stosowanego do adsorpcji.
3. Przeprowadzenie procesu adsorpcji w czasie 60 min. (kilkakrotne mieszanie zawartości butelek).
4. Wyznaczenie przy pomocy spektrofotometru wartości absorbancji roztworów do krzywej wzorcowej i roztworów znad adsorbentu (roztwory po adsorpcji).

### C. Obsługa przyrządu

#### I. Sposób uruchomienia spektrofotometru „CECIL 1011”



Rys. 10. Wyświetlacz spektrofotometru „CECIL 1011”.

Włączyć spektrofotometr do sieci przełącznikiem znajdującym się z tyłu przyrządu (z lewej strony u góry) na 10 min. przed rozpoczęciem pomiarów. Na wyświetlaczu pojawi się napis **CAL**, a następnie **AUTO** – aparat zeruje się automatycznie. Jeżeli przed rozpoczęciem pomiarów na wyświetlaczu pojawia się cyfry przyrząd zerujemy przyciskiem **ZERO**.

## II. Ustawianie żądanej długości fali

1. W gnieździe pod metalową przykrywą umieścić plastikową kuwetę (zamkniętą przykrywką) z wodą destylowaną – ciecz odniesienia. Kuetę należy trzymać u góry i wstawiać do gniazda zawsze w jednym położeniu – oznaczoną kropką do przodu.
2. Naciskając przycisk **READOUT** podświetlić napis **nm** z prawej strony wyświetlacza, a następnie przy pomocy klawiszy **-/+**, ustawić długość fali na 500 nm (odczekać 15 s aż przyrząd ustabilizuje się).
3. Przyciskiem **READOUT** przejść na pomiar absorbancji (podświetlić **A**) i nacisnąć przycisk **ZERO** w celu ustawienia zero absorbancji na wodę.
4. Wyjąć kuwetę z cieczą wzorcową, a na jej miejsce wstawić kuwetę z najbardziej stężonym roztworem do krzywej wzorcowej.

Najbardziej dokładne pomiary zależności  $A = f(c)$  uzyskuje się, gdy spełnione jest prawo Lamberta-Beera, czyli przy danej długości fali wartość absorbancji nie przekracza wartości 1. Jeżeli uzyskana wartość absorbancji przy długości fali 500 nm jest wyższa niż 1, to należy ustawić nową długość fali tak, aby wartość absorbancji nie przekraczała 1. W tym celu powtórzyć czynności od punktu II-1 do II-4 zaczynając od długości fali np. 495 nm.

## III. Pomiar absorbancji roztworów

1. Po ustaleniu żądanej długości fali wstawić kuwetę z wodą i przyciskiem **READOUT** podświetlić pomiar **A**, a następnie wyzerować przyrząd przyciskiem **ZERO**.
2. Wyjąć kuwetę z wodą, a na jej miejsce wstawiać kolejno kuwetę z roztworem pomiarowym (od najmniejszego do największego stężenia).
3. W czasie długotrwałych pomiarów przy tej samej długości fali należy co pewien czas sprawdzać zero dla cieczy wzorcowej.
4. Po skończonych pomiarach wyjąć kuwetę z gniazda i bardzo dokładnie wypłukać wodą destylowaną.
5. Wyłączyć przyrząd.

## D. Sposób wykonania ćwiczenia

### 1. Adsorpcja

Z roztworu podstawowego o stężeniu  $1.25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  przygotować roztwory do adsorpcji. W tym celu pobrać pipetą kolejno: **1, 2, 3, 4, 5 i 6**  $\text{cm}^3$  roztworu i przenieść do kolb miarowych o pojemności  $25 \text{ cm}^3$ . Kolbki dopełnić wodą destylowaną do kreski. Następnie przelać roztwory do szklanych butelek.

Wysuszony żel krzemionkowy znajduje się w szklanych ampułkach. W celu określenia dokładnej masy adsorbentu należy zważyć na wadze analitycznej ampułkę



z zawartością, przesypać żel do przygotowanego wcześniej roztworu i ponownie zważyć ampułkę z korkiem.

W celu osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej kolbki z zawartością pozostawiamy na okres 1 h, wstrząsając je co kilka minut. W tym czasie dokonujemy pomiaru absorbancji roztworów do krzywej wzorcowej.

## 2. Krzywa wzorcowa

Z roztworu błękitu metylenowego o stężeniu  $1.5 \cdot 10^{-3}$  M pobrać 1, 2, 3, 4, 5 i 6 cm<sup>3</sup> roztworu i przelać do kolbek o pojemności 25 cm<sup>3</sup>. Roztwory w kolbach uzupełnić wodą do kreski.

## 3. Pomiar absorbancji

Wyznaczyć absorbancję roztworów do krzywej wzorcowej i roztworów po ustaleniu równowagi adsorpcyjnej według opisu punkt III – Pomiar absorbancji roztworów. Zapisać długość fali przy której mierzono absorbancję. W celu wyznaczenia absorbancji roztworów po adsorpcji należy pobrać 5 cm<sup>3</sup> roztworu z nad adsorbentu, przenieść do kolbki miarowej o pojemności 25 cm<sup>3</sup> i uzupełnić wodą do kreski.

## E. Opracowanie wyników i wnioski

1. Sporządzić wykres krzywej wzorcowej (kalibracyjnej)  $A = f(c_I)$ .
2. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczyć równanie prostej dla krzywej wzorcowej.
3. Na podstawie absorbancji roztworów po adsorpcji wyznaczyć w oparciu o krzywą kalibracyjną stężenia równowagowe  $c$ . Należy pamiętać, że wyznaczone stężenie po adsorpcji należy pomnożyć przez 5, ponieważ przy pomiarach absorbancji roztwory równowagowe rozcieńczono 5-krotnie.
4. Obliczyć ilość błękitu metylenowego zaadsorbowanego na 1 g żelu krzemionkowego.

Ilość barwnika, zaadsorbowaną na żelu krzemionkowym ( $n^s$ ), dla poszczególnych stężeń, obliczyć korzystając z zależności:

$$n^s = \frac{V(c_o - c)}{m} \quad (33)$$

gdzie:  $V$  – objętość roztworu użytego do adsorpcji (dm<sup>3</sup>),  $c_o$  – stężenie roztworu przed adsorpcją (mol/dm<sup>3</sup>),  $c$  – stężenie równowagowe (mol/dm<sup>3</sup>),  $m$  – masa żelu krzemionkowego (g).

5. Dla każdego stężenia równowagowego obliczyć  $c/n^s$  i sporządzić wykres  $c/n^s = f(c)$ .
6. Z kąta nachylenia prostej wyznaczyć pojemność monowarstwy  $n_m^s$  – równanie (31).
7. Znając pojemność monowarstwy w oparciu o równanie (32) policzyć powierzchnię właściwą żelu krzemionkowego  $S$ .
8. Uzyskane wyniki przedstawić w tabelach:

**Krzywa kalibracyjna**

| Nr kolbki                              | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|---|---|---|---|---|---|
| Stężenie, $c_1$ (mol/dm <sup>3</sup> ) |   |   |   |   |   |   |
| Absorbancja, $A$                       |   |   |   |   |   |   |

**Adsorpcja**

| Nr kolbki | $c_0$<br>[mol/dm <sup>3</sup> ] | Absorbancja<br>$A$ | $c$<br>[mol/dm <sup>3</sup> ] | masa żelu<br>[g] | $n^s$<br>[mol/g] | $c/n^s$ |
|-----------|---------------------------------|--------------------|-------------------------------|------------------|------------------|---------|
| 1.        |                                 |                    |                               |                  |                  |         |
| 2.        |                                 |                    |                               |                  |                  |         |
| 3.        |                                 |                    |                               |                  |                  |         |
| 4.        |                                 |                    |                               |                  |                  |         |
| 5.        |                                 |                    |                               |                  |                  |         |
| 6.        |                                 |                    |                               |                  |                  |         |

9. Podać znalezione wartości:

- pojemność monowarstwy  $n_m^s$ ,
- powierzchnię właściwą żelu krzemionkowego.

10. Do opracowania dołączyć wykres krzywej kalibracyjnej i izotermy adsorpcji w postaci liniowej.