

Határfelületi részreakciók elemzése talaj, agyagásvány/elektrolitoldat rendszerekben

M. NAGY NOÉMI

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Izotópkalkalmazási Tanszék, Debrecen

A talaj és az ionoldatok között kialakuló határfelületi egyensúlyt több párhuzamosan lejátszódó folyamat befolyásolhatja. Ezek az ioncsere-egyensúly, az adszorpció, a komplex-egyensúlyok, polikationok képződése, illetve rosszul oldódó oxidok, hidroxidok kicsapódása a felületen. Ezek szerepének, részarányának ismerete azért fontos, mert ezektől függ, hogy a kijuttatott mikroelem milyen hányadát, milyen körülmények között képesek felvenni a növények.

Közleményünkben ezen határfelületi folyamatok megkülönböztetéséről számolunk be néhány konkrét rendszer esetén.

Kísérleti rész

A vizsgált mikroelemek a cink, a mangán és a réz voltak, ezek megkötődését vizsgáltuk istenmezei kalcium-bentoniton, illetve nagy tisztaságú kalcium-montmorilloniton. A használt kalcium-bentonit kationcserélő kapacitását ammónium-acetátos módszerrel határoztuk meg /RICHARDS, 1954/. A cserélhető kationok mennyisége: Ca(II) 50 mmol/100 g, Mg(II) 0,6 mmol/100 g, Na(I) 3,5 mmol/100 g, K(I) 0,3 mmol/100 g. A kalcium-bentonit kicserélhető kalciumionjainak mennyiségét heterogén izotópcserével is meghatároztuk és szintén 50 mmol/100 g-nak találtuk. A kalcium-montmorillonit kicserélhető kalciumionjainak mennyisége heterogén izotópcsere alapján 52 mmol/100 g.

A határfelületi folyamatokat radioizotópos nyomjelzős módszerrel vizsgáltuk. Gamma-sugárzó ^{65}Zn -, ^{54}Mn - és ^{64}Cu -izotópokat alkalmaztunk, ezek aktivitásának mérésével nyomon követhető az adott ionok mennyiségének változása az oldatban és a szilárd fázisban. A cink- ill. mangánionnal végzett kísérletek során béta-sugárzó, ^{45}Ca -izotóppal jelzett Ca-bentonitot, ill. Ca-montmorillonitot állítottunk elő heterogén izotópcserével. Így meg tudtuk mérni azt is, hogy a szilárd fázis felületéről milyen mennyiségű Ca-ion távozik, tehát összehasonlítottuk a belépő, ill. kilépő ionok mennyiségét.

Az agyagásványból adott mennyiséget /m/ főzőpohárba mértünk be, 20,0 cm³ /V/ különböző koncentrációjú perklórsav- ill. Ca(ClO₄)₂-oldatot /c^o_{Ca}/ adtuk hozzá és 1400 min⁻¹ fordulatszámú keverővel 30 percig kevertük. A tapasztalatok szerint ennyi idő elegendő a fázisok közötti egyensúly beállításához. Ezután adtuk a rendszerhez a különböző koncentrációjú jelzett cink-, mangán- ill. réz-oldatokat /c^o_{Zn} ill. c^o_{Mn}/ olyan kis térfogatban /max.

100 μ l/, hogy az a kialakult egyensúlyt ne befolyásolja észrevehető mértékben. A megfelelő kísérleti idő /kinetikai kísérletek szerint 30 perc alatt elérjük az egyensúlyt/ elteltével a fázisokat 0,45 μ m pórusméretű Sartorius membránszűrő segítségével elválasztottuk és mértük a szilárd, valamint a folyadékfázis gamma-aktivitását NaI(II) szcintillációs kristállyal, a folyadék béta-aktivitását folyadékszcintillációs módszerrel, valamint a pH-t.

Az eredmények standard deviációja a gamma-sugárzó izotópokra átlagosan $\pm 3 \%$; a kalciumra $\pm 5 \%$ volt.

Az eredmények értékelése

A kísérleti részben említettük, hogy a kettős nyomjelzés segítségével egyszerre tudtuk mérni a szilárd fázisba belépő ill. az onnan kilépő ionok mennyiségét. Így közvetlenül meg tudtuk állapítani, hogy csak ekvivalens ioncsere játszódik-e le, vagy ezen kívül egyéb folyamat is végbemegy.

Információt kapunk erre nézve akkor is, ha az eredményeket a szokásos Langmuir-reprezentáció szerint értékeljük /BOYD et al., 1947; IMRE, 1933, 1944/:

$$\frac{m}{V} \cdot \frac{y}{x} = \frac{1}{\zeta} (c_e + K) \quad (1/)$$

ahol: m a szilárd fázis tömege, V az oldat térfogata, y és x a kicserélő ion mennyisége az oldatban és a szilárd fázisban, ζ az aktív helyek száma, c_e a cserélő ion egyensúlyi koncentrációja az oldatban, K a kötési energiára jellemző izoterm-paraméter, amely ioncsere esetén valójában nem állandó, függ az egyes ionokra vonatkozó K -értékektől és a koncentrációtól.

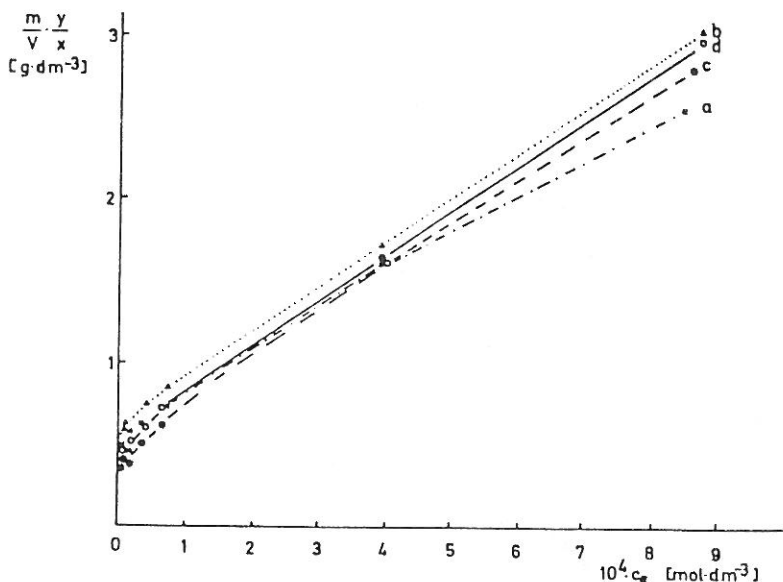
Kétféle eljárás a különböző ionok esetén a következő eredményre vezet.

Cink

Kis cinkkoncentrációknál /ez $m=10.0$ mg kalcium-bentonit esetén kb. $2 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-2} alatti tartományt jelent/ a szilárd fázisba belépő cinkion és az onnan távozó kalciumion mennyisége megegyezik és az oldat egyensúlyi pH-ja sem tér el számottevő mértékben a kiindulási pH-tól, tehát itt valószínűleg tiszta Zn-Ca ioncsere-ről van szó. A cinkkoncentráció növekedésével a megkötött cinkionok mennyisége egyre jobban meghaladja az oldatba kerülő kalciumion mennyiségét. Ez arra utal, hogy az ioncsere-folyamaton kívül a cinkionok más folyamatban is megkötődhetnek a bentonit felületén.

Ez feltételezhető akkor is, ha az eredményeket a szokásos Langmuir-reprezentáció szerint értékeljük ki. Itt első lépésben nem vesszük figyelembe azt, hogy mennyi kalcium lép ki a szilárd fázisból, hanem teljesen a szokásos módon megszerkesztjük a Langmuir-izotermákat /azaz csak a cink megoszlását vesszük figyelembe/. Ilyen izotermákat mutatunk be az 1. ábrán.

Ezekre az izotermákra jellemző, hogy nem mutatnak határozott egyirányú változást a hőmérséklet függvényében. Nehezen bonthatók lineáris szakaszokra. A különböző hőmérsékletre vonatkozó izotermák metszik egymást. Ha az izotermák a hőmérséklet függvényében határozott sorrendben helyezkednének el és nem metszenék egymást, hanem csak folytonos elhajlásuk lenne megfigyelhető, akkor ez önmagában értelmezhető lenne a felületi aktív helyek energetikai inhomogenitásával. A különböző hőmérsékletre vonatkozó izotermák egymáshoz viszonyított helyzete, az izotermák metszése azonban ismét arra utal, hogy ebben a rendszerben a Ca-Zn ioncsere-folyamaton kívül más határfelületi folyamatok is lejátszódhatnak, amelyek befolyásolják az izotermák menetét.



1. ábra

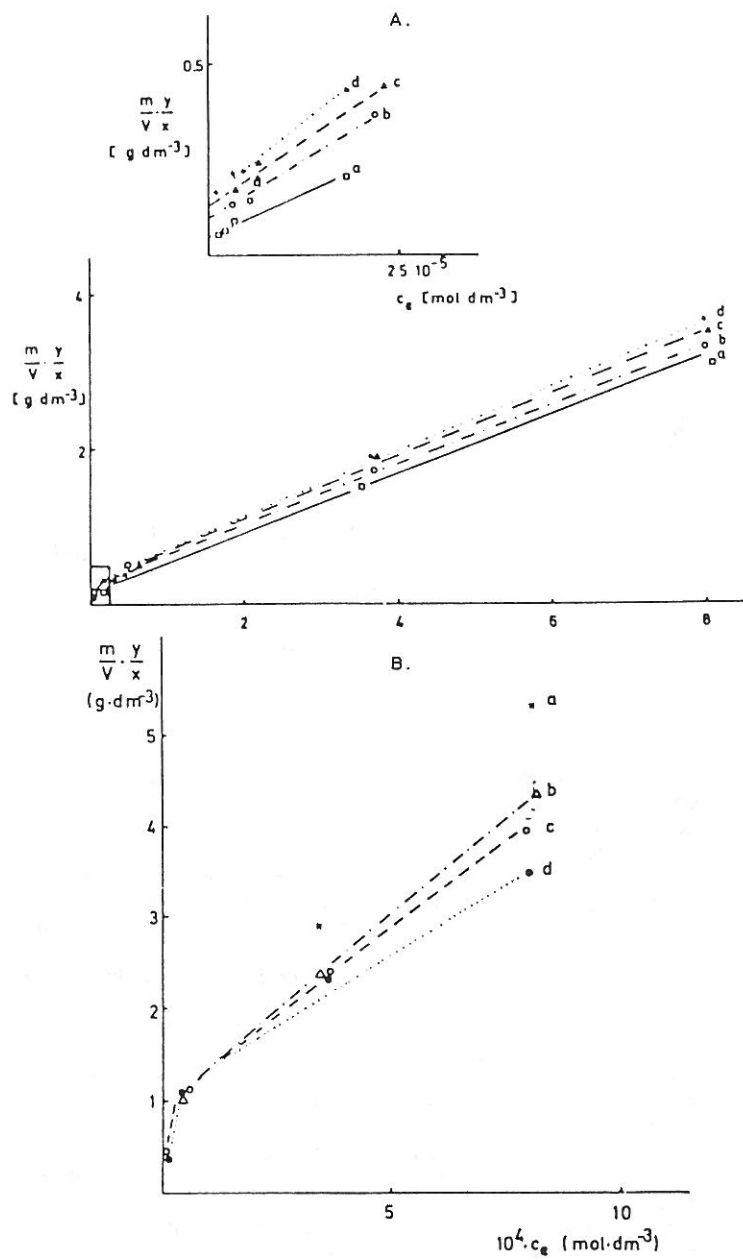
A kalcium-bentonit/cinkion közötti határfelületi reakció eredő izotermái.
 $m = 10,0 \text{ mg}$; $V = 20,0 \text{ cm}^3$; $c_{\text{Ca}}^0 = 0$, $\text{pH} \sim 6$; T : a/ 55; b/ 40; c/ 20; d/ 1 °C

Milyen folyamatok képzelhetők el a Ca-Zn ioncsere-folyamaton kívül? Elképzelhető a felületen lévő hidrogénionok cseréje, a cinkionok egyenértékű formában lejátszódó cseréje, polikationok képződése, a cinkionok kicsapódása a felületen, valamint adszorpciós folyamatok. Az első három a kísérleti körülmények figyelembevételével és irodalmi adatok alapján kizártnak tekinthető. Elképzelhető viszont felületi cink-hidroxid kicsapódása, ill. adszorpció. Annak eldöntésére, hogy mi ez a folyamat, további vizsgálatok szükségesek, vizsgálni kell a cinkiont kísérő anionkoncentráció változását is.

Bármilyen is legyen azonban a folyamat, az ioncserétől megkülönböztethető és meg is kell különböztetni. Kísérleteink során, mint már kitértünk rá, egyidejűleg mértük a megkötődött cink- illetve a kilépett kalciummennyiséget, így a két folyamatot el tudtuk különíteni. Az ioncsere-folyamatban megkötődött cink mennyiségét a kilépett kalcium mennyiségével vettük egyenlőnek és megszerkesztettük az ún. ioncsere-izotermákat. A teljes megkötött cink és a kilépett kalcium közötti különbséget "adszorpciós" úton megkötött cinknek tekintettük /bár ez az elnevezés valószínűleg nem pontos/ és adszorpciós izotermákat szerkesztettünk. Az ioncsere és adszorpciós izotermákat a 2A és 2B ábrán mutatjuk be.

Az ioncsere-izotermák a hőmérséklet függvényében határozott, egyirányú növekedést mutatnak. Nem metszik egymást és két, határozott meredekségű szakaszra bonthatók. Az eredő izotermák szokatlan sajátosságai tehát elmaradtak.

Az adszorpciós izotermák a hőmérséklet függvényében szintén egyirányú, de az ioncsere-izotermákkal ellentétes változást mutatnak. A megkötött cinkmennyiség a hőmérséklet növekedésével csökken. Ez fizikai adszorpciónál törvényszerű és megerősíti a cink megkötési folyamatai ilyen szétválasztásának jogosságát.



2. ábra

A kalcium-bentonit/cinkion reakció ioncsere-izotermái /A/ ill. adszorpciós izotermái /B/. Jelmagyarázat: lásd 1. ábra

Mangán

A mangánionok megkötődését kalcium-montmorilloniton vizsgáltuk pH = 3,8 és 6,6 értéknél. pH = 3,8-nál csak a legnagyobb vizsgált kezdeti mangánkoncentrációnál / $1 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³/ mutatkozik olyan többlet a felvett mangán mennyiségében, amely biztosan nagyobb, mint a kísérleti hiba. pH = 6,6-nál mangánfelesleg figyelhető meg már $5 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ kezdeti Mn-koncentrációnál

1. táblázat
Langmuir-izotermák paraméterei a Ca-montmorillonit/Mn-ion rendszerben

C _{Ca} ^o mol dm ⁻³	C _{eMn} < $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³		C _{eMn} > $1 \cdot 10^{-4}$ mol dm ⁻³	
	$10^5 \times \zeta$ mol g ⁻¹	$10^4 \times K_3$ mol dm ⁻³	$10^4 \times \zeta$ mol g ⁻¹	$10^4 \times K_3$ mol dm ⁻³
	<u>pH = 3,8</u>			
0	8,6	2,3	3,5	12,0
$2,2 \cdot 10^{-5}$	8,8	2,3	2,4	7,6
$5,4 \cdot 10^{-5}$	12,0	2,9	2,5	8,9
$2,2 \cdot 10^{-4}$	6,9	3,1	4,7	25,0
$1,1 \cdot 10^{-3}$	9,6	7,4	5,2	55,0
	<u>pH = 6,6</u>			
0	6,8	0,42	3,3	5,5
$2,2 \cdot 10^{-4}$	4,7	0,40	5,1	15,0
$1,1 \cdot 10^{-3}$	3,2	0,34	7,1	27,0

is. Ez azt mutatja, hogy kismértékű adszorpció is lejátszódik, de annak csak jelenléte mutatható ki, pontos nagysága nem, mivel az elég közel van a kísérleti hibahatárokhoz. Az adszorpció mértéke a magasabb pH-n nagyobb. Ez könnyen értelmezhető azzal, hogy magasabb pH-n a mangán oxidációja és hidroxid-komplexeinek képződése előtérbe kerül, ami megnöveli az adszorpció valószínűségét.

A Langmuir-reprezentáció alapján kapott izoterma-paramétereket az 1. táblázatban foglaljuk össze.

Réz

A réz esetén még csak a belépő ion mennyiségét mértük inaktív kalcium-bentoniton, tehát nem tudunk közvetlen bizonyítékot szerezni arra vonatkozóan, hogy itt is több folyamat játszódik-e le. Elvégeztük azonban a Langmuir-reprezentáció szerinti értékelést. Az aktív helyek számára vonatkozó értékek jó egyezést mutattak a cink tisztán ioncsere-izotermáiból kapott aktív helyek számával, tehát valószínűleg a réz legnagyobb része ioncsere-folyamatban kötődik meg a kalcium-bentonit felületén.

Összefoglalás

A talajok, agyagásványok és az ionoldatok közötti határfelületi reakciók részfolyamatainak elkülönítését kíséreltük meg kettős radioizotópos nyomjelzős módszerrel.

A vizsgált rendszerek a következők voltak: kalcium-bentonit/cinkion; kalcium-montmorillonit/mangánion és kalcium-bentonit/rézion. Cink- és a mangánion esetén a szilárd fázisba belépő, ill. onnan kilépő ionok mennyiségének összehasonlítása és a Langmuir-izotermák jellege azt mutatta, hogy az ioncsere mellett egyéb adszorpciós folyamat is lejátszódik. Réz esetén a Langmuir-reprezentáció alapján kapott eredmények tiszta ioncserére engednek következtetni.

Irodalom

- BOYD, G. E., SCHUBERT, J. and ADAMSON, A. W., 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. J. Am. Chem. Soc. 69. 2818.
- IMRE, L., 1933. Grenzflächengleichgewichte und innere Gleichgewichte in Heterogenen Systemen. Z. Phys. Chem. Abt. A. 164. 343.
- IMRE, L., 1940. Über die Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper. I. Kolloid Z. 91. 32.
- IMRE, L., 1944. Über die Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper. II. Kolloid Z. 106. 38.
- RICHARDS, L. A. /Ed./, 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. Handbook No. 60. U.S. Department of Agriculture, Washington, D. C.

Érkezett: 1991. január 20.