

Környezeti kémia II. laborgyakorlat 2.

Talajalkotó ásványok jellemzése: szemcseméret, fémmegkötő tulajdonság, a pH hatása

A talaj minőségét, fizikai és kémiai tulajdonságait alapvetően meghatározza az alkotórészek aránya, vagyis a szemcseösszetétel. Szemcseösszetétel alapján agyag-, vályog- és homoktalajokat különböztetünk meg. A homok fajlagos felülete kicsi, a homokszemcsék mérete nagy (0,05-2 mm), és a közöttük fellépő kölcsönhatás igen kicsi, nem képeznek aggregátumokat. Ezzel szemben az agyagfrakciónak igen nagy a fajlagos felülete, és számottevő töltéssel rendelkezik. A szemcsék mérete kisebb (<0,002 mm), a kölcsönhatás közöttük erős.

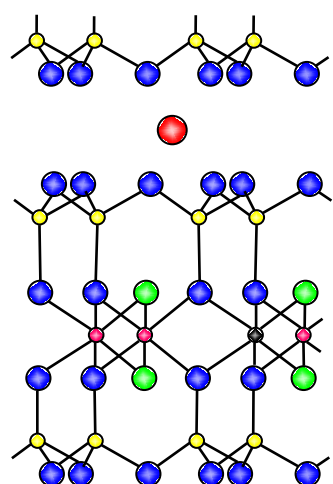
A homoktalajok fő alkotó ásványa a kvarc, mely mind fizikailag, mind kémiailag igen ellenálló kristályos ásvány. A kvarc (SiO_2) elsődleges formában, mint a magmás kőzetek alkotórésze vagy a kőzet mállása után felszabaduló ásványi szemcse fordul elő, de képződhet a szilikátok mállása következtében is, mint másodlagos ásvány. (Stefanovits, 2010.)

A talaj szervesetlen komponenseinek egyik nagy csoportját képezik a szilikátok, melyek különböző szerkezetüknek köszönhetően igen sokféle ásvány és kőzet összetevői. A talajok agyagfrakciójának legnagyobb részét agyagásványok alkotják, melyek a szilikátok átalakulása során keletkező szekunder ásványok.

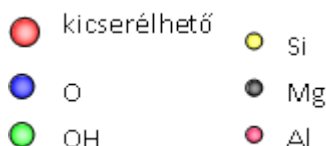
A TOT vagy 2:1 típusú agyagásványok rácsszerkezetében két tetraéderez SiO_4 réteg (T) fog közre egy oktaéderez $\text{AlO}(\text{OH})$ réteget (O). A 2:1 típusú, háromrétegű agyagásványok egyik csoportját a szmektitiek alkotják, melyek legfontosabb képviselője a montmorillonit. A szmektitiek nagy duzzadóképeséggel és kation-kicserélő képességgel jellemezhetők.

A montmorillonit idealizált képlete: $\text{Na}_x[(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, melyben a Na^+ kicserélhető kation (Bohn és társai, 1985). A montmorillonit lelőhelyétől függően a képlet eltérhet az ideálistól. A montmorillonit a tetraéderez és oktaéderez pozíciókban eltérő vegyértékű ionok közötti izomorf helyettesítéseket tartalmaz. A tetraéderez rétegben a négyértékű Si-t helyenként háromértékű Fe vagy Al, az oktaéderez rétegben a háromértékű Al-t helyenként kétértékű Fe és Mg helyettesíti. Mivel kisebb vegyértékű kation lép egy nagyobb vegyértékű helyére, az O^{2-} - és az OH^- -ionok negatív töltése kiegyensúlyozatlan marad. Ennek köszönhetően töltésfelesleg (állandó töltés) keletkezik, a réteg állandó negatív töltéssel rendelkezik. Ezt az állandó negatív rétegtöltést elsősorban hidratált, kicserélhető kationok (főként Ca^{2+} és Na^+) kompenzálják a rétegek közötti térben. A montmorillonit ioncserélő kapacitása 80-120 mmol/100g között változik, egyértékű ionokra vonatkoztatva.

A montmorillonit idealizált szerkezetét az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra: A montmorillonit idealizált szerkezete (Filep, 1988 alapján)



A montmorillonit nagymértékű duzzadásra képes, mely során nagy mennyiségű víz és szerves anyag kerülhet a rétegek közti térbe. A duzzadásnak köszönhetően belső felületek is szabaddá válnak. Ennek következtében a 600-800 m²/g-ot is elérheti az összes fajlagos felület, amelynek 80 %-át a belső felület adja.

Az agyagásványok kedvező adszorpciós- és kationcserélő képességüknek köszönhetően a talajban kiemelkedő szerepet játszanak a fémion-körforgalmat érintő kémiai folyamatokban (Nemecz, 1973). Emellett azonban a talajban lejátszódó fizikai-kémiai változások kisebb vagy nagyobb mértékben visszahatnak a talaj komponenseinek adszorpciós tulajdonságaira is.

A rétegszilikátok rácsának esetleges fragmentációja miatt aluminol- (AlOH) és szilanolcsoportok (SiOH) kerülnek a felületre, így az izomorf helyettesítésekből adódó állandó töltés mellett változó töltésű helyek kialakulnak. Ezek a csoportok pH-tól függően reverzibilis módon protonálódhatnak és deprotonálódhatnak. Magas pH érték esetén a deprotonálódás révén negatív töltés jön létre, és kationok kötődhetnek meg a deprotonálódott felületi csoportokon. Ez a pH-tól függően kialakuló változó töltés a montmorillonit esetében csak kis mértékben (5-10 %) befolyásolja a felületen kialakuló töltések nagyságát, mivel a 2:1 típusú ásványoknál a funkcionális csoportok gyengén savasak és magas pH-n disszociálnak, valamint a síkok felületéhez képest az élek felülete kicsi (Bohn és társai, 1985).

A pH változással a rétegek közti térben, a lapokon lévő ioncsere helyeken kationcsere folyamatok is lejátszódhatnak. A lapokon lévő ioncsere helyekhez kötődő H⁺-ionokra közepesen erős savas disszociáció (pK~2,6) (H-montmorillonit esetében), míg az éleken lévő töltésekre (Al-OH) gyenge savas disszociáció (pK~6,4) a jellemző (Tombác, 1990). Savas közegben a protonált, pozitív töltésű élek és az állandó negatív töltésű lapok között él-lap kölcsönhatás, heterokoaguláció jön létre.

A gyakorlat során elvégzendő 3 feladat:

1. Kvarc és kétféle szemcseméretű Ca-bentonit részecskeméretének meghatározása szedimentációs analízissel.
2. Cu(II)-ion adszorpciójának vizsgálata kvarcon és Ca-bentoniton: az anyagi minőség, a részecskeméret és a pH hatásának vizsgálata. (A talaj minősége/összetétele és savanyodása hogyan befolyásolja az agyagfrakció fémionmegkötő képességét?)

1. Ca-bentonit és kvarc minták részecskeméretének meghatározása

Elméleti bevezető:

A szedimentációs analízis a diszperz rendszerek részecske méretének, és a méretek gyakoriságának (részecskeméret-eloszlás) meghatározását jelenti, ülepedéssel inkoherens rendszerekben. A módszer a szitálásnál kisebb részecskék esetén alkalmazható, ha azok megfelelő sebességgel ülepsznek, azaz nem túl gyorsan (ekkor a mérés pontatlan) vagy nem túl lassan (azaz a Brown-mozgás nem elhanyagolható). Vizes oldatban az közelítőleg $1\ \mu\text{m}$ az alsó határ. A legtöbb méretanalízisnél, így a szedimentációnál is a szilárd minta részecskéinek méretét valamilyen folyadékban elosztatva, diszpergálva tudjuk meghatározni. Figyelembe kell venni, hogy a mérendő minta méreteloszlása függ a kísérleti körülményektől (oldószer, adalékok, koncentráció, hőmérséklet, a diszpergálástól eltelt idő, stb.). Ezért a méreteloszlás meghatározásakor nagyon pontosan meg kell adni a módszert és a körülményeket.



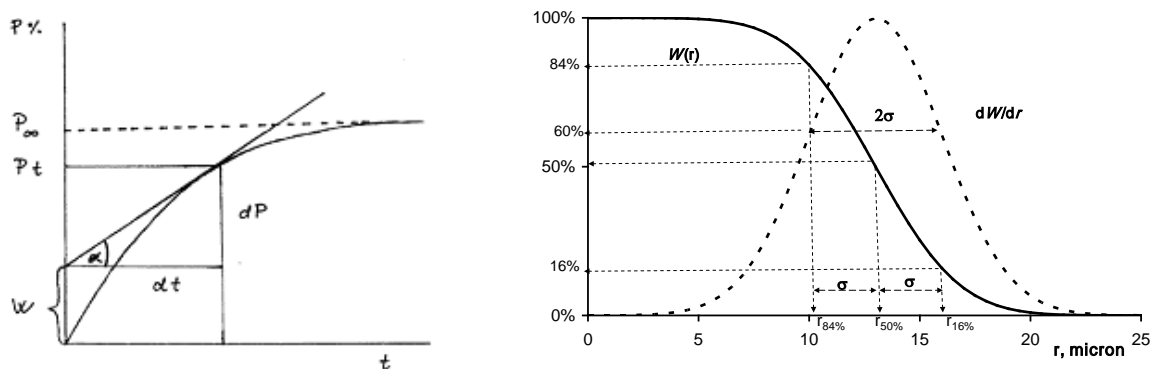
1. ábra: Szedimentációs mérleg

A részecskeméret jellemzésére a szabályos alakú részecskék esetében (gömb, kocka, henger, stb.) a jellemző hossz méreteket adjuk meg. Egyéb esetben az úgynevezett ekvivalens sugarat definiáljuk. A szedimentációnál az *ekvivalens sugár* a részecskével azonos sűrűségű és ülepedési sebességű gömb sugarának felel meg, ezt nevezzük másnéven **Stokes-féle** (r_{Stk}), **sugárnak**. A méreteloszlást pedig az *eloszlási görbék*kel jellemezzük, amely két típusát alkalmazzuk leggyakrabban. A *kumulatív eloszlás görbe* megadja az olyan méretű részecskéknek a százalékos arányát a sugár függvényében, amelyek *nagyobbak*, mint az adott sugár. A *differenciális eloszlás görbe*, (a gyakorlatban egy hisztogram), megmutatja az olyan méretű részecskéknek a százalékos arányát a sugár függvényében, amelyek egy adott $r = r + dr$ méret-intervallumban vannak. Természetesen, ha dr tart nullához, folyamatos függvényt, $F(r)$ eloszlási függvényt kapjuk.

Az ülepedő szuszpenzió méreteloszlását homogén szuszpenzióból kiindulva kumulatív technikával végezzük, azaz mérjük a kiülepedett részecskék mennyiségének növekedését az idő függvényében, amelyet úgy határozhatunk meg, hogy folyamatosan regisztráljuk az ülepitő hengerben lévő mérlegserpenyőre kiülepedett por tömegét. Ha ábrázoljuk a P kiülepedett tömeget az idő függvényében, és adott t időpontokban grafikusán differenciáljuk, akkor a húzott érintő tengelymetszete éppen azoknak részecskéknek a százalékos arányát adja, amelyek ülepedési ideje rövidebb, mint az adott h_0 távolság megtételéhez szükséges idő. Más szavakkal, e részecskék *nagyobbak* (P_n azaz W), mint az adott t időhöz tartozó $r=h_0/t$ méret. Ez a kumulatív eloszlási görbét adja meg, ha a vízszintes tengelyre a sugarat visszük fel. E görbe vízszintes tengelyének adatait, azaz az adott ülepedési időhöz tartozó sugár értéket a következő módon számítjuk. Legyen h_0 a folyadékoszlop magassága a mérleg tányérjától számítva, amit gondosan lemérünk. E magasságnál a tányértól, kisebb távolságra van az összes részecske, azaz egy adott t időpontban a tányérra kiülepedett tömegből számított W % azoknak részecskéknek az arányát adja meg a felszuszpendált porkeverékben, amelyek nagyobbak, mint $v=h_0/t$ sebességük. Az ehhez tartozó r ekvivalens (vagy Stokes-féle) sugár v -t az (1) egyenletbe helyettesítve számolható ki:

$$r_{Stk} = \sqrt{\frac{9}{2} \times \frac{\eta h_0}{(\rho - \rho_0) g t}} \quad (1)$$

A kumulatív eloszlási görbe deriválásával megkapjuk a differenciális eloszlási görbét (1. ábra).



1. ábra. Ülepedési és eloszlási görbék

Kivitelezés:

Szükséges anyagok és eszközök:

szilárd por a diszperzióhoz (kisebb és nagyobb szemcseméretű Ca-bentonit, kvarc)

ioncserélt víz

szedimentációs mérleg
mágneses keverő

Mérési feladatok:

1. Indítsa el a számítógépet, majd a mérőprogramot („Weight measuring system”).

2. Mérje meg az ülepitő hengeren lévő két jel távolságát (h_0) és jegyezze fel (méterben). Töltsön desztillált vizet jelig az ülepitő hengerbe. Merítse bele az ülepitőserpenyőt a hengerbe és a mérleg alá helyezve akassza a serpenyő kampós végét a mérlegről lelógó kapocsba. Amint a mérleg egyensúlyba állt, tárazza a rendszert a mérőprogram „Mérleg nullázása” gombjára kattintva.

3. Mérjen be kb. 4 g szilárd anyagot táramérlegben, és keverje el a vízben. Kb. 20 percig mágneses keverőn kevertetve hagyja a port nedvesedni. A nedvesedési idő leteltével emelje ki a keverőbotot a hengerből a mágneses rúddal.

4. A szuszpenziót a serpenyő alapos le-fel mozgásával homogenizálja el, majd az ülepitő hengert a szedimentációs mérleg alá helyezve gyorsan akassza a serpenyőt a mérlegre, és indítsa el a mérést a mérőprogram „Mérés indítása” gombjára kattintva. A mérőprogramban a gyakorlatvezető által megadott paramétereket alkalmazza. A program méri az időt és az adott időhöz tartozó kiülepedett anyag mennyiségét (Pt), ezeket nem kell a jegyzőkönyvbe kézzel beírni. A primer adatokat a rendszer automatikusan, a mérési dátum és idő figyelembe vételével menti, ezért fájlnevet nem kell megadni és a mérések egymást nem írják felül. Ha a kiülepedett anyag tömege már nem változik, állítsa le a mérést, emelje le a serpenyőt, mossa el az ülepitő hengert. A nagyobb szemcseméretű bentonit és a kvarc esetében kb. fél óra a mérés ideje, a kisebb szemcseméretű bentonitnál érdemes kb. 60-80 percet várni.

5. Ismétlje meg a mérést a másik Ca-bentonit és a kvarc mintával is.

6. A mérőprogram által elmentett adatokat a „C:\meresadatok” könyvtárban találja meg dátum-idő szerint elnevezve. Először indítsa el az „Ülepítés” névvel jelölt számolótáblát, majd nyissa meg a kiértékelendő adatsort. Ez utóbbi egyelőre szöveges formátumban van, amit a „Data/Text to columns” funkcióval numerikus formátumúra kell konvertálni (a mezőhatároló jel tabulátor). A konverzió végeztével a két oszlopos adatsort az „Ülepítés” számolótábla első két oszlopába kell beilleszteni. A számolótábla ekkor automatikusan megfelelő idő-tömeg formába konvertálja az adatsort. Ezután a „Tools/Solver” menüpont segítségével az Excel nem-lineáris illesztést végez és a mért adatsorból ülepedési görbét számol. A felső grafikonon a mért adatsor és a hozzá illesztett ülepedési görbe látható, alatta pedig az ebből számolt integrális és differenciális eloszlásgörbék (utóbbi önkényes

egységekben). A mérés értékelésénél vegye figyelembe, hogy az induláskor homogenizált (elkevert) szuszpenzióban a közeg kezdetben még áramlik, így a gyorsan ülepedő, nagyméretű részecskék méretmeghatározása ezért is bizonytalan.

7. Határozza meg a szuszpenzió átlagos részecskeméretét a differenciális ülepedési görbe maximumértékéből, valamint a szórást (a differenciális ülepedési görbe maximális magasságának 60%-nál mért szélességének félértéke). Ha az eloszlás nem gaussi, külön adja meg a felszálló ágon és a leszálló ágon számolt értékeket. Bár ilyenkor a 2 szórás matematikai értelmezése megváltozik, az egyszerűség kedvéért maradhat ennél a számítási módszernél ilyen esetben is; a jegyzőkönyvben ugyanakkor feltétlenül jelezze, hogy az eloszlás nem gaussi. **Ábrázolja és hasonlítsa össze a kétféle Ca-bentonit és a kvarc ülepedési és részecskeméret-eloszlási görbáját egy-egy ábrán.** A grafikonokat nyomtassa ki és csatolja a jegyzőkönyvhöz.

2. Réz(II)-ionok adszorpciójának vizsgálata Ca-bentoniton és kvarcon

Elméleti bevezető:

Az adszorpció egy vagy több komponens feldúsulását (pozitív adszorpció, vagy röviden adszorpció) vagy elszegényedését (negatív adszorpció) jelenti egy határfelületen. Azt az anyagot, amely legalább az egyik közegben jelen van és adszorbeálódni képes *adszorptívum*nak hívjuk, míg a határfelületen az adszorbens rétegben már megkötött adszorbeált anyagot *adszorbeátum*nak nevezzük. Ha az adszorpció szilárd folyadék határfelületen történik, akkor az adszorbeáló szilárd anyagot *adszorbens*nek nevezzük. Oldatok esetében akkor beszélünk adszorpcióról, ha valamelyik komponens koncentrációjában különbség van a határfelületi adszorpciós réteg és a közeg között, és ez mérhető változást okoz pl. az oldatkoncentrációban. Folyadékelegy-adszorpciónál valamely komponens felhalmozódását (pozitív adszorpció) általában egy másik komponens elszegényedése kíséri, ez a negatív adszorpció és nem tévesztendő össze a deszorpcióval. Ha egy vagy több ion, vagy ionsoport adszorpcióját valamely más ion ekvivalens mennyiségű deszorpciója kíséri, ioncseréről beszélünk. A szilárd-folyadék határfelületen adszorpciós rétegnek nevezzük az oldatfázis-, és a felületi rétegnek az adszorbens felőli tartományát. Pórusos adszorbensek esetében a külső felület mellett megkülönböztetünk a pórusoknak megfelelő ún. belső felületet is. Mivel a pórusok hozzáférhetősége függhet az adszorptívum-molekulák méretétől, a belső felület nagysága (kapacitása) a mérettel változhat: ez az ún. molekulaszita-hatás. Monomolekuláris adszorpció esetében minden adszorbeált molekula közvetlenül érintkezik az adszorbens felületi rétegével. Több molekularétegű adszorpciónál az adszorpciós rétegben csak az első réteg érintkezik a felülettel. A *felületi borítottságot* ($\theta = a / a_m$) mind a mono-, mind a polimolekulás adszorpció esetében úgy definiáljuk, mint az *a* adszorbeált anyagmennyiség és az *a_m* monoréteg kapacitás arányát.

Az oldatadszorpció a gyakorlatban fontos, ilyen pl. a hidrofil vagy liofil anyagok adszorpciója vizes vagy szerves közegű diszperziók stabilizálásakor vagy oldott anyagok szelektív szétválasztásakor (kromatográfia).

Az oldatból való adszorpciós viselkedés gyakran megjósolható a komponensek poláris/apoláris természete alapján: „hasonló a hasonlót szereti”. Az oldatadszorpció kísérleti vizsgálata egyszerű, mivel az oldatban koncentráció-változással jár, ami mérhető:

$$a = \frac{V}{m}(c_0 - c)$$

ahol a a látszólagos fajlagos adszorbeált mennyiség (mol/g), V az oldat térfogata (dm^3), c_0 és c a kezdeti és az egyensúlyi koncentráció az oldott anyagra (mol/dm^3) és m az adszorbens tömege (g).

Nagyon sok esetben az adszorpció leírható a Langmuir-féle izotermával. Ennek feltételei a következők: homogén felület, azaz minden adszorpció hely azonos erősségű és egymástól független, az adszorbeált molekulák helyhez kötöttek, a borítottság monomolekuláris, valamint dinamikus egyensúly áll fenn az adszorpció és a deszorpció között.

$$a = \frac{a_m c}{1/b + c}$$

ahol c és b az oldott anyag egyensúlyi koncentrációja, illetve izoterma állandója. A monoréteg kapacitása az izoterma linearizált formáiból meghatározható

$$\frac{c}{a} = \frac{c}{a_m} + \frac{1}{b a_m}$$

Kivitelezés:

Szükséges anyagok és eszközök:

adszorbens (kisebb és nagyobb szemcseméretű Ca-bentonit, kvarc), bemérőedény, spatula

ioncserélt víz, 1M CuSO_4 -oldat, 100 ml-es mérőlombikok, 10 ml-es osztott pipetta

25 ml-es hasas pipetta, 24 db jódszám lombik

2M H_2SO_4 oldat, automata pipetta

4db fecskendő, 24 db szűrőfeltét, küvetta

Mérési feladatok:

1. Oldatkészítés: Készítsen $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ koncentrációjú CuSO_4 -oldatból mérőlombikban 100 ml térfogatú 0,01, 0,02, 0,05, 0,08 és $0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ koncentrációjú CuSO_4 -oldatokat.

2. Mérjen a jódszámlombikokba (24 db) analitikai mérlegen 6-szor 1,00 g nagyobb, 12-szor 1g kisebb szemcseméretű Ca-bentonitot, és 6-szor 1 g kvarcot. A jódszámlombikokba bemért 1 g szilárd anyagra pontosan 25,0-25,0 ml-t mérjen pipettával desztillált vízből és az elkészített oldatokból.

Tehát a következő 4 mintasorozatot készítse el:

1. 6x1g nagyobb bentonit + 25-25 ml oldat (deszt.víz, + 5 féle koncentráció)

2. 6x1g kisebb bentonit + 25-25 ml oldat

3. 6x1g kisebb bentonit + 25-25 ml oldat + **50 µl 2M H₂SO₄ oldat**

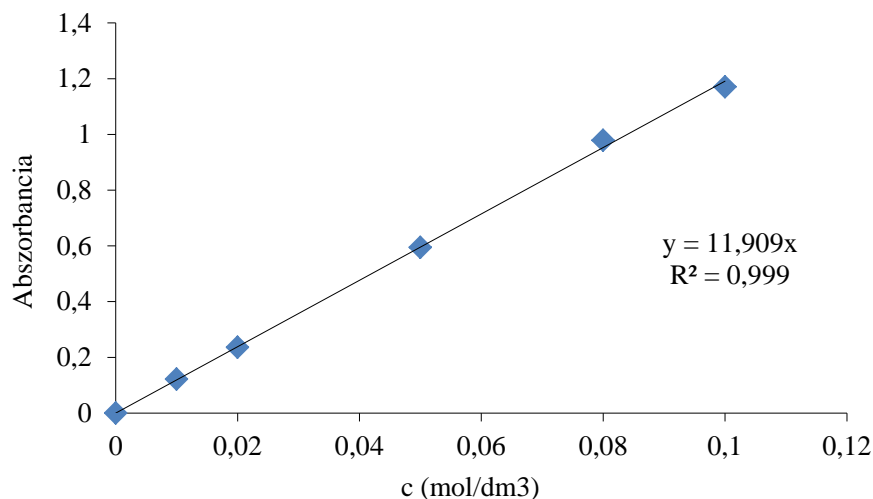
4. 6x1g kvarc + 25-25 ml oldat

1,5 órán keresztül rázatjuk a mintákat, ami idő alatt beáll az adszorpciós egyensúly, megtörténik a Cu²⁺-ionok megkötődése az agyagásványon. Desztillált vízről és a réz-szulfát-oldatokról fotometriás spektrumot veszünk fel és 800 nm hullámhossznál leolvassuk az oldat fényelnyelését (abszorbanciát) kalibráció készítéséhez. A rázatást követően a leülepedett minták felülúszójából szívjon fel a fecskendőbe és a szűrőfeltéten keresztül engedje az oldatot a küvettába. Az oldatokról felvett fotometriás spektrumokon 800 nm hullámhossznál leolvassuk az oldat fényelnyelését.

Vegyük fel a kalibrációs egyenest az egyensúlyi koncentráció meghatározásához.

c_0 (mol/dm ³)	0	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	5×10^{-2}	$8,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$
A	0					

A kalibrációs egyenes meghatározásához ábrázoljuk az előbbi mért $A = f(c)$ adatokat. Az adszorpció lejátszódása után mért abszorbancia értékekből keressük vissza az egyensúlyi koncentrációkat, ahogyan az alábbi példa mutatja:



1. ábra. Az egyensúlyi koncentráció meghatározása kalibrációs egyenes alapján.

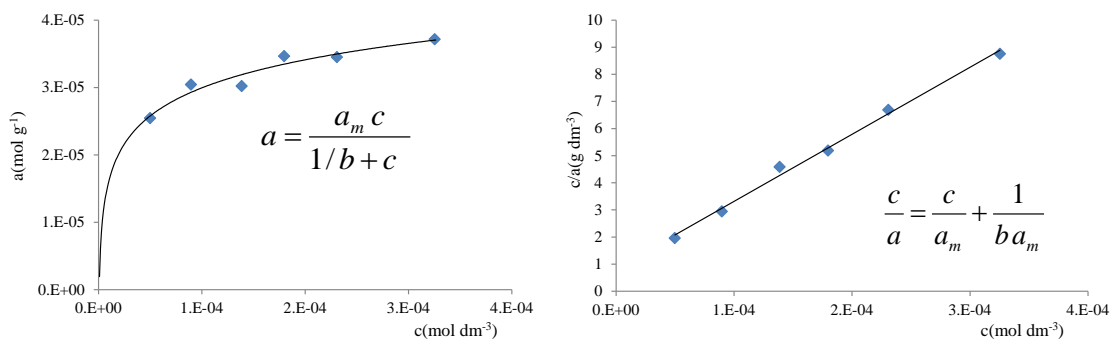
Számítsuk ki az a látszólagos fajlagos adszorbeált mennyiség értékét (mol/g):

$$a = V(c_0 - c) / m$$

ahol V az oldat térfogata (0,025 dm³), c_0 a kezdeti- és c az adszorpció utáni egyensúlyi oldatkoncentráció (mol/dm³), m az adszorbens tömege (g).

	m (g)	c_o (mol/dm ³)	$A_{\text{adszorpció után}}$	c (mol/dm ³)	a (mol/g)	c/a (g/dm ³)
1		0				
2		$1,0 \times 10^{-2}$				
3		$2,0 \times 10^{-2}$				
4		$5,0 \times 10^{-2}$				
5		$8,0 \times 10^{-2}$				
6		$1,0 \times 10^{-1}$				

Ábrázoljuk az $a=f(c)$ függvényt és a kapott telítési jellegű görbén nézzük meg, mely pontok térnek el nagyobb mértékben. Ábrázoljuk a $c/a = f(c)$ függvényt, majd számoljuk ki az a_m értékét az egyenes meredekségéből (meredekség= $1/a_m$).



2. ábra. Langmuir izoterma két ábrázolása.

Hasonlítsa össze a bentonit és a kvarc fémion-megkötő tulajdonságát, és értelmezze a bentonit felületén megkötődött Cu²⁺-ionok mennyiségét a 3 különböző mintasorozat esetében! Hogyan befolyásolja a fémion megkötődését az adszorbens anyagi minősége, a részecskeméret és a pH?