

## Kromatográfiai elmélet alkalmazása Na-sóoldattal kezelt talajoszlopok kationeloszlásának leírására

FILEP GYÖRGY

*Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet,  
Debrecen*

Áramló sóoldatokkal érintkező talajok kationtartalmában végbemenő változások elméleti értékelésére, a kationok mélység szerinti megoszlásának előrejelzésére leginkább célravezető megközelítésnek az ioncserés kromatográfia elvének alkalmazása látszik. Az oszlopokban lejátszódott ionkicszerélődés törvényszerűségeit azonban elsősorban egynemű szintetikus ioncserélő gyantákra állapították meg, így bonyolult összetételű kicszerelőknél (mint amilyen a talaj is) szükséges, hogy az elméleti összefüggések érvényességét és felhasználási lehetőségeit megvizsgáljuk. A kromatográfia elmélete lehetőséget nyújt egyrészt

*a)* az oszlopból kilépő oldat koncentrációjának becslésére (áttörési görbe)

*b)* az adszorbeálódó anyag — oszlopmélységtől függő — megoszlásának, számítására, adott mennyiségű oldat átáramlása után.

A talajoszlop áttörési görbéinek elméleti leírására BOWER et al. [1], THOMAS [8] a HIESTER és VERMEULEN [5, 10] által továbbfejlesztett elméletet használták. További erre vonatkozó adatokat szolgáltatnak a különböző aniontartalmú Na-sóoldatokkal kezelt Ca-talaj kicszerélhető kation-összetételében bekövetkezett változásokkal, illetve a de Vault-elmélet és a Hiester—Vermeulen-egyenletek alapján számított effluens-koncentrációk összehasonlításával kapcsolatos saját vizsgálataink is [2].

Különböző oldatokkal érintkező homoionos talajoszlopok kicszerélhető kationjainak mélység szerinti eloszlását pedig elsőként RIBLE és DAVIS [6] számították de Vault elméletének felhasználásával, s a kísérleti adatok és elméleti értékek között jó egyezést találtak.

Jelen munkánk célja, hogy az általunk legmegfelelőbbnek tartott kromatográfiai elméletet Na-sóoldatokból *megkötött kationok* mélység szerinti eloszlásának leírására felhasználjuk.

### Vizsgálati rész

Az ismert kromatográfiai elméletek közül [4, 5, 8–12] a talaj kicszerélhető kationjai eloszlásának számítására HIESTER és VERMEULEN [5, 10] egyenleteit találtuk legmegfelelőbbnek. Ezt többek között korszerű elvi szemléletmódja, egyszerű matematikai alkalmazhatósága, illetve kétkationos rendszerek vizsgálatára is kiterjesztett áttekinthető megfogalmazása indokolja. Az elmélet, a talaj meghatározott jellemzőinek ismeretében, lehetővé teszi az oszlop bármelyik rétegében található kicszerélhető és oldható kationok mennyi-

ségének számítását, különböző oldattérfogatok átáramlása után. Az egyenletek érvényességét a talajoszlop kicserélhető kationjainak jellemzésére ez ideig még nem vizsgálták.

Mivel az elmélet másodrendű reverzibilis reakciók kinetikai szemléletén alapszik, megkíséreltük az egyenletek (Na—Ca csere esetére) egyszerűsített alakját, az ugyancsak reakciókinetikai megfontolásokból levezetett Gapon-féle konstanssal [3] kombinálva felhasználni.

A számításhoz szükséges adatok és jelölésük:

$C_0$  = a talajra vitt sóoldat koncentrációja, mgeé/l

$t_{fs}$  = a talaj térfogatsúlya, g/cm<sup>3</sup>

$V$  = a talajra vitt oldatmennyiség, vízoszlop cm

$\alpha$  = a talajoszlop oldattényezője (a teljes oszloptérfogat vízzel telt hányada)

$Q$  = a talaj kation-kicserélő kapacitása, mgeé/g

$X$  = a vizsgált réteg távolsága a felszíntől, cm

$K$  = Gapon-féle kicserélődési állandó

$C_{Na}$  = a talajoldat Na-tartalma, mgeé/ml

$Na_x$  = kicserélhető Na, mgeé/100 g talaj.

Az adott mennyiségű sóoldattal kezelt oszlop kicserélhető Na-tartalmát bármely mélységnél a

$$Na_x = \frac{1}{1-K} \left[ \sqrt{C_0 \cdot K Q t_{fs} \frac{V-X\alpha}{X}} - K Q \right] \quad (1)$$

a talajoldat Na-tartalmát pedig a

$$C_{Na} = \frac{1}{1-K} \left[ C_0 - \sqrt{C_0 \cdot K \cdot Q \cdot t_{fs} \frac{X}{V-X\alpha}} \right] \quad (2)$$

összefüggésből lehet számítani.

A kicserélődési állandót a megfelelő koncentrációjú Na-oldatokkal 25° C-on egyensúlyba hozott Ca-talaj kicserélhető Ca- és Na-ionjainak s ugyanezen kationok oldatban mért koncentrációjának ismeretében a

$$K = \frac{(Na_x) \cdot \sqrt{[Ca]}}{(Ca_x) \cdot [Na]} \quad (3)$$

egyenlet segítségével számítottuk, ahol a szögletes zárójelben levő mennyiségek a kationok oldatban mért koncentrációját mol/l-ben, a kerek zárójeles  $\alpha$  indexű tagok pedig a kicserélhető kationok egyensúlyi koncentrációját jelentik mgeé/100 g-ban.

A modellkísérlet körülményei csaknem azonosak voltak az előző dolgozatunkban közöltekkel [2]. A vizsgálatokhoz kilúgozott csernozjomtalaj művelt rétegének 0,25–2 mm közötti morzsafrakcióit használtuk. A Ca-formára alakított talajból 4,63 cm átmérőjű műanyagcsövekben 16 cm magas talajoszlopokat készítettünk, majd a 0,05 n CaCl<sub>2</sub>-dal vízkapacitásig telített oszlopokra 75, 150, illetve 700 mm csapadéknak megfelelő mennyiségű 0,05 n NaCl oldatokat vittünk. Az átlagos átfolyási sebesség 0,01 ml/cm<sup>2</sup>/perc volt. A kicserélő oldat átfolyása után ammóniumacetátos kivonatokból [7] meghatároztuk a talajoszlopok kicserélhető és oldható Na-tartalmát 5–5 (0–2 cm, 2–5 cm, 5–8 cm, 8–12 cm és 12–16 cm-es) rétegben.

**Eredmények és következtetések**

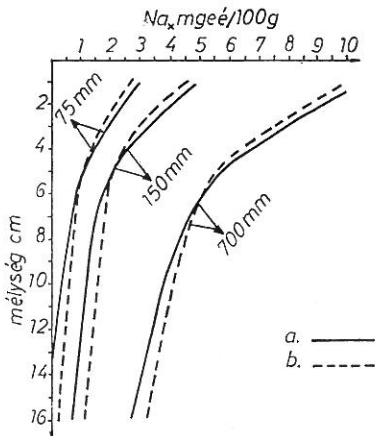
Az egyenletek érvényességét különböző összetételű rendszerek közötti kölcsönhatás leírására, a számított és a mért adatok összehasonlításával vizsgálhatjuk. A kísérletekben használt sóoldatok és a talaj fontosabb jellemzői az 1. táblázatban találhatók.

A 0,05 n NaCl oldatok különböző mennyiségeivel kezelt Ca-talaj kicserélhető Na-tartalmának eloszlását pedig az 1. ábrán tüntettük fel. Az adatokból kitűnik, hogy a Gapon-féle kicserélődési konstanssal egyesített [1] egyenlet alkalmas a vázolt körülmények között lejátszódó kation-kicserélődési folyamat közelítő leírására. Másrészt úgy tűnik, hogy a legnagyobb oldatmennyiség (700 mm) alkalmazásakor (az oszlop telítődéséhez közeli állapotban) az elméleti értékek jobban követik a mért adatokból kapott görbék alakját, mint kisebb térfogatú kicserélő oldatok esetén. A legkisebb mennyiségű (75 mm) sóoldattal kezelt talaj elméleti görbéje azt mutatja, hogy az oszlop alsó néhány cm-es részén a Na adszorpciója még nem indult meg. Ezzel összhangban van a talajoldat elméleti Na-koncentrációja is (2. ábra). Ugyanezen kezelés mért értékei szerint viszont a kicserélődési zóna már elérte az oszlop alját. Ezt bizonyította az effluens emelkedő (5 mgé/ml körüli) Na-tartalma is.

1. táblázat

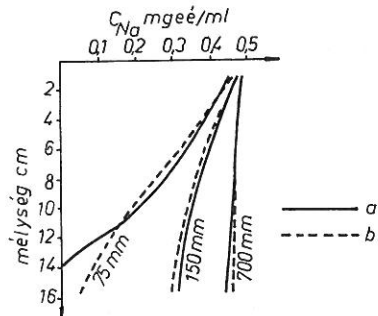
A kísérlethez használt talaj és a sóoldatok jellemzői

(1) Megnevezés	(2) Érték
a) A talajra került sóoldat koncentrációja $C_0$	0,05 mgé/l
b) A talaj térfogatsúlya $t_{fs}$	1,05 g/cm <sup>3</sup>
c) A talajra vitt oldat mennyisége (vízoszlop cm) $V$	7,5 cm 15 cm 70 cm
d) Az oszlop oldat-tényezője $\alpha$	0,46 —
e) Kicserélődési állandó $K$	0,026 —
f) A talaj kationkicserélő kapacitása $Q$	0,193 mgé/g



1. ábra

Különböző térfogatú Na-sóoldattal kezelt Ca-talaj kicserélhető Na-tartalmának mélységbeli eloszlása. a) számított, b) mért értékek



2. ábra

A talajoldat Na-koncentrációjának változása az oszlop mélységével. a) számított, b) mért értékek

A mért és számított adatok között tapasztalt eltérések elsősorban az elmélet egyszerűsítő feltételezéseivel (a csatornahatás, iondiffúzió stb. figyelmen kívül hagyásával) és a kísérleti hibákkal magyarázhatók. Fentiekén kívül módosító tényező lehet az is, hogy az oszlop póruseloslása nem egyenletes, másrészt szerepet játszhat a kation-kicszerélődési konstans és a kationkicszerelő kapacitás értékének változása, illetve eltérése az elmélet által feltételezett állandó értéktől.

A közölt eredmények tehát azt mutatják, hogy meghatározott feltételek mellett az egyenletek alkalmasak a talajban lejátszódó hasonló folyamatok leírására, s az elmélet alkalmazási körének bővítése (különböző talajokon lejátszódó folyamatokra, heteroionos rendszerekre), a későbbiekben lehetővé teszi, hogy egyes folyamatok eredményét előre kiszámítva, azok kedvező vagy kedvezőtlen hatását a jelenleginél pontosabban, megbízhatóbban értékeljük.

### Összefoglalás

THOMAS—HIESTER—VERMEULEN kromatográfiai elméletét alkalmaztuk Ca-talajon átáramló Na-sóoldatokból megkötött nátriumionok mélység szerinti eloszlásának számítására.

Számításainkhoz a reakciókinetikai elvekre alapozott elmélet (Na—Ca csere esetére) egyszerűsített alakját a Gapon-féle konstanssal kombinálva használtuk. Az egyenletek érvényességét a számított és mért adatok összehasonlítása révén vizsgáltuk. A kapott eredmények szerint a használt egyenlet alkalmas a vázolt körülmények között lejátszódó kationkicszerélődési folyamat közelítő leírására. Nagy mennyiségű oldat átáramlásakor az elméleti értékek jobban követik a mért adatokból kapott görbék alakját, mint kisebb térfogatú kicszerelő oldat alkalmazása esetén. Mind az adszorbeált Na-, mind a talajoldat Na-koncentrációjának különböző mélységekre számított értékei, a legkisebb mennyiségű sóoldattal kezelt oszlop alsó harmadában térnek el leginkább a kísérleti értékektől.

A mért és számított adatok között tapasztalt eltéréseket elsősorban az elmélet egyszerűsítő kikötéseivel, illetve a kísérleti hibákkal lehet magyarázni.

### Irodalom

- [1] BOWER, C. A., GARDNER, W. R. & GOERTZEN, J. O.: Dynamics of cation exchange in soil columns. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **21**, 20—24. 1957.
- [2] FILEP, Gy.: Nátrium-kalcium ionkicszerélődés dinamikája talajoszlopokban. *Agrokémia és Talajtan.* **18**, 383—394. 1969.
- [3] GAPON, E. N.: К теорим обменноj адсорпции в поесвах. *Zs. Obs. Him.* 144—152. 1933.
- [4] GLUECKAUF, E.: Theory of chromatography. VI. *J. Chem. Soc.* 3280—3285. 1949.
- [5] HIESTER, N. K. & VERMEULEN, T.: Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns. *Chem. Eng. Prof.* **48**, 505—516. 1952.
- [6] RIBLE, J. M. & DAVIS, L. E.: Ion exchange in soil columns. *Soil Sci.* **79**, 41—47. 1955.
- [7] RICHARDS, L. A.: Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. *Agric. Handbook No 60*. USDA. Washington. 1954.
- [8] THOMAS, H. C.: Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1664—1666. 1944.
- [9] VAULT DE, D.: Theory of chromatography. *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 532—540. 1943.
- [10] VERMEULEN, T. & HIESTER, N. K.: Ion-exchange and adsorption column kinetics with uniform partial presaturation. *J. Chem. Phys.* **22**, 96—101. 1954.

- [11] WALTER, J. E.: Multiple adsorption from solutions. *J. Chem. Phys.* **13**. 229-234. 1945.  
 [12] WILSON, J. N.: A theory of chromatography. *J. Am. Chem. Soc.* **62**. 1583-1591. 1940.

Érkezett: 1971. április 20.

## Application of the Theory of Chromatography for the Study of the Cation Distribution in Soil Columns Treated with Na Salt Solutions

GY. FILEP

National Institute for Agricultural Quality Testing, Debrecen (Hungary)

### Summary

The THOMAS-HIESTER-VERMEULEN's theory of chromatography was applied for the calculation of the vertical distribution of Na ions adsorbed during the filtration of Na salt solutions through Ca-soil columns.

The calculations were made on the basis of reaction kinetic principles (simplified for the case of  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  exchange) combined with the GAPON's constant. The validity of the equations was examined by comparing the calculated and measured values. The results pointed out that the equation used is suitable for an approximate description of the cation exchange processes taking place under the given conditions.

The higher quantities of exchange solutions percolated through the soil column, the closer analogy between the curves drawn on the basis of the theoretical values and those of the measured data. The deviation of computed values of the vertical distribution of adsorbed  $\text{Na}^+$  and Na-concentration in the soil solution from the measured values was the highest in the lower third part of the soil columns treated with the lowest quantities of salt solutions.

The deviations between the computed and measured values may primarily be explained by the simplified assumptions of the theory and by the experimental errors. In addition to this, the practically uneven pore size distribution within the column, the changes in the values of cation exchange constants and cation exchange capacity, as well as their deviations from the assumed theoretical constant values during the experiment, could also be considered as modifying factors.

*Table 1.* Characteristics of the soils and salt solutions used in the experiment. (1) Denomination of the characteristics: a) Concentration of the salt solutions applied to the soil,  $C_0$ . b) Bulk density,  $t_{fs}$ . c) Quantity of the solution used (water column, cm),  $V$ . d) Solution coefficient of the column,  $\alpha$ . e) Exchange constant,  $K$ . f) Cation exchange capacity of the soil,  $Q$ . (2) Values.

*Fig. 1.* Vertical distribution of the exchangeable  $\text{Na}^+$  content in Ca-soils treated with different quantities of Na salt solutions. Values a) calculated and b) measured.

*Fig. 2.* Changes in the Na concentrations of the soil solution with the depth of the soil columns. Values a) calculated and b) measured.

## Emploi de la théorie de chromatographie pour étudier la distribution des cations dans des colonnes de sol traitées avec des solutions de sels de Na

GY. FILEP

Institut National pour la Qualification des Produits Agraires, Debrecen (Hongrie)

### Résumé

La théorie de chromatographie de THOMAS-HIESTER-VERMEULEN a été employée pour calculer la distribution verticale des ions de Na adsorbés pendant la filtration des solutions de sels de Na à travers des colonnes de sol de Ca.

Les calculations ont été faites à base des principes de réaction cinétique (simplifiés pour le cas de l'échange de  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$ ) combinés avec la constante de GAPON. La validité des équations a été examinée en comparant les valeurs calculées et mesurées. Les résultats ont démontré que les équations employées sont aptes à une description approximative des procès d'échange des cations ayant lieu dans les conditions données.

Plus grandes sont les quantités des solutions d'échange percolées à travers les colonnes de sols, plus étroites les analogies entre les courbes tracées à l'aide des valeurs théoriques et celles des valeurs mesurées. C'est dans le tiers inférieur des colonnes de sols traitées avec des plus petites quantités de solutions de sels que la déviation est la plus forte entre les valeurs calculées et mesurées pour la distribution verticale des  $\text{Na}^+$  adsorbés et pour la concentration de Na dans la solution de sol.

Ces déviations peuvent en premier lieu être expliquées par les simplifications de la théorie et aussi par les erreurs expérimentales. De plus, la composition granulométrique au dedans de la colonne, pas uniforme en pratique, les changements dans les valeurs des constantes d'échange des cations et de la capacité d'échange des cations, ainsi que leurs déviations des valeurs théoriques constantes, supposées au cours de l'expérience, peuvent être aussi considérés comme facteurs modifiants.

*Tableau 1.* Caractéristiques des sols et des solutions de sels employés dans l'expérience. (1) Dénomination des caractéristiques: a) Concentration des solutions de sels apportées sur le sol,  $C_0$ . b) Densité apparente,  $t_{is}$ . c) Quantité de la solution employée (colonne d'eau, cm), V. d) Coefficient de solution pour la colonne,  $\alpha$ . e) Constante d'échange, K. f) Capacité d'échange des cations des sols, Q. (2) Valeurs.

*Fig. 1.* Distribution verticale de la teneur en  $\text{Na}^+$  échangeable dans les sols de Ca traités avec des solutions de sels de Na de différentes quantités. Valeurs a) calculées et b) mesurées.

*Fig. 2.* Changements dans les concentrations de Na de la solution de sol suivant la profondeur des colonnes de sol. Valeurs a) calculées et b) mesurées.

### Применение хроматографической теории для описания распределения катионов в почвенных колонках, обработанных растворами натриевых солей

Дь. ФИЛЕП

Государственный Институт по контролю за качеством почв и с. х. продуктов, Дебрецен (Венгрия)

#### Резюме

Использовали хроматографические принципы Thomas-Heister-Vermeuten для расчетов распределения ионов натрия, связанных почвой из растворов натриевых солей, пропускаемых через почву, насыщенную ионами кальция.

Для расчетов применяли упрощенную теорию, основанную на принципах кинетических реакций (в случае обмена натрий-кальций) в комбинации с константой Гапона. Действительность уравнений изучали сравнением вычисленных и измеренных величин. На основе полученных данных можно сказать, что используемое уравнение вполне пригодно для приближенного описания процессов ионного обмена в данных условиях.

В момент прохождения большого количества раствора теоретические величины лучше следуют за кривой измеренных величин, чем при прохождении через колонку небольших объемов солевого раствора.

Как количество ионов обменного натрия, так и концентрация ионов натрия в почвенном растворе, рассчитанные для различных глубин больше всего отличаются от экспериментальных величин в нижней третьей части почвенной колонки, обработанной самыми малыми объемами солевых растворов.

Разницы между измеренными и рассчитанными величинами объясняются, в первую очередь, упрощением теоретического уровня и ошибками опыта. Наряду с этим может оказывать влияние, с одной стороны, неоднородность порозности почвы в колонке, с другой стороны, может играть роль изменение константа ионного обмена и величины емкости поглощения, точнее говоря отклонение в ходе опыта от теоретически постоянной величины, предполагаемой в уравнении.

*Табл. 1.* Характеристика почвы и солевых растворов, используемых в опыте. (1) Название. a) Концентрация солевого раствора, попадающего в почву. b) Объемный вес почвы,  $t_{fs}$ . c) Количество раствора внесенного в почву  $v$  (водяной столб в см). d) Фактор раствора в почвенной колонке,  $\alpha$ . e) Постоянные обмена, K. f) Емкость катионного обмена почвы, Q. (2) Величина.

*Рис. 1.* Распределение по глубине ионов обменного натрия в почве насыщенной ионами кальция, после обработки ее различными объемами солевых растворов натрия. a) рассчитанные, b) измеренные величины.

*Рис. 2.* Изменение с глубиной концентрации ионов обменного натрия в почвенном растворе. a) рассчитанные b) измеренные величины.