

## ЛАЗЕРНЫЙ АНАЛИЗАТОР КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С АДСОРБЕНТОМ

© 2013 г. В. Г. Артемов, П. О. Капралов, Д. М. Курмашева,  
В. И. Тихонов, А. А. Волков

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН  
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38  
E-mail: vartemov@bk.ru*

Поступила в редакцию 07.09.2012 г.

Описан прибор для регистрации быстропротекающих процессов сорбции водяного пара на поверхности пористых материалов. В процессе сорбции измеряется давление водяного пара над образцом путем регистрации интегральной интенсивности линии поглощения молекулы  $H_2O$  на длине волны 1.85 мкм. Регистрируются кинетические кривые изменения парциального давления (концентрации молекул  $H_2O$ ) в интервале от 1 мТорр до 20 Торр в диапазоне времен от 1 мс до 24 ч с точностью лучше 1% при концентрации буферного газа от 0 до 760 Торр. Полученные данные используются для установления сорбционных и структурных параметров исследуемых материалов.

DOI: 10.7868/S0032816213040174

### ВВЕДЕНИЕ

Удержание влаги, фильтрация, сушка, коррозия, полимеризация, кристаллизация и другие явления зависят от влагосодержания [1, 2]. Измерение концентрационных релаксационных кривых газов в процессе адсорбции относится к числу хорошо отработанных и широко используемых экспериментальных методов изучения кинетики сорбции водяного пара и тестирования свойств поверхности [3, 4].

Для измерений сорбционной кинетики традиционно используются методы гравиметрии и объемного анализа (волюметрия) [5]. В современных приборах динамической сорбции молекул воды преимущественно используется первый метод как более чувствительный и точный при низких давлениях. Коммерческие гравиметрические микровесы имеют разрешение до  $10^{-8}$  г. Недостатки метода гравиметрии — сложность конструкции приборов и зависимость их показаний от внешних механических колебаний.

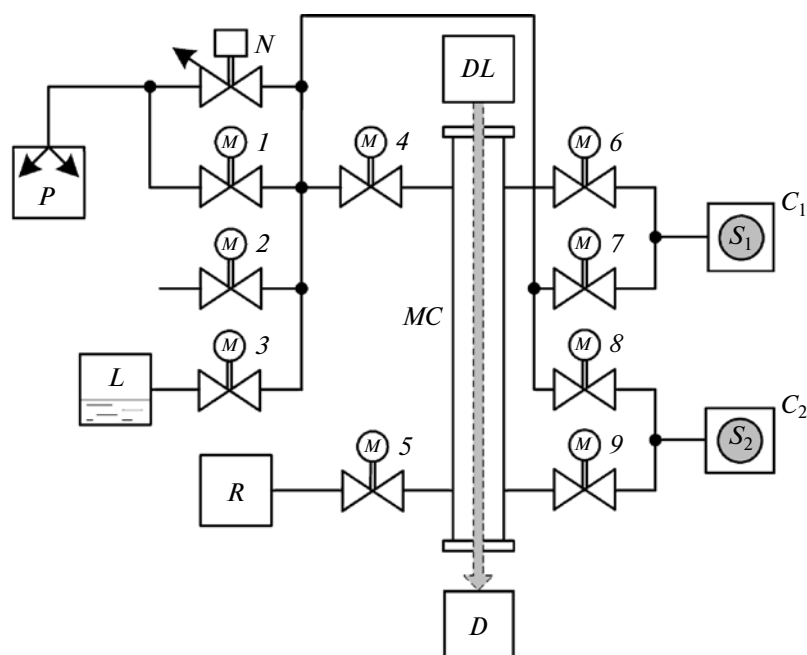
В настоящей работе описан усовершенствованный метод объемного анализа — повышены его чувствительность, точность, быстродействие и динамический диапазон измерений. Результаты достигнуты за счет применения в качестве детектора селективного по избранным газовым молекулам инфракрасного спектрометра на основе перестраиваемого диодного лазера [6]. Установка предназначена для селективной регистрации молекул воды, но может использоваться для сорбционных измерений и других газов. В работе исследуются возможности новой

техники в приложении к задачам взаимодействия водных молекул с пористой поверхностью.

### УСТРОЙСТВО АНАЛИЗАТОРА

Прибор, схема которого приведена на рис. 1, представляет собой вакуумную систему, камеры которой соединены между собой шаровыми кранами с электромеханическим приводом. Система состоит из двух камер  $C_1$  и  $C_2$  для размещения измеряемых образцов  $S_1$  и  $S_2$ , камеры  $L$  с водой — источником водяного пара, вакуумного насоса  $P$ , камеры-ресивера  $X$  и измерительной кюветы  $MC$ , которая одновременно является оптической кюветой диодно-лазерного ( $DL$ ) спектрометра.

Перестраиваемое по частоте излучение диодного лазера, проходя через газ в камере  $MC$ , резонансно поглощается молекулами воды, содержащимися в составе газовой смеси. Интенсивность прошедшего излучения измеряется фотодиодным детектором  $D$ . Полученный спектр поглощения оцифровывается и обрабатывается в режиме реального времени. Конечным результатом обработки является концентрация молекул водяного пара в измерительной кювете  $MC$ , определяемая со скоростью 10 измерений в секунду с точностью в пределах 0.5–1%. Принцип действия спектрометра и процедура обработки спектров описаны в [6]. Спектрометр в приборе играет роль прецизионного манометра, позволяющего регистрировать изменение концентрации пара в диапазоне 5 порядков с высокой скоростью независимо от



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки.  $C_1$  и  $C_2$  – камеры для образцов;  $S_1$  и  $S_2$  – исследуемые образцы;  $MC$  – оптическая измерительная кювета;  $DL$  – перестраиваемый диодный лазер;  $D$  – детектор и.к.-излучения;  $R$  – ресивер;  $L$  – емкость с жидкой водой;  $N$  – игольчатый электромагнитный клапан;  $P$  – вакуумный насос;  $1-9$  – шаровые вакуумные краны с электромеханическим приводом.

присутствия в газе других составляющих. Основные параметры разработанного прибора приведены ниже:

Диапазон измеряемых давлений водяного пара, мТорр	0.1–10 <sup>5</sup>
Диапазон давлений буферного газа, Торр	0–750
Относительная влажность в кювете с образцом, %	0–95
Температура образца, °С	(5–75) ± 0.1
Масса измеряемого образца, г	0.01–10
Масса дозы водяного пара, г	10 <sup>-6</sup> –10 <sup>-2</sup>
Скорость измерения концентрации молекул воды, измерение/с	10

Измерительная и вакуумная части прибора имеют компьютерное управление по интерфейсу USB-2.0. Программное обеспечение на языке LabVIEW выполняет функции регулировки устройств, сбора и обработки данных. Программа в режиме реального времени управляет работой электромеханических вакуумных кранов, выдает сигналы управления лазерным диодом, получает и обрабатывает спектры

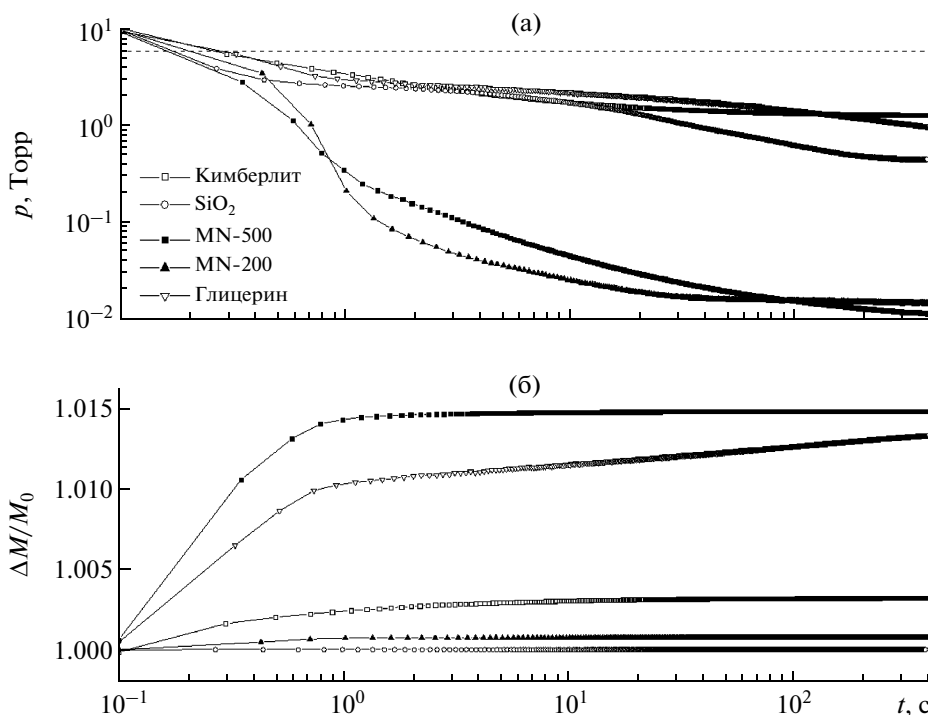
поглощения водяного пара, записывает кривую изменения концентрации и производит ее анализ.

## МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

### Релаксационные кривые

Измерительный процесс стартует с напуска фиксированной дозы водяного пара из кюветы  $MC$  в предварительно откачанную до 0.1 мТорр и термостатируемую в диапазоне температур (280–340) ± 0.1 К кювету  $C_1$  (либо  $C_2$ ) с помещенным в нее исследуемым образцом. Процедура напуска выполняется при помощи электромеханического клапана за время ≤ 0.2 с. Момент пуска служит нулем отсчета времени. С этого момента  $DL$ -спектрометр регистрирует кривую  $n(t)$  спада давления (концентрации молекул  $H_2O$ ) водяного пара в системе камер  $MC$  и  $C_1$ , происходящего в результате адсорбции молекул воды в порах и на поверхности пробы.

Кинетическая релаксационная кривая концентрации  $n(t)$  является основной экспериментальной кривой метода газовой релаксометрии. Ее построение, структура разложения и способ определения коэффициентов диффузии рассмотрены в работах [7, 8]. Обычно переход к равновесию происходит плавно, без резких изломов, с меняющейся на несколько порядков величиной концентрации. Кривая имеет три характерные точки:



**Рис. 2.** Временные зависимости: **а** — давления газа над образцом; **б** — относительного изменения массы образца — в ходе сорбции водяного пара различными веществами: кимберлитом (4 г), гранулированным оксидом кремния (1 кг), полимерными адсорбентами MN-200 (20 г) и MN-500 (1 г), глицерином (1 г) — при комнатной температуре.

начальную концентрацию  $n_1$ , концентрацию  $n_0$  после расширения газа в объем кюветы с образцом (начальный момент процесса адсорбции) и конечную концентрацию  $n_\infty$ , отвечающую адсорбционному равновесию.

Адсорбционный эксперимент дает количество молекул, уходящих в адсорбент в каждый момент времени, или добавленную адсорбцией массу пробы. Приведенное значение изменения массы образца  $\Delta M/M_0$  рассчитывается по формуле

$$\Delta M/M_0 = [(N_0 - n(t)V)m_0 + M_0]/M_0. \quad (1)$$

Здесь  $V = V_1 + V_2$ , где  $V_1$  и  $V_2$  — объемы дозирующей и дозируемой кювет соответственно;  $m_0$  — масса молекулы воды;  $M_0$  — начальная масса пробы.

На рис. 2 приведены релаксационные кривые давления для материалов, различающихся пористостью — от 0.001 до 1200 м<sup>2</sup>/г (рис. 2а), а также соответствующие им изменения массы сорбента, рассчитанные по формуле (1) (рис. 2б). Кривые демонстрируют различие образцов в адсорбционных свойствах, которые зависят от пористости, эффективной поверхности, сорбционной способности и навески. Согласно рис. 2б, наиболее влагоемким является полимерный адсорбент MN-500, а наименее влагоемким — кварцевое стекло  $\text{SiO}_2$ . Водяной пар поглощается эффективно глицерином, но скорость поглощения значительно меньше, чем для других сорбентов.

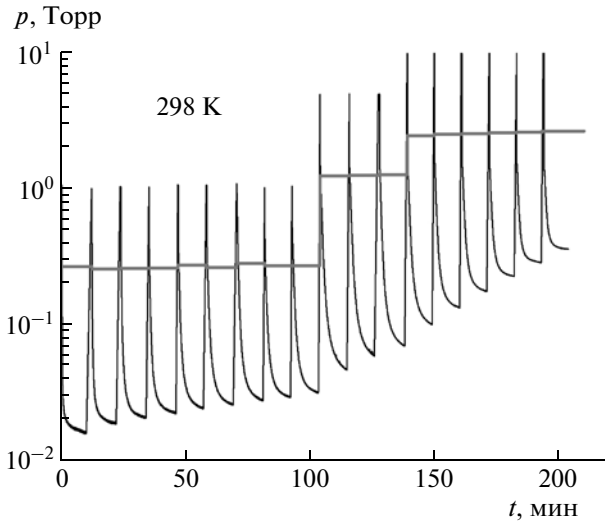
Помимо различных равновесных значений, к которым стремятся зависимости, кривые демонстрируют различие скоростей достижения этого равновесия на разных участках релаксационной кривой. Задержка процесса релаксации в пористых образцах вызвана, очевидно, наличием большой эффективной поверхности внутри гранул, на которую устремляются молекулы воды через геометрическую поверхность гранул сорбента. Наблюдаемый процесс релаксации для пористых образцов, таким образом, обусловлен процессом диффузии внутрь гранул, а для глицерина — внутрь объема.

#### Определение удельной поверхности

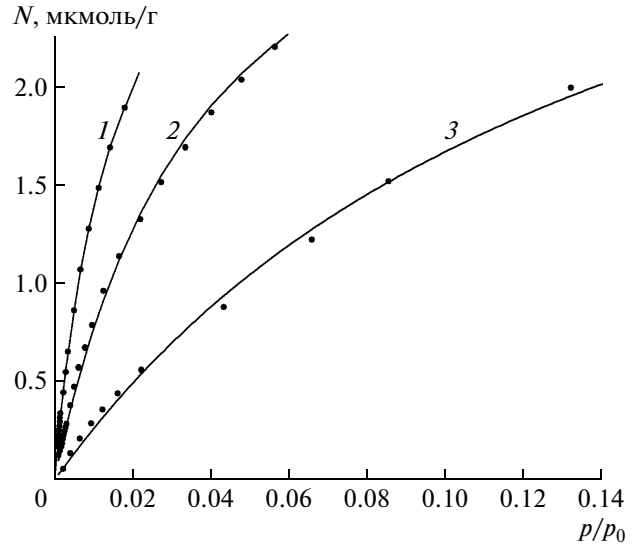
Величина удельной поверхности адсорбента определяется из релаксационных кривых через условие межфазного динамического равновесия (распределение молекул между поверхностью межфазного обмена  $S$  и газовой фазой) в каждый момент времени:

$$ZS = N^a \alpha, \quad (2)$$

где  $N^a$  — мгновенное количество молекул в адсорбенте, распределенное по занятой к данному моменту поверхности  $S$ ;  $\alpha$  — коэффициент десорбции, отнесенный к коэффициенту аккомодации;  $Z = p(2\pi m_0 k T)^{-1/2}$  — плотность потока молекул на



**Рис. 3.** Последовательность релаксационных кривых изменения давления водяного пара над образцом гранулированного оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в процессе интервальной сорбции при температуре  $T = 298$  К. Верхние точки интервалов (узкие пики) определяют начальное давление  $p_1^i$ , квазиравновесные значения в конце каждого интервала – конечное давление  $p_\infty^i$  (см. текст). Горизонтальные штрихи указывают расчетное давление расширения в мертвый объем без учета адсорбции.



**Рис. 4.** Начальные участки “быстрых” изотерм адсорбции водяного пара на стекле  $\text{SiO}_2$  при температуре: 337 (1), 313 (2), 298 К (3). Точки – эксперимент (рис. 3), линии – аппроксимации изотермой Ленгмюра с параметрами, приведенными в таблице.

поверхность из газовой фазы ( $m_0$  – масса одной молекулы).

В приближении экспоненциальной формы функций  $p(t)$  и  $N^a(t)$  для мгновенной площади покрытия  $S(t)$  из (2) имеем

$$S(t) = \left[ \frac{p_0}{(p_0 - p_\infty) \exp(-t/\tau) + p_\infty} - 1 \right] \sqrt{\frac{2\pi m_0 V \alpha}{kT}}, \quad (3)$$

где  $p_0$  и  $p_\infty$  – начальное и конечное (равновесное) давления. Геометрическая поверхность  $S_0$  находится из уравнения разности потоков адсорбции и десорбции и скорости накопления этих молекул в гранулах:

$$ZS_0 - N^a \alpha = dN^a / dt, \quad (4)$$

что в принятом экспоненциальном приближении приводится к виду

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_0 V}} S_0 - (N_0^a - N) \alpha = \\ = -(N_0 - N_\infty) \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $N_0$  и  $N_\infty$  – начальное и конечное количество молекул, ушедших в адсорбент.

#### Изотермы адсорбции

Многократное повторение процедуры адсорбции в релаксационном режиме с установлением

адсорбционного равновесия на каждом шаге позволяет измерить изотерму сорбции водяного пара. Величина адсорбции оценивается не по изменению массы образца, как принято в гравиметрическом методе, а рассчитывается путем сопоставления концентрации молекул  $n$ , оставшихся в газе, и удельного количества молекул  $N^a/M_0$ , моль/г, ушедших в адсорбент. Для  $n$ -го периода сорбции

$$\frac{N_n^a}{M_0} = \sum_{i=1}^n (n_0^i - n_\infty^i) \frac{V}{N_{av}}. \quad (2)$$

Здесь  $N_{av}$  – постоянная Авогадро, а  $n_0^i$  определяется в соответствии с формулой

$$n_0^i = \frac{n_1^i V_1 + n_\infty^{i-1} V_2}{V_1 + V_2}, \quad (3)$$

где  $n_\infty^{i-1}$  – квазиравновесная концентрация, достигнутая на момент окончания предыдущего интервала сорбции.

На рис. 3 приведена последовательность релаксационных кривых водяного пара над поверхностью  $\text{SiO}_2$  в процессе измерения изотермы адсорбции. Количество молекул воды в адсорбенте определялось на каждом из интервалов по формуле (2) и откладывалось по оси ординат в зависимости от соответствующего давления молекул воды в газовой фазе. Результат приведен на рис. 4 в виде начальных участков равновесных изотерм адсорбции водяного пара на  $\text{SiO}_2$  при различных температурах.

Кривые хорошо описываются моделью Ленгмюра. Расчетные коэффициенты модели:  $\alpha$  – ко-

эффицент прилипания,  $\tau_0$  – период колебаний адсорбированных молекул,  $Q$  – энергия адсорбции – приведены в таблице для различных температур. Методы расчета других параметров из равновесных изотерм адсорбции приведены, например, в [9].

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разработан прибор для наблюдения кинетики сорбции водяного пара пористыми материалами. Реализованное в нем спектральное детектирование молекул воды обеспечивает высокую скорость регистрации (10 Гц) и широкий динамический диапазон измеряемых концентраций молекул H<sub>2</sub>O с чувствительностью лучше 0.1 мТорр (10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup> или 0.003 мкг). Селективность измерительного метода по молекулам воды позволяет следить за кинетикой сорбции этих молекул в составе газовых смесей. Возможность работать при низких давлениях позволяет изучать не только пуазейлевские потоки, но и кнудсеновскую (бесстолкновительную) газодинамику.

Представленный метод просто и быстро позволяет получить важнейшие параметры взаимодействия молекул воды с поверхностью и порами адсорбента. Для наблюдения доступны процессы, протекающие в масштабах от долей секунды до нескольких часов. Прибор, работающий в представленных режимах, позволяет изучать взаимодействие молекул воды (водяного пара) с объектами любой природы, находящимися практически в любых термодинамических условиях. Он позволяет получать коэффициенты диффузии молекул воды в пробах, размеры гранул, удельную поверхность, определять изменение скорости поглощения молекул воды для монолитного, пористого или гранулированного образцов и проводить их сравнение. Для исследований годятся образцы адсорбентов, катализаторов, полимеров, смол, горных пород, минералов, конструкционных ма-

Значения адсорбционных параметров для SiO<sub>2</sub>, полученные из изотерм сорбции водяного пара

Параметр	SiO <sub>2</sub>		
	Температура, К	298	313
$b$ , Па <sup>-1</sup>	0.024	0.107	0.0032
$\alpha\tau_0$ , 10 <sup>-13</sup> с	3.7	5.0	5.9
$Q$ , кДж/моль	41 ± 0.5		
$S/S_0$	10		

териалов, пищевой и фармацевтической продукции, косметики, бумаги, картона и пр.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, государственные контракты № 16.740.11.0738 и № 16.740.11.0724.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Ball P.* A Biography of Water. London: Weidenfeld & Nicolson, 1999.
2. *Robinson W.* Water in Biology. Chemistry and Physics. Singapore: World Sci. Pub., 1996.
3. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic press, 1982. P. 283.
4. *Rutherford S.W., Coons J.E.* // Langmuir. 2004. V. 20. P. 8681.
5. *Keller J.U., Robens E.* // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2003. V. 71. P. 37.
6. *Капралов П.О., Артёмов В.Г., Макуренов А.М. и др.* // ПТЭ. 2008. № 6. С. 123.
7. *Артемов В.Г., Капралов П.О., Тихонов В.И., Волков А.А.* // Краткие сообщения по физике. 2009. № 7. С. 36.
8. *Капралов П.О., Артёмов В.Г., Гусев Г.А. и др.* // Известия РАН. Сер. Физ. 2008. Т. 72. № 12. С. 1791.
9. *Condon J.B.* Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory. Amsterdam: Elsevier, 2006.