

Széles körben használható adszorpciós csereizoterma

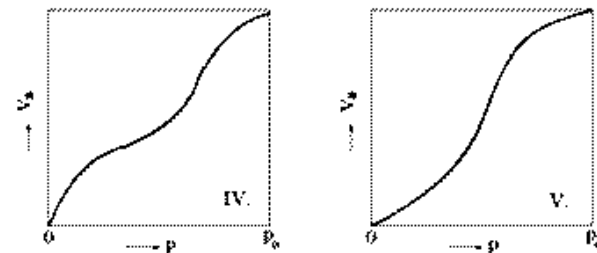
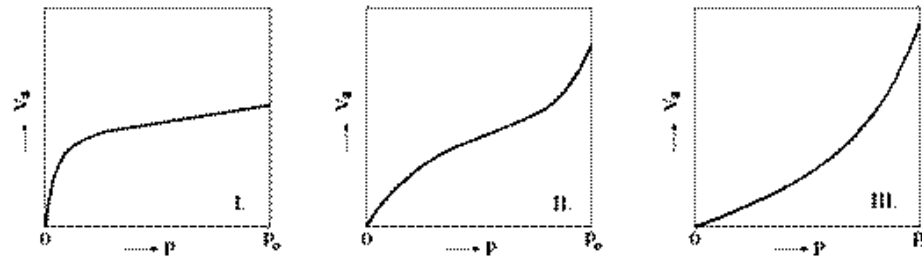
Czinkota I.*, Rétháti G.*, Tolner L.*, Dálnoki B.*, Sebők A.*

**: Szent István Egyetem, Környezettudományi Intézet*

Előzmények

- Leggyakrabban használt adszorpciós izotermák:
- Langmuir izoterma – általában jó a nagy koncentrációknál
- Freundlich izoterma – általában jó a kis koncentrációknál
-

- Csak az I.-típus!
- Nincs ioncsere



Kiindulás

- Gapon egyenlet:
(kationra)

$$n \cdot Y^{\frac{1}{n}+} + S = Q + m \cdot X^{\frac{1}{m}+}$$

A: a teljes adszorpciós felület

[X]: Az deszorptívum egyensúlyi oldat koncentrációja;

[Y], c: Az adszorptívum egyensúlyi oldat koncentrációja;

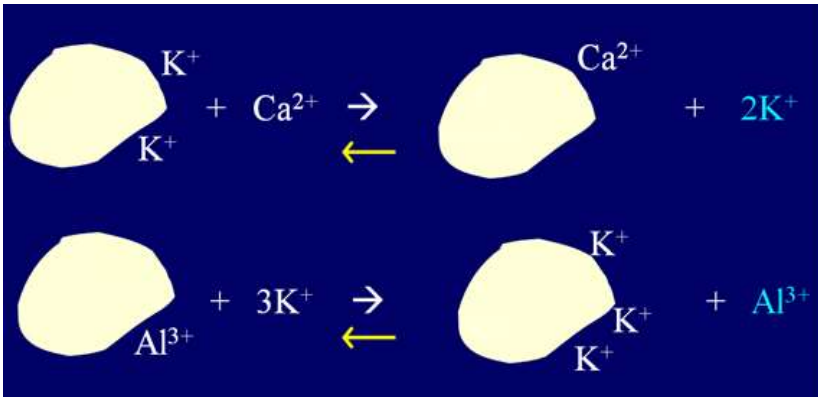
S: Az X-szel betöltött felületi koncentráció;

Q: Az Y-nal betöltött felületi koncentráció;

n és m az egységnyi adszorpciós helyen levő adszorptívum száma

1/n és 1/m: töltés, illetve elfoglalt adszorpciós hely

Számolás, levezetés - analóg Langmuirral



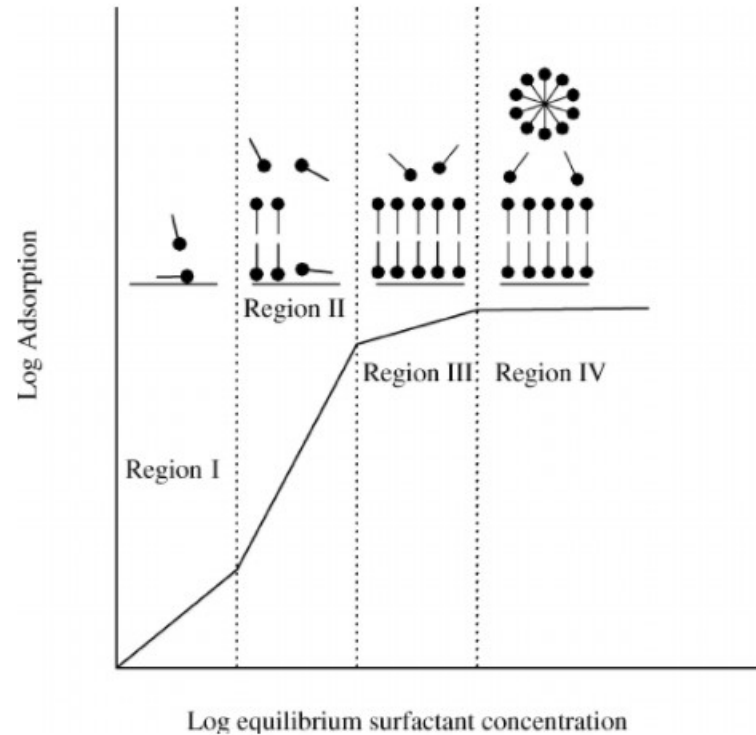
$$K' = \frac{Q \cdot [X]^m}{[Y]^n \cdot S}$$

$\text{Al}^{3+} - m=1/3$
 $\text{Ca}^{2+} - m=1/2$
 $\text{K}^+ - m=1$

$$K' = \frac{Q \cdot [X]^m}{[Y]^n \cdot (A - Q)}$$

$$A = Q + S$$

$$S = A - Q$$



$m = 2 \quad 7 \quad 12 \quad 22$

Eredmények 1 – a megoldás és egyszerűsített alakja

Általános megoldás,
ha ismerjük mindkét koncentrációt

$$Q = \frac{A \cdot K' \cdot c^n}{[X]^m + K' \cdot c^n}$$

Ha a deszorbeált anyag
koncentrációja állandó

Helyettesítés

$$K = \frac{K'}{[X]^m} \quad Q = \frac{A \cdot K \cdot [X]^m \cdot c^n}{[X]^m + K \cdot [X]^m \cdot c^n}$$

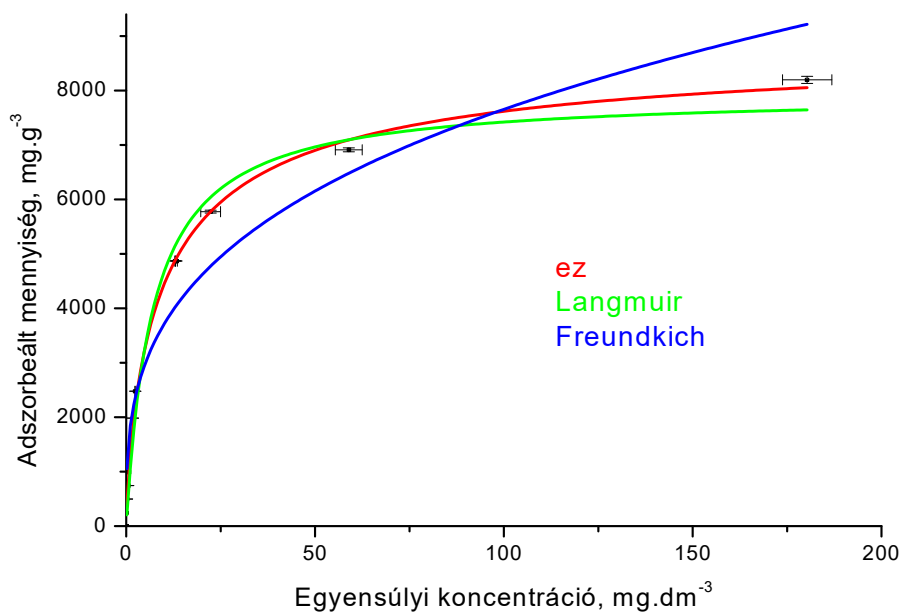
Egyszerűsítve

$$Q = \frac{A \cdot K \cdot c^n}{1 + K \cdot c^n}$$

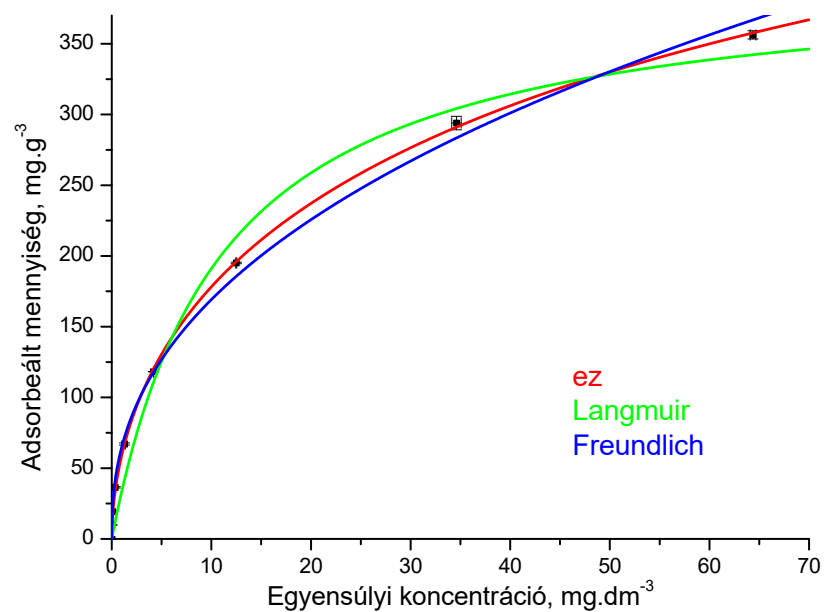
Mikor közel állandó a deszorptívum koncentrációja talajoknál - példák

- eredetileg üres a felület nincs elhanyagolás (ld. Langmuir izoterma),
- oldószer pl. víz van megkötve a felületen, *melynek koncentráció változása a deszorpció révén elhanyagolható*
- hidrogén-, hidroxid ionok deszorbeálódása, pufferelt rendszerben, *a deszorbeátum koncentrációját a pufferrendszer határozza meg nem a deszorpció*
- hidrogén-, hidroxid ionokkal hidrolitikus egyensúlyban levő ionok deszorbeálódása (pl. Al^{3+} , Fe^{3+} , HCO_3^- , ammónium stb...), *a deszorbeátum koncentrációját a komplex és pufferrendszer határozza meg nem a deszorpció*
- nagy koncentrációban levő ionok deszorbeálódása, ahol elhanyagolható a változás, (pl. nátrium, klorid, szulfát szikes talajoknál), *a kis mennyiségű deszorbeátum koncentráció változtató hatása a nagy eredeti koncentrációhoz képest elhanyagolható*
- csapadékképződési egyensúly által közel állandó koncentráción tartott ionok deszorbeálódása (pl. foszfát ionok, kalcium ionok), *a deszorbeátum koncentrációját az oldhatósági szorzat határozza meg nem a deszorpció*
- komplex egyensúly által közel állandó koncentráción tartott ionok deszorbeálódása (pl. sok fémion humuszos közegben), *a deszorbeátum koncentrációját a komplex egyensúlyok határozzák meg nem a deszorpció*
- gázoldási reakció által közel állandó koncentráción tartott ionok deszorbeálódása, (karbonát-hidrokarbonát-szénsav rendszer, illetve ezzel meghatározott kalcium ionok). *a deszorbeátum koncentrációját a gázoldhatósági és csapadékoldhatósági egyensúlyok határozzák meg nem a deszorpció*

Alkalmazás mérési eredményekre-1



- Réz talajon
- Rétháti Gabriella mérése



- Foszfor talajon
- Tolner László mérése

Eredmények 2 – megoldás többrétegű adszorpcióra

Általános megoldás,
ha ismerjük mindkét koncentrációt

$$Q = \sum_i \frac{A_i \cdot K_i \cdot c^{n_i}}{1 + K_i \cdot c^{n_i}}$$

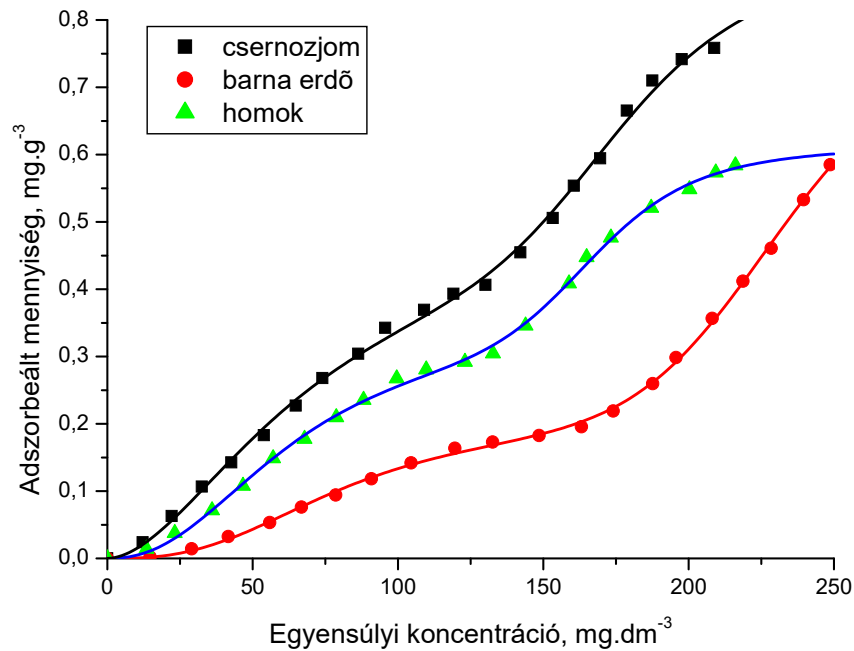
Az n paraméter az asszociátumok átlagos mérete

K paraméter az adott deszorbeátum koncentrációhoz tartozó csere állandó

A paraméter az adott asszociátum megkötésére alkalmas felület

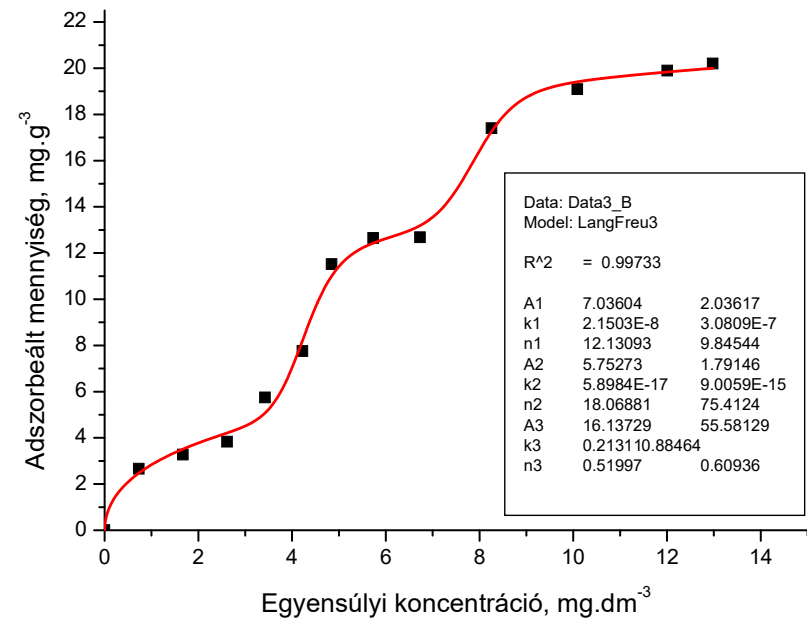
propisochlor	A1 mg.kg ⁻¹	k1 dm ³ .mg ⁻¹	n1	A2 mg.kg ⁻¹	K2 dm ³ .mg ⁻¹	n2	R ²
forest	0.20658	5.22E-6	2.77	0.58376	1.65E-22	9.21	0.9994
sand	0.34636	7E-5	2.30	0.27459	1.81E-22	9.77	0.9989
chernozem	0.50614	4.6E-4	1.80	0.41857	6.64E-18	7.65	0.9983

Alkalmazás mérési eredményekre-2



- Propisochlor talajon

Földényi Rita mérése



- Imidacloprid talajon

Konda Livia mérése

Határesetek

A Langmuir izoterma származtatása:

Amennyiben a megkötődés eredetileg üres felületen játszódik le, a deszorbeált ionok koncentrációja nulla ($[X]=0$). Ebben az esetben a megkötött anyag kötésszámát akár egynek vehetjük, és a maximális kötőhelyek számát módosíthatjuk a kötésszámmal, így n értékére egyet kaphatunk. Így ha $n=1$ akkor, megkapjuk a klasszikus Langmuir izotermát.

$$Q = \frac{A \cdot K \cdot c}{1 + K \cdot c}$$

A Freundlich izoterma származtatása:

$K \cdot c^n = Q/S$ tulajdonképpen az adszorptívum és a deszorptívum által betöltött kötőhelyek aránya. Ha ez az arány 1-nél sokkal kisebb, azaz a rendelkezésre álló kötőhelyeknek csak nagyon kis hányada van adszorptívummal lekötve (vagyis A -hoz képest Q értéke elhanyagolható), megkapjuk a klasszikus Freundlich izotermát

Nem véletlen, hogy a Freundlich modell általában az izoterma kezdeti szakaszában ad jó illeszkedést

$$Q = A \cdot K \cdot c^n$$

Összefoglalás

- Egy olyan általánosságban használható izoterma egyenletet mutattunk be, mely elméletileg megfelelő módon írja le az ioncsere folyamatokat akár egynél több töltésű ionoknál is, ezek kívül szerves asszociátumok többlépcsős megkötődését is.
- Az izoterma alkalmazásával lehetőségünk nyílik becsülni az asszociátumok méretét, illetve az ionok töltését.
- A modell használatával kiküszöbölhetjük a Freundlich izoterma nagy, illetve a Langmuir izoterma kis egyensúlyi koncentrációknál észlelhető hibáját.
- A levezetéseknel sehol nem használtuk ki a töltés előjelét illetve meglétét, ezért kationra és anionra, sőt töltés nélküli, adott számú kémiai kötés esetében is egyaránt érvényes.
- A bemutatott izoterma hibája, hogy általános esetben nem linearizálható, azonban a manapság már hozzáférhető nemlineáris függvényillesztő programokkal az illesztés könnyen megvalósítható.

Köszönöm a figyelmet

