

УДК 552.08.53

**СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИИ И ДЕСорбЦИИ МОЛЕКУЛ
3,4-БЕНЗПИРЕНА НА ПОЛИКРИСТАЛЛАХ КЛИНОПТИЛОЛИТА И МОРДЕНИТА**

2009 В.А. Евдокимова, Л.П. Карацуба, С.В. Ланкин

Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 15.06.2009

В работе исследованы процессы адсорбции и десорбции крупных органических молекул протекающие на поверхностях цеолитов Амурской области, с использованием квазилинейчатых спектров Шпольского. Определены концентрации растворов, установлены временные характеристики и качественные отличия наблюдаемых процессов.

Ключевые слова: адсорбция, десорбция, квазилинейчатые спектры, цеолит.

В настоящее время изучение процессов адсорбции различными пористыми веществами приобретают все большее значение в связи с тем, что адсорбированные молекулы существенно влияют на физико-химические свойства сорбентов. Среди сорбентов высокой адсорбционной способностью обладают природные и искусственные цеолиты, имеющие каркасное силикатное строение с высокой степенью пористости. Из литературных источников [1-3] известно, что цеолиты обладают уникальными физико-химическими свойствами – структурными, адсорбционными, ионообменными, электрофизическими и представляют собой важные в технологическом отношении минералы. Заполненные пористые матрицы рассматривают как перспективные нанокompозитные структуры. Заполнение пор и внутренних каналов можно осуществлять различными способами, в частности используя процессы адсорбции [4].

С целью понимания физических процессов, протекающих на поверхностях цеолитов, нами исследовалась адсорбция молекул 3,4-бензпирена из н-гексановых растворов поликристаллическими образцами цеолитов Вангинского и Куликовского месторождений Амурской области. Известно [2, 3], что Вангинское месторождение цеолитсодержащих пород в основном состоит из клиноптилолита, размеры входных окон кристаллов которого порядка 5,9-8 Е. Куликовское

месторождение – из морденита, размеры входных окон кристаллов которого порядка 2,9-5,7 Е.

Для исследования были приготовлены растворы 3,4-бензпирена в н-гексане концентрацией 10^{-3} моль/л, в которые добавлялись по 1 грамму измельченных образцов цеолитов, фракцией 0,25 мм. После тщательного перемешивания регистрировались квазилинейчатые спектры флуоресценции н-гексановых растворов 3,4-бензпирена на спектрографе ДФС-24 при температуре жидкого азота [5, 6]. Для определения концентрации растворов, которая уменьшалась вследствие адсорбции, были использованы эталонные растворы 3,4-бензпирена с концентрациями от 10^{-3} до 10^{-8} моль/л. Интенсивности головного мультиплета квазилинейчатого спектра флуоресценции 3,4-бензпирена сравнивались с интенсивностями спектров эталонных растворов, что позволяло определить концентрацию исследуемых растворов с высокой степенью точности. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что концентрация растворов 3,4-бензпирена в н-гексане существенно уменьшалась вследствие адсорбции на поверхностях поликристаллов исследуемых образцов цеолитов. В первый час после взаимодействия концентрация растворов уменьшилась на 1 порядок. Через 30 суток после взаимодействия поликристаллов цеолитов с молекулами 3,4-бензпирена концентрация растворов уменьшилась на 5 порядков вследствие адсорбции на поверхностях цеолитов Вангинского месторождения и на 4 порядка вследствие адсорбции на образцах цеолитов Куликовского месторождения [6].

Наряду с адсорбцией возможен и обратный процесс – десорбция – покидание молекул сорбата поверхностей и объемов сорбента.

Евдокимова Виктория Александровна, аспирант.

E-mail: iris_87@mail.ru.

Карацуба Людмила Петровна, кандидат физико-математических наук, доцент, профессор кафедры общей физики.

Ланкин Сергей Викторович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики. E-mail: Lankin@bgru.ru.

Таблица 1. Сравнительный анализ содержания молекул 3,4-бензпирена в н-гексановом растворе с добавлением исследуемых природных цеолитов. Исходная концентрация растворов 10^{-3} моль/л

№	Добавка образцов цеолитов	Концентрация 3,4-бензпирена, моль/л			
		Промежутки времени			
		1 час	1 сутки	7 суток	30 суток
1	Вангинского месторождения	10^{-4}	10^{-5}	5×10^{-7}	10^{-8}
2	Куликовского месторождения	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}

Для исследования процессов десорбции использовались образцы, на которых ранее были изучены процессы адсорбции молекул 3,4-бензпирена из н-гексановых растворов. Образцы высушивались и вновь заливались прежним количеством н-гексана. После этого фотографировались спектры флуоресценции 3,4-бензпирена в н-гексановых растворах. Согласно теории десорбции, концентрация н-гексановых растворов 3,4-бензпирена должна увеличиться, так как в результате десорбции молекулы 3,4-бензпирена могут покинуть поверхность поликристаллических образцов цеолитов и перейти в раствор. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Из результатов, приведенных в табл. 2, видно, что вследствие десорбции концентрация н-гексановых растворов молекул 3,4-бензпирена увеличилась в первоначальный момент времени (1 час) на 2 порядка при взаимодействии растворов с поверхностями клиноптилолита и на 1 порядок при взаимодействии с морденитом. Максимальная концентрация растворов наблюдается через 1 сутки. В результате десорбции с поверхностей клиноптилолита концентрация растворов увеличилась на 4 порядка, тогда как с морденита – на 2 порядка. Таким образом, десорбция молекул 3,4-бензпирена более интенсивно протекает с поверхностями клиноптилолита по сравнению с морденитом. Это можно объяснить значительно более широкими входными окнами каналов на поликристаллах кли-

ноптилолита (6-8 E) по сравнению с входными окнами морденита (2,9-5,7 E).

Привлекает внимание тот факт, что с увеличением времени взаимодействия кристаллов цеолитов с н-гексановыми растворами 3,4-бензпирена концентрация растворов после 1 суток начинает уменьшаться. Это свидетельствует о том, что молекулы 3,4-бензпирена вновь адсорбируются на поликристаллах цеолитов. Для большей наглядности результатов десорбции и адсорбции нами представлены на рис. 1 графики изменения концентрации растворов с течением времени.

Из приведенных графиков на рис. 1 видно, что в течение 1 суток концентрация растворов резко увеличивается вследствие десорбции. После 1 суток происходит адсорбция молекул 3,4-бензпирена на цеолитах, что приводит к уменьшению концентрации растворов.

Сравним процесс адсорбции и десорбции молекул 3,4-бензпирена на поверхностях поликристаллов цеолитов. На рис. 2 и рис. 3 приведены графики изменения концентрации растворов с течением времени вследствие адсорбции и десорбции.

Из графиков видно, что не все молекулы 3,4-бензпирена, адсорбированные на поверхностях цеолитов, возвращаются в н-гексан вследствие десорбции. Так, например, в результате десорбции молекул с поликристаллов клиноптилолита и морденита максимальная концентрация растворов (10^{-4} и 10^{-5} моль/л соответственно) не достигла исходной (10^{-3} моль/л).

Таблица 2. Изменение концентрации 3,4-бензпирена в н-гексане с добавкой исследуемых образцов цеолитов с течением времени. Исходная концентрация растворов 10^{-3} моль/л

№	Добавка образцов цеолитов	Конц. 3,4-б/п после адсорб. в теч. 30 суток	Концентрация 3,4-бензпирена, моль/л				
			Промежутки времени				
			1 час	1 сутки	7 суток	10 суток	14 суток
1	Вангинского месторождения	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	$2,5 \times 10^{-6}$	10^{-6}	$7,5 \times 10^{-7}$
2	Куликовского месторождения	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	$7,5 \times 10^{-6}$	5×10^{-7}	$2,5 \times 10^{-7}$

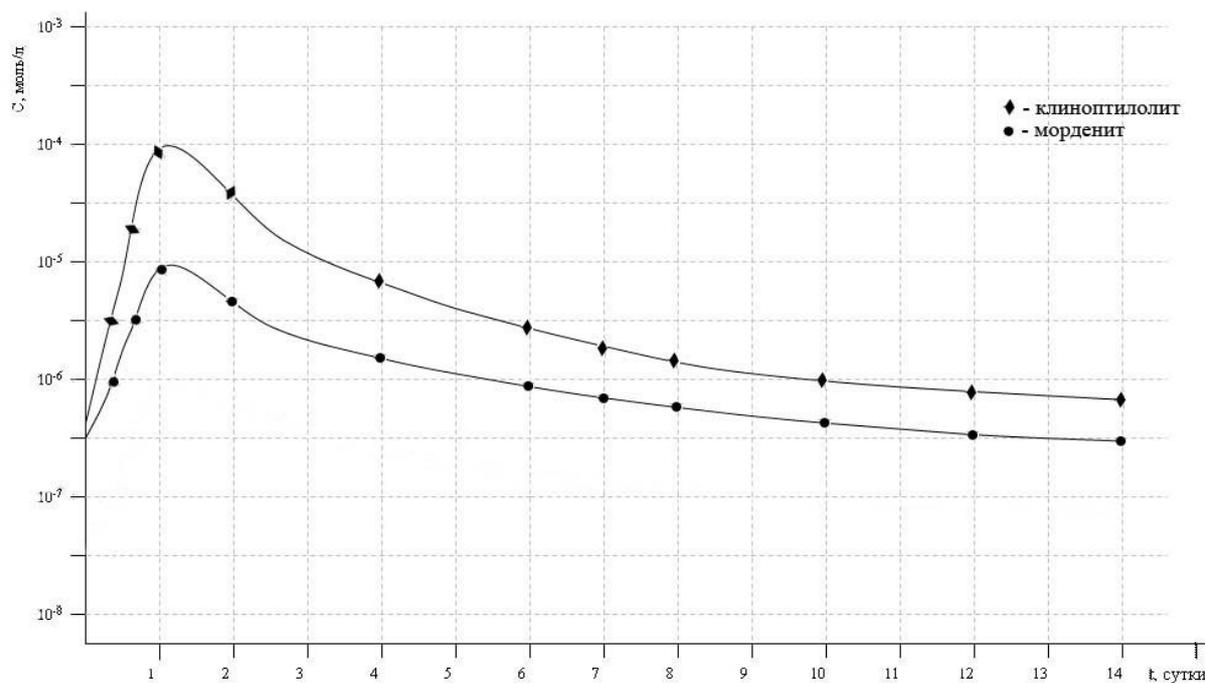


Рис. 1. Изменение концентрации н-гексановых растворов 3,4-бензпирена с течением времени взаимодействия с цеолитами

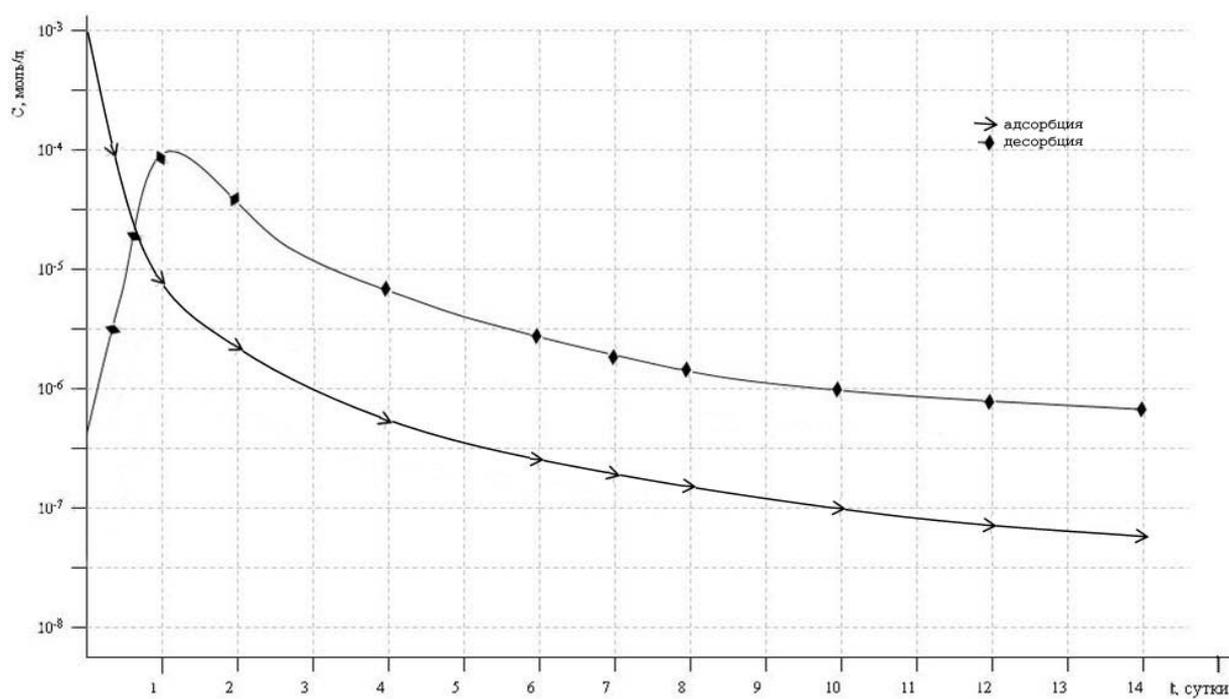


Рис. 2. Сравнение процессов адсорбции и десорбции на клиноптилолите

Таким образом, впервые, используя квазилинейчатые спектры Шпольского, удалось наблюдать процессы десорбции на поликристаллических образцах клиноптилолита и морденита. Выяснено, что десорбция молекул 3,4-бензпирена происходит в незначительные промежутки времени – в течение суток на поликристаллах цеолитов. После этого происхо-

дит процесс адсорбции. Установлено, что при десорбции с поверхностей и объемов цеолитов не все адсорбированные молекулы 3,4-бензпирена возвращаются в н-гексановые растворы, вследствие того, что некоторое количество адсорбированных молекул остается на внутренних поверхностях пор и каналов клиноптилолита и морденита.

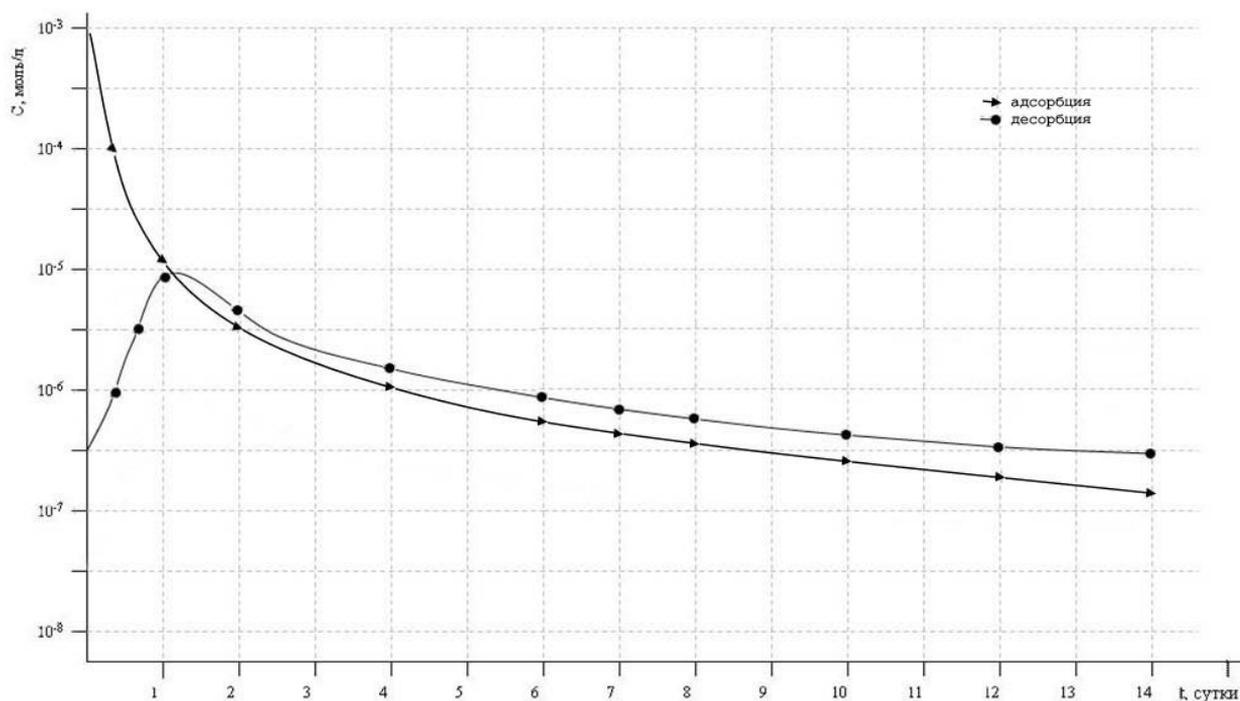


Рис. 3. Сравнение процессов адсорбции и десорбции на мордените

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. – 721с.
2. Юрков В.В., Ланкин С.В., Барышников С.В. Цеолиты Амурской области // Вестник ДВО РАН. 2004. №1. С. 69-79.
3. Роголина Л.И., Юрков В.В. Особенности минерального состава цеолитов Амурской области // Литосфера. 2006. №1. С. 149-157.
4. Джэйлс Ч., Инграм Б., Клуни Дж. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Пер. с англ./ Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М.: Мир, 1988. 488 с.
5. Karatsuba L.P., Yevdokimova V.A., Lankin S.V. Shpolsky effect application to study PAH molecule adsorption by mesoporous substances // Перспективные материалы. 2007. Т.2. №5. С. 340-342.
6. Евдокимова В.А., Карацуба Л.П., Ланкин С.В. Определение количественных характеристик адсорбции 3,4-бензпирена цеолитами с использованием метода Шпольского // Оптика кристаллов и наноструктур: материалы международной научной конференции. Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2008. С. 3-7.

COMPARISON OF PROCESSES OF ADSORPTION AND DENUDING MOLECULES 3,4-BENZPIREN ON POLYCRYSTAL SCLINOPTILOLITE AND MORDENITE

2009 V.A. Evdokimova, L.P. Karatsuba, S.V. Lankin

Blagoveshchensk State Pedagogical University

In work processes of adsorption and denuding large organic molecules proceeding on surfaces of zeolites of the Amur region, with use of effect Shpolsky are investigated. Concentration of solutions are defined, time characteristics and qualitative differences of observable processes are established.

Key words: adsorption, denuding, zeolites.

Victoria Evdokimova, Graduate Student.

E-mail: iris_87@mail.ru.

Ludmila Karatsuba, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Professor at the General Physics Department.

Sergei Lankin, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head at the General Physics Department.

E-mail: Lankin@bgpu.ru.