Doktori (Ph.D.) értekezés

Huminsavak és magnetit nanorészecskék kölcsönhatása: a talajoktól a mágneses folyadékokig

Nyergesné Illés Erzsébet

Témavezető: Dr. Tombácz Etelka
egyetemi docens, MTA doktora

Készült a Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékén
2005.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés **3**

2. Irodalmi áttekintés **5**

2.1. Szilárd/folyadék határfelület vizes rendszerekben **5**

2.2. Elektromos kettősréteg **8**

2.3. Részecske-részecske kölcsönhatások kolloid diszperziókban **10**

2.4. Talajok **12**

2.5. Humuszanyagok **13**

2.6. Magnetit **20**

2.7. Szerves anionok és humuszanyagok adszorpciója **22**

2.8. Mágneses tulajdonságok, a magnetit gyakorlati felhasználása **24**

3. Kísérleti anyagok és módszerek **26**

3.1. Anyagok **26**

3.1.1. Huminsav- és humát-oldat készítése **26**

3.1.2. Magnetit előállítása **26**

3.2. Módszerek **28**

3.2.1. Potenciometriás sav-bázis titrálások **28**

3.2.2. Potenciometriás titrálások ionszelektív elektróddal **29**

3.2.2.1. Rézion-szelektív elektródos mérések **29**

3.2.2.2.Tenzidion-szelektív elektródos mérések **30**

3.2.3. Magnetit nanorészecskék jellemzése **32**

3.2.4. A részecskék töltésállapotának jellemzése **33**

3.2.5. A nanorészecskék méretének jellemzése **35**

3.2.6. Tömény rendszerekben kialakuló szerkezet vizsgálata **36**

3.2.7. Adszorpciós vizsgálatok **37**

3.2.8. Molekulatömeg-eloszlás vizsgálata (HPLC-SEC) **39**

3.2.9. UV-látható spektroszkópia **41**

3.2.10. Fluoreszcencia spektroszkópia **41**

4. Kísérleti eredmények és értékelésük **42**

4.1. Huminsavak **42**

4.1.1. Potenciometriás sav-bázis titrálások **42**

4.1.1.1. Huminsavak pH-függő disszociációja **42**

4.1.1.2. Huminsavak kölcsönhatása fémionokkal **46**

4.1.2. Potenciometriás titrálások ionszelektív elektróddal **53**

4.1.2.1. Huminsavak kölcsönhatása Cu^{2+}-ionokkkal **53**

4.1.2.2. Huminsavak kölcsönhatása tenzidionokkkal **57**

4.2. Magnetit **61**
4.2.1. Magnetit nanorészecskék jellemzése **61**
4.2.2. A felületi töltésállapot potenciometriás vizsgálata **62**
4.2.3. A részecskék töltésállapotának vizsgálata elektroforézissel **65**
4.2.4. Kolloidstabilitás, részecskeaggregáció híg vizes rendszerekben **66**
4.2.5. Kolloidstabilitás, részecsketérháló-kialakulás tömény vizes rendszerekben **69**
4.3. Magnetit-huminsav kölcsönhatás **71**
4.3.1. Adszorpciós kísérletek **71**
4.3.2. Huminsavak frakcionálódása kémiai minőség és méret szerint **79**
4.3.2.1. Adszorptív frakcionálódás vizsgálata I.: folyadékkromatográfia (HPLC-SEC) **79**
4.3.2.2. Adszorptív frakcionálódás vizsgálata II.: UV-látható spektroszkópia **83**
4.3.2.3. Adszorptív frakcionálódás vizsgálata III.: fluoreszcencia spektroszkópia **86**
4.3.3. Magnetit adszorptív oldódásának vizsgálata **87**
4.4. A humátadszorpció hatása - felületmódosítás **91**
4.4.1. A magnetit nanorészecskék töltésállapota huminsav jelenlétében **91**
4.4.2. A magnetit részecskék aggregációja huminsav jelenlétében **93**
4.5. Mágneses tulajdonságok: új típusú vizes mágneses folyadékok **98**

5. Összefoglalás **101**

6. Summary **106**

Irodalomjegyzék **111**

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉS

A humuszanyagok növényi és állati maradványok fizikai-kémiai és mikrobiológai degradációja során képződő főként savas jellegű, kémiailag igen változatos szerves anyagok keveréke, melyek megtalálhatóak a talajban, a felszíni és a talajvizekben illetve a levegőben is [1-5]. Ezeket az anyagokat (fenolok, humin- és fulvosavak) sokféle funkcióval rendelkező aromás komponensek és alifás egységek építik fel, továbbá nagyszámú főként savas (pl. karboxil- , fenolos hidroxil-) csoportot tartalmaznak, amelyek disszociációja eredményezi a makromolekula szénvázához rögzített negatív töltés kialakulását.

Számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, például növelik a talajok termőképességét [6], és napjainkban a humátok fémkomplexeinek humán alkalmazása is ismeretes. Hasznosságuk mellett sokszor komoly problémákat okoznak, ugyanis a természetbe kikerülő számos szerves illetve fém szennyezővel (pl. réz a permetező szerekből, a stroncium rádioaktív izotópja az dúsítokból, az atomerőmű balesetből) is kölcsönhatásba lépnek és szolubilizáció, illetve komplexképződés révén növelik azok oldhatóságát [7], így jelentősen befolyásolják ezek transzportját a környezetben. A természetes vizes rendszerekben nagy mennyiségben megtalálható humuszanyagok sok gondot okoznak a víztisztítás folyamatában is. Az alumínium- illetve vas-sókkal elvégzett koagulációs-flokkulációs műveletek során képesek a fémionokhoz kötődni, és ezáltal csökkentik a tisztítás hatékonyságát. Továbbá a klóros fertőtlenítő eljárás folyamán különböző szerves halogénszármazékok és trihalometánok (THM) képződnek, melyek mutagén, esetenként karcinogén hatással rendelkeznek. Ezen melléktermékek eltávolítása jelenleg még nem megoldott, a szerves anyag oxidálására gyakran használt ozonizáció sem hatékony humuszanyagok esetén, tekintettel az oxidációval szembeni nagy rezisztenciájukra (emiatt elterjedt a refractory materials elnevezés is) [8,9].

A talajokban a szerves anyag mellett számos szervetlen (agyagásvány és fém-oxid) részecske is található [1,10-13]. A vas a litoszféra harmadik leggyakoribb eleme, a környezetben igen változatos (hematit, goethit, magnetit, maghemit, stb.) formában fordul elő [14,15]. A talajalkotók szervetlen csoportjában fontos vas-oxidok közé tartozik a magnetit is, amely mágneses tulajdonságainak köszönhetően fontos szerepet kapott az orvostudományban (pl. diagnosztika), a gyógyászatban (pl. hipertermia), az elektronikában és az iparban (pl. mágneses folyadékok) is. Biológiai célú felhasználását főként különféle biokomponensek (oligonukleotidok, sejtek, stb.) mágneses szeparációja és különböző biokémiai termékek

(festékek illetve hatóanyagok) az emberi szervezetben mágneses tér segítségével való célbajuttatását (drug-delivery) jelenti, továbbá MRI kontrasztanyagként és váltakozó mágneses térrel előidézett hipertermiás hatóanyagként való alkalmazása is ismeretes [14-16]. A mágneses folyadékok kisméretű (néhány nm-nyi) mágneses tulajdonságú nanorészecskéket tartalmaznak. Az előállítás során felületükön különféle anyagokból (felületaktív anyagok, szilika, különféle szintetikus illetve természetes polimerek) álló védőréteget hoznak létre, amely stabilizáló hatással rendelkezik és védelmet nyújt az esetleges biológiai roncsolódás ellen is [14,15,17,18]. Az utóbbi évtizedekben a ferrogélek (a külső mágneses térre érzékeny mágneses részecskéket tartalmazó hidrogélek) lehetséges technológiai és gyógyászati felhasználása is számos kutatás témájául szolgált [19].

A talajokban az ásványi részecskék nem egyedi formában fordulnak elő, hanem az ott lévő szerves anyaggal szoros egységben találhatók. A természetes, illetve oldott szerves anyagok (natural/dissolved organic matter, NOM illetve DOM) és a talajalkotó ásványi részecskék (agyagásványok, fém-oxidok) közötti kölcsönhatás a környezeti folyamatokban meghatározó szerepet játszik [1,10-12]. A makromolekulás jellegű humin- és fulvosavak adszorpciója az ásványi részecskék polianionos szerves borításához vezet, amely döntően befolyásolja azok felületi töltéstulajdonságait és így aggregációs viselkedésüket is [12].

Munkám során a természetes folyamatok alaposabb megismerésére törekedtem, különös tekintettel a magnetit és a huminsavak kölcsönhatásának feltérképezésére. A kísérleti tapasztalataim alapján pedig tanulmányoztam egy újfajta, vizes közegű, humáttal stabilizált mágneses folyadék létrehozásának lehetőségét is. Kísérleti munkám során tehát vizsgáltam:

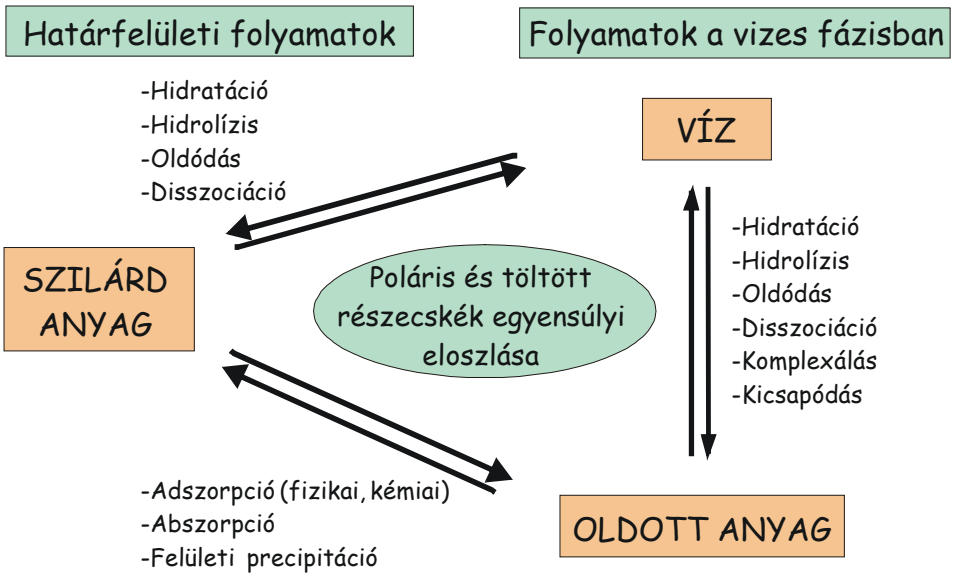
- a különféle (barnaszén illetve tőzeg) eredetű huminsavak pH-függő disszociációjának jellemzőit,
- a kétféle huminsav és különböző fémionok (Cu^{2+}, Fe^{2+}) közötti komplexképződési folyamatokat,
- a huminsavak természetes mintákban való analízisének lehetőséges módját (rézionnal való komplex-, illetve tenzidionnal történő ionpár-képződési reakciók alapján),
- a magnetit pH-függő felületi töltéstulajdonságait és aggregációs viselkedését híg vizes és tömény rendszerekben,
- a huminsavak pH- és ionerősségfüggő adszorpcióját magnetit nanorészecskéken,
- a szerves anyag megkötődése során bekövetkező adszorptív frakcionálódást,
- az adszorbeálódott huminsav felületmódosító hatását vas-oxid részecskéken,
- a magnetit-huminsav kölcsönhatásról megszerzett ismeretek gyakorlati felhasználásának lehetőségeit (víztisztítás és mágneses folyadékok).

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Szilárd/folyadék határfelület vizes rendszerekben

Szilárd anyag és folyadék érintkezésekor S/L (szilárd/folyadék) határfelület alakul ki, amely biztosítja a két fázis közötti átmenetet. Az S/L határfelület a szilárd anyag, az oldott spéciesek és az oldószer között lejátszódó különböző egyensúlyi folyamatok eredményeként alakul ki: szolvatáció (hidratáció), szolvolízis (hidrolízis), a funkciós csoportok reakciói, adszorpció (fizikai és/vagy kémiai), abszorpció, komplexképződési reakciók, sőt szélsőséges esetekben felületi kicsapódás is bekövetkezhet [20].

Vizes rendszerekre a következő egyensúlyok írhatók fel:



2.1. ábra Az S/L határfelület és a homogén fázis lehetséges egyensúlyai vizes közegben [20]

Az irodalmi források szerint a vízben diszpergált szilárd részecskék felületi töltése különböző folyamatok eredményeként alakulhat ki. A IUPAC ajánlásban például négyféle mechanizmust különböztetnek meg [21]:

1) a potenciál-meghatározó ionok adszorpciója (pl.: Ag^+-ion az AgI felületen),

2) más típusú felületi ionok adszorpciója (pl.: H^+ oxidokon),

3) kovalens kötésű felületi csoportok disszociációja (pl.: ioncserélő gyanták),

4) izomorf szubsztitúciók a kristályrácsban (pl.: zeolitok).

A vízben való diszpergálódást követően a szilárd részecskék felületén a töltések alapvetően két módon létezhetnek [22]. Ennek alapján beszélhetünk a szilárd fázisban rögzített állandó (permanens), illetve a vizes fázis összetételétől függő, változó töltésekről.

Az állandó töltés kialakulása agyagásványok, zeolitok esetén gyakori, amely a kristályrácsban bekövetkező izomorf, de nem sztöchiometrikus ion-helyettesítések eredménye. Ennek során például a rétegszilikát-szerkezetek oktaéderes illetve tetraéderes rétegében lévő központi Al^{3+}, illetve Si^{4+} ionokat kisebb vegyértékű kationok (pl.: Mg^{2+} illetve Al^{3+}) helyettesítik. A rácsban található O^{2-} és OH^- ionok negatív töltésfeleslege megmarad, amely az agyagásvány bázislapjain állandó negatív töltést okoz. Az így kialakuló töltéshelyek száma nem függ a közeg kémhatásától és az ionerősségtől.

Vizes rendszerekben a változó töltések elsődleges forrása a szilárd anyag felületén található aktív-helyek, illetve a funkciós csoportok (hidroxil-, karboxil-, fenolos hidroxil- és aminocsoportok) protonálódási (ill. deprotonálódási) reakcióiból származó töltések [23]. Ezen felületi reakciók a következő egyenletekkel írhatók le, ahol S a felület (surface) jelölése:

$$\underline{S}\text{-}OH_2^+ \xrightarrow{+H^+} \underline{S}\text{-}OH \xrightarrow{-H^+} \underline{S}\text{-}O^-$$

Amfoter felületek

$pH < pH_{PZC}$ $\quad$ $pH \sim pH_{PZC}$ $\quad$ $pH > pH_{PZC}$

Ilyen típusú változó töltések kialakulására van lehetőség a rétegszilikátok (pl.: montmorillonit) élein, az oxidok és hidratált oxidok (pl.: hematit, magnetit), valamint a szerves anyagok (pl.: huminsav) esetén is. A szilárd anyag minőségén túl a képződő töltés minőségét (előjelét) és nagyságát a potenciál-meghatározó ionok oldatbeli aktivitása határozza meg. Mivel hidratált oxid-típusú felületek esetén a H^+ és a OH^- a potenciál-meghatározó ion, ezért a felületi töltést ezek oldatbeli aktivitása, a pH határozza meg [23,24].

Minden oxidra jellemző sajátság a nulla töltésállapot helye, vagy másnéven a PZC (point of zero charge). Ennél a pH-értéknél a felület nettó töltése zérus (a pozitív és negatív töltések éppen egyenlő számban vannak jelen a felületen) [23,25]. Az amfoter karakterű felületek jellemzéséhez igen fontos adat a PZC értéke, ugyanis ez az oxidok anyagi minőségtől függő egyedi tulajdonsága. Indifferens elektrolit jelenlétében elvégzett potenciometriás titrálással a nulla töltéspont, elektrokinetikai kísérletekkel pedig az izoelektromos pont (IEP) pH-ja meghatározása történhet. Indifferens elektrolitok oldataiban diszpergált oxidok esetén a PZC és az IEP értékei megegyeznek. Kolloidstabilitási vizsgálatokkal a nulla töltés állapot pH tartománya valószínűsíthető.

A felületen felhalmozódó H^+ és OH^- ionok Gibbs többletének (a felületi többletkoncentráció, mol/m^2) különbségével (Γ_{H^+} - Γ_{OH^-}, másnéven nettó felületi többlet) definiáljuk a felületi töltéssűrűséget (**σ_0,** mértékegysége: C/m^2), a képletben szereplő **F** a Faraday-állandó (9,6485*10^5 C). A nulla nettó felületi töltésnek megfelelő pH esetén (PZC) $\sigma_0 = 0$.

$$\boldsymbol{\sigma_0 = F * (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})}$$

A felületi potenciál a felületnek az érintkező folyadék tömbfázishoz viszonyított potenciálja (a felülettől végtelen távolságban, az egyensúlyi tömbfázisban a potenciál zérus). Hidratált oxid-típusú felületek esetén a változó töltést hordozó részecskék felületi potenciálját a felületi töltéshez hasonlóan a H^+ és OH^- ionok (potenciál-meghatározó ionok) oldatbeli aktivitása, azaz a pH határozza meg. Vizes közegben, adott pH-n a felületi potenciál nagysága és előjele jellemző a vizsgált fém-oxidra. A Ψ_0 értéke a PZC-nél nulla, ennél alacsonyabb pH-kon pozitív, nagyobbaknál pedig negatív.

A felületi töltés előjele megegyezik a felületi potenciáléval, ám nagyságát jelentősen befolyásolja a nemspecifikusan adszorbeálódó ún. indifferens elektrolitok jelenléte. Az indifferens elektrolit ellenionjai ugyanis az elektrosztatikus vonzás következtében felhalmozódnak a töltött felülethez közeli rétegben és ezáltal a már létrejött felületi töltést leárnyékolják. Ennek eredményeként a potenciál-meghatározó ionok nagyobb mennyiségben vehetnek részt a felületi töltés kialakításában. A Nernst-egyenlet értelmében a potenciál (**Ψ_0**) nagysága és előjele csak a potenciál-meghatározó ionok egyensúlyi oldatfázisbeli aktivitásától függ (ahol **R** az egyetemes gázállandó (8,314 J*K^{-1}*mol^{-1}), **T** a hőmérséklet (K):

$$\boldsymbol{\Psi_0 = K_{ion} + RT/F * \ln [ion]}$$

Ezeknél a felületeknél lehetséges egy anyagi minőségre jellemző refrenciaállapot definiálása, amikor létezik a felülettel egyensúlyban lévő potenciál-meghatározó ionoknak egy olyan aktivitása, amelynél a $\Psi_0 = 0$. A fenti egyenletet átrendezve a következő összefüggéshez juthatunk:

$$\boldsymbol{K_{ion} = -RT/F * \ln [ion]_{\Psi 0 = 0}}$$

Mivel oxidok esetén a potenciál-meghatározó ionok a H^+ és a OH^- ionok, ezért mind a felületi potenciál, mind a nulla töltésállapothoz rendelt referenciapont is az oxóniumion (ill.

H^+) aktivitásától, azaz a közeg kémhatásától függ. A képletben előforduló $\mathbf{pH_{\Psi 0=0}}$ a nulla töltésállapot pH-ja, az elterjedt rövidítéssel a PZC.

$$\Psi_0 = RT/F * \ln [H^+]/[H^+]_{\Psi 0=0}$$

$$\Psi_0 = 2{,}303*(RT/F)\ (pH_{\Psi 0=0} - pH)$$

A felületi töltés mennyiségének és előjelének jellemzésére alkalmas a potenciometriás titrálás. A módszer alapját a potenciál-meghatározó ionok felületi többletkoncentrációjának meghatározása képezi, mely a szilárd anyaggal egyensúlyban lévő elektrolitoldatban a H^+ és OH^--ionok anyagmérlegének meghatározásán keresztül történik.

2.2. Elektromos kettősréteg

Mint az előző fejezetben részletesen tárgyaltam, a szilárd anyag diszpergálódása során számos egyensúlyi folyamat eredményeként alakul ki a kolloid diszperz rendszer. Ez három fő részre tagolható: szilárd anyag, a határréteg (amely a hőmozgás következtében diffúz) és a folyadékfázis, amely az esetek nagy részében víz.

A szilárd anyag felületén a funkciós csoportok disszociációjának és a már említett sokféle egyensúlyi folyamat eredményeként jönnek létre a töltéshordozó felületi aktív helyek. A felületen rögzített töltések sokasága a felületi potenciál kialakulásához vezet, lokális elektrosztatikus teret hoz létre. A felület töltését a felületközeli rétegben található ellen-ionok semlegesítik. Az elektroneutralitás értelmében a felületen felhalmozódott töltés kiegyenlítése véges távolságon belül megtörténik. A kettősréteg külső, diffúz részében az ellen-ionoknak nagyobb, míg a ko-ionoknak kisebb a koncentrációjuk, mint az egyensúlyi tömbfázisban, a felülettel ellentétes, ill. megegyező töltésük miatt. A határfelület diffúz rétegében bekövetkező potenciálváltozás exponenciális, melyet az alábbi egyenlet ír le:

$$\Psi = \Psi_0 * e^{-\kappa x}$$

Ψ_0 a felületi-, Ψ az adott helyen mérhető potenciál, x a felülettől mért távolság, κ a kettősréteg fiktív vastagságának reciproka, az egyéb paraméterek mellett az ionerősségtől függő állandó. Az ionerősség (illetve az elektrolitkoncentráció) növekedésével a κ állandó

értéke növekszik, ennek eredményeként kisebb távolságon belül kompenzálódnak a felületi töltések. Az elektrolitkoncentráció csökkenése éppen az ellenkező hatást váltja ki, a diffúz réteg vastagsága növekszik. Jól adszorbeálódó, három- vagy többértékű ionok esetében előfordulhat, hogy az ellenionok nemcsak kiegyenlítik a felület töltését, hanem túlsúlyba is kerülnek (áttöltés) [26-29].

A felületközeli tér leírására számos elmélet született, melyek a tisztán elektrosztatikus hatásokat veszik figyelembe. Ezek közül az egyik legegyszerűbb a Helmholtz-féle síkkondenzátor-modell lineáris potenciáleséssel. Az egyik legismertebb a Gouy-Chapmann, diffúz kettősréteg modell a fentebb bemutatott exponenciális potenciáleséssel, amely jó leírást csak a felülettől távoli rétegekre ad. Továbbfejlesztett változata Stern nevéhez fűződik, amely figyelembe veszi az adszorpciót, a felületi réteg szerkezetét is. Napjainkban széles körben elfogadott közelítés a Stern-Graham-modell, amely a határfelületen hármasréteget (két lineáris és egy exponenciális potenciáleséssel) tételez fel (IHP: belső Helmholtz-réteg, OHP: külső Helmholtz-réteg és a diffúz-réteg).

A fentebb említett elektrosztatikai közelítéseket a felületi komplexálási modellek (SCMs: Surface Complexation Models) megalkotásához is felhasználták [10,23,30]. Ezekben a felületi töltés kialakulásához vezető kémiai reakciókat és az ellenionok felületi felhalmozódásának egyensúlyait kombinálták az elektrosztatikus modellekkel.

A felületi töltés kialakulásához vezető kémiai reakciók:

$$\mathbf{S\text{-}OH + H^+ \Leftrightarrow S\text{-}OH_2^+} \qquad \mathbf{K^t=[S\text{-}\ OH_2^+]/[S\text{-}OH][H^+]_S}$$

$$\mathbf{S\text{-}OH \Leftrightarrow S\text{-}O^- + H^+} \qquad \mathbf{K^t=[S\text{-}O^-][H^+]_S/[S\text{-}OH]}$$

$$\mathbf{[H^+]_S = [H^+]\ \exp(-e\Psi_0/kT)}$$

Az ellenionok felületi felhalmozódásának egyensúlyai:

$$\mathbf{aS\text{-}OH + pM^{m+} \Leftrightarrow (S\text{-}O)_aM_p^{\delta} + aH^+} \qquad \mathbf{K^t=[(S\text{-}O)_aM_p^{\delta}][H^+]_S^a/[S\text{-}OH]^a[M^{m+}]_S^p}$$

$$\mathbf{aS\text{-}OH + qA^{n-} + bH^+ \Leftrightarrow (S\text{-}O)_aH_bA_q^{\delta} + aH^+} \qquad \mathbf{K^t=[(S\text{-}O)_aH_bA_q^{\delta}][H^+]_S^{a-b}/[S\text{-}OH]^a[A^{n-}]_S^q}$$

$$\mathbf{[X^z]_\beta = [X^z]\ \exp(-ez\Psi_\beta/kT)}$$

A fenti egyenletekben szereplő **M** egy **m** vegyértékű fémiont (kationt), **A** pedig egy **n** töltésű aniont jelöl. Adott ion felületi koncentrációjának (**[X^z]**) meghatározása pedig az elemi töltés (**e**), az ion töltése (**z**), a felületi és a β-sík határán lévő potenciál (**Ψ_0** és **Ψ_β**) segítségével történik. Napjainkban a különböző felületi komplexálási modellek közül a konstans

kapacitás, a diffúzréteg, valamint a hármasréteg modelleket és ezek továbbfejlesztett változatait használják legelterjedtebben.

2.3. Részecske-részecske kölcsönhatások kolloid diszperziókban

A természetes rendszereket a bennük található részecskék mérete alapján három nagy csoportra lehet felosztani: homogén (<~1nm), kolloid (~1 és ~500 nm) és heterogén (>~500 nm) típusúakra. Ezek a méretbeli határok ténylegesen nem élesek, a valóságban folyamatos az átmenet az egyes csoportok között. A kolloid diszperziók nagy fajlagos felületük miatt termodinamikailag instabilisak, szemben a stabil állapotban létező homogén illetve a heterogén rendszerekkel. Az adott megfigyelési idő alatti létezésük oka a kinetikai állandóság, ami azt jelenti, hogy önként nem képződnek, de hosszabb-rövidebb ideig képesek megőrizni kolloid állapotukat [26-29].

A részecskék között vonzó és taszító kölcsönhatások működnek, ezek eredőjét vizsgálja a DLVO-elmélet (Gyerjagin, Landau, Verwey és Overbeek kezdőbetűiből) [31]. A képletben szereplő $\mathbf{V_A}$ a vonzó kölcsönhatásokból származó tagot jelenti, amely a van der Waals erőket /Keesom-féle (dipól-dipól), Debye-féle (dipól-indukált dipól) és London-féle (indukált dipólusok közötti vonzás)/ foglalja magában. Az alábbi összefüggésben szereplő másik tag ($\mathbf{V_R}$) pedig a taszító kölcsönhatásokat tartalmazza, amely azonos minőségű részecskék elektromos kettősrétegeinek átlapolódásából adódik. Az így kialakuló taszító hatást jelentősen befolyásolja a részecskék aktuális töltésállapota, geometriája és a jelenlévő elektrolit mennyisége illetve minősége. Az eredő potenciál ($\mathbf{V_T}$) a két hatás összegeként adódik: $\mathbf{V_T = V_A + V_R}$.

Az aggregáció a diszperz rendszer részecskéinek egymással történő nagyobb halmazokká való tömörülését jelenti, ennek következtében a rendszer állapota megváltozik. A leggyakrabban előforduló aggregáció, a koaguláció lehet diszkontinuus (a gyakorlatban ezt nevezik koagulációnak), vagy kontinuus (folytonos). Az utóbbi spontán folyamat minden olyan kolloid rendszerben végbemegy, amely különböző méretű részecskékből áll (polidiszperz), mivel a szilárd anyagok oldhatósága a részecskeméret csökkenésével növekszik. A diszkontinuus koaguláció a részecskék ütközése révén jön létre, előidézheti a hőmozgás (perikinetikus), vagy az egyirányban ható (ortokinetikus) külső erő (nehézségi, centrifugális, elektromos stb.), amelynek hatására a polidiszperz rendszer részecskéi összetapadhatnak. Koagulátor (pl.: elektrolit) hatására megváltozik a részecskék körüli

elektromos kettősréteg szerkezete, így közel kerülhetnek egymáshoz és összetapadhatnak. A diszperz rendszerek a részecskék összetapadásának gátlásával stabilizálhatók (pl.: elektrosztatikus taszítás, sztérikus védőréteg) [26-29,32].

A koagulálási folyamat sebességét tekintve, gyors és lassú koagulálást különböztetünk meg. Smoluchowski nevéhez fűződik az első jelentős, gyors koagulására vonatkozó koagulálás-kinetikai elmélet megalkotása. Lassú koagulálás esetén a részecskék kinetikus energiája kisebb, mint az eredő kölcsönhatási energia távolságfüggvényének maximuma (10-25 kT), ezért csak néhány ütközés jár összetapadással. Gyors koagulálás esetén a potenciálgát eltűnik, minden ütközés hatásos, a részecskék összetapadásához vezet. Elektrolit hatására az elektromos kettősréteg beszűkül, a taszító erők lecsökkennek, így a részecskék a van der Waals erők hatótávolságán belül meg tudják egymást közelíteni. A koagulátornak azt a legkisebb mennyiségét, amely adott idő alatt szemmel látható zavarosságot vagy kicsapódást eredményez koaguláló értéknek nevezzük. A kritikus koaguláltató koncentráció (az angol megfelelője alapján a rövidítés: CCC) pedig az elektrolitok legkisebb, gyors koagulálást előidéző koncentrációja, értéke koagulálás kinetikai mérésekkel határozható meg. Az elektrolitok koaguláltató hatása növekszik a hatóion értékűségének a növekedésével (Schulze-Hardy szabály), kolloid stabilitáselméleti alapon levezethető, hogy a részecskék geometriájától függően a CCC a hatóion vegyértéknek 3-6. hatványával fordítottan arányos [26-29].

Tömény rendszerekben a részecskék közötti vonzó kölcsönhatások eredményeként összefüggő részecske térháló, koherens térbeli szerkezet alakulhat ki. A létrejövő szerkezet szilárdságát a részecskék közötti kapcsolatok száma (koncentráció, méret, alak) és erőssége (adhézió és liofilitás) határozza meg. A kialakuló struktúra sajátságai befolyásolhatók a diszperziós közeg minőségének változtatásával, adalékanyagok (elektrolitok, felületaktív anyagok) hozzáadásával, illetve a diszpergált részek felületi polaritásának módosításával. A koherens rendszerek stabilitásának és szerkezeti szilárdságának vizsgálatára gyakran használt módszer a reometria.

Mágneses térben a részecske-részecske kölcsönhatás mértékét a részecske mágneses tulajdonságán kívül, annak mérete és az alkalmazott tér erőssége határozza meg. Para- és ferromágneses részecskék (pl.: magnetit) kölcsönhatásánál - a klasszikus DLVO elmélet által bevezetett tagok ($\mathbf{V_A}$ és $\mathbf{V_R}$) mellett - az eredő potenciál ($\mathbf{V_T}$) számításakor figyelembe kell venni egy mágneses tagot ($\mathbf{V_M}$) is. Ez a módosítás azért fontos, mert $\mathbf{V_M}$ a részecskeméret hatodik hatványával egyenesen arányos és a méret növekedésével (néhány μm-es változás esetén is) a mágneses tag hozzájárulása igen jelentőssé válik [33].

2.4. Természetes rendszerek, talajok

A litoszféra, a hidroszféra és az atmoszféra határán, a Föld felszínén a mállási folyamatok eredményeként kialakuló réteg a pedoszféra, azaz a talajzóna. A különböző kőzetek aprózódásából, az állati és növényi maradványok szerves anyagaiból és a légkörből kiülepedett részecskékből képződik ez a háromfázisú koherens rendszer. Ezen a „hármas határon" (szilárd-folyadék-gáz határfelületen) lejátszódó fizikai-kémiai és biológiai folyamatok teszik igen fontossá a talajréteget az elemek természetes körforgásában és a vízháztartás alakulásában. Geológiai szempontból a pedoszféra öt különböző szintre különíthető el (sorrendben a mélyebb rétegek felé haladva): vegetáció, humuszos réteg (max. 50 cm vastag, itt élnek a biológiai folyamatokban résztvevő mikroorganizmusok), altalaj, kőzettörmelék, és alapkőzet. A talajt felépítő fázisokat tekintve a talaj főbb alkotói: szilárd fázis (~50 %), folyékony fázis (30-45 %) légnemű fázis (5-20 %) és az élőszervezetek [6].

Az abiotikus szilárd fázis nagy részét (80-90 %) a szervetlen anyagok, a kvarc, a különböző fém(főként Al és Fe)-oxidok és agyagásványok képviselik, míg a fennmaradó részt a szerves anyagok teszik ki, amelyek lehetnek humusz és nem humusz eredetűek is. Ezek a talajalkotók a természetben nem elkülönülten léteznek, hanem egymással összekapcsolódnak és ezáltal szerves anyag-ásványi részecske komplexeket hoznak létre. A ~2 μm-nél kisebb egyedi részecskéket és az asszociátumokat is talajkolloidoknak (pl. agyagásványok, vas-oxidok, humuszanyagok) nevezzük. A szilárd részecskék közötti részben, a pórustérben helyezkedik el a talaj folyékony és légnemű fázisa is. A folyékony fázishoz soroljuk a talajoldatot, a kapillárisokban található és a szivárgó vizet. A talajoldat fő jellemzője, hogy nagyon sokféle oldott anyagot (anionokat, kationokat és szerves molekulákat) tartalmaz. A talajlevegő összetétele eltér az atmoszférikus levegőtől, az oxigéntartalma 21%-nál kisebb, jelentős mennyiségben tartalmaz szén-dioxidot (3-4 %), kénhidrogént, ammóniát, metánt és vízgőzt.

A természetes illetve oldott szerves anyagok (natural/dissolved organic matter, NOM illetve DOM) és a talajalkotó ásványi részecskék (agyagásványok, fém-oxidok) közötti kölcsönhatás a környezeti folyamatokban meghatározó szerepet játszik [1,10-12]. A makromolekulás jellegű humin- és fulvosavak adszorpciója az ásványi részecskék polianionos szerves borításához vezet, amely döntően befolyásolja azok felületi töltéstulajdonságait [12]. A természetben előforduló fém-oxidok, főként a kisméretű vas-oxid (hematit, goethit, magnetit, maghemit, stb.) szemcsék, nagyszámú felületi aktív hellyel rendelkeznek, így képesek a különféle szervetlen ionok (foszfát, kromát, nehézfém kationok)

és szerves anyagok megkötésére [14,15,34-36]. A talaj szerves anyaga és az ásványi részecskék közötti kölcsönhatásnak három fontos aspektusa ismeretes [13]:

1. A talaj szerves anyaga befolyásolja a talajásványok mállását, kristályosodási és átalakulási folyamatait. A szerves savak kémiai úton képesek degradálni az ásványokat úgy, hogy a szilárd mátrixból komplexképződés útján fémionokat oldanak ki és azokat kötött formában a talajoldatba illetve állóvizekbe, folyókba szállítják. Továbbá úgy is, hogy elektronokat juttatnak az ásványok felületére, és ezáltal megváltoztatják azok redoxi állapotát; így például a vas-oxidokban található Fe^{3+}-at Fe^{2+}-vé redukálják.
2. Az ásványi részecskék felületén megkötődött szerves anyag átalakulását befolyásolja maga az adszorbens is, mint egy közvetlen vagy közvetett katalizátor (elektronokat illetve protonokat ad át a szerves anyagnak, így váltja ki annak változását).
3. A talajásványokon adszorbeálódott szerves molekulák megváltoztatják azok felületi töltéstulajdonságait, ezáltal a részecskék aggregációs viselkedését is. Tehát az ásványi részecskéken található szerves borítás a talajásványok, vagy egyes komponenseik mobilizálását illetve immobilizálását is okozhatja.

2.5. A humuszanyagok

A humuszanyagok (pl. a humin- és fulvosavak) megtalálhatóak a talajban, a felszíni~ és a talajvizekben illetve a különféle természetes üledékekben [1,2]. Ezek a biopolimerek a különböző állati és növényi eredetű maradványok (szénhidrátok, zsírsavak, fehérjék, stb.) fizikai-kémiai illetve mikrobiológiai átalakulása, az ún humifikáció során keletkező nagy molekulájú, savas tulajdonságú vegyületek kémiailag heterogén keverékének tekinthetők [1-5]. A humin- és fulvosavakból illetve különböző aromás komponensekből álló szerves anyag igen gazdag funkciós csoportokban, ezáltal képes kapcsolódni a mobilis (kolloid agyagásvány és fém-oxid) részecskék illetve az immobilis szilárd fázis felületi aktív helyeihez. A szerves anyag asszociációja az ásványi részecskék töltéstulajdonságainak megváltozásához vezet. Így nemcsak a vizes rendszerek pH-ja és az oldott sók mennyisége, hanem a jelenlévő töltéshordozó makromolekulák, mint pl. a humuszanyagok, is jelentősen befolyásolják az agyagásványok és fém-oxidok diszperzióinak kolloid állapotát [1,10-13].

A humuszanyagok kinyerése és a jelenlévő frakciók szétválasztására számos módszer ismeretes [3,4,6]. A talajok szerves anyagának elkülönítésére leggyakrabban az ún. tradícionális eljárásnak nevezett módszert használják, amely egy NaOH-oldatos lúgos

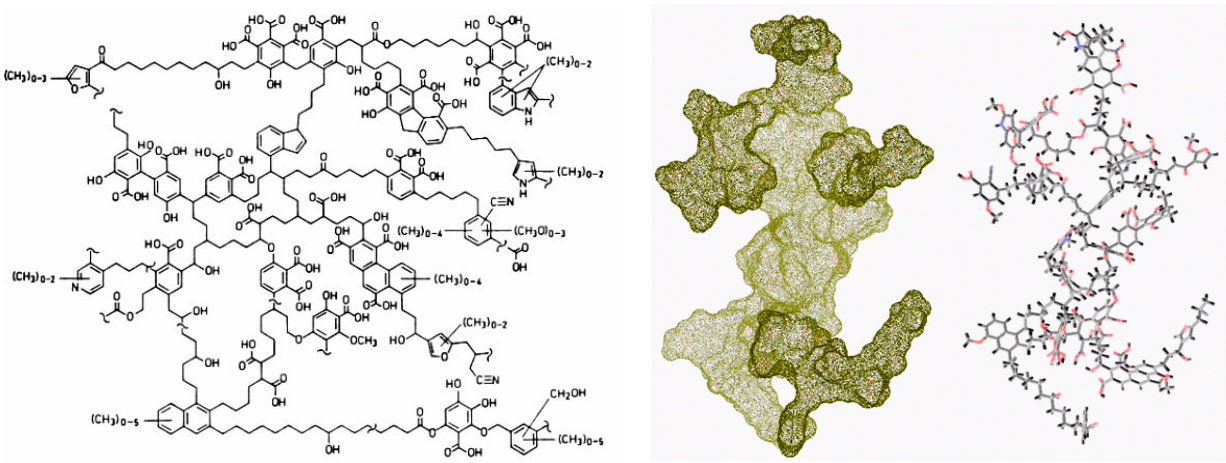
extrakciót jelent. A humuszanyagok a forrás anyagokból történő kinyerési eljárástól függően kisebb nagyobb eltéréseket mutatnak, valójában csak műveletileg definiálhatók, így a humuszanyagok kinyerését a Nemzetközi Humuszanyag Társaság (International Humic Substance Society, IHSS) egységesítette. A vizes illetve a talajmintákra [37] vonatkozó leírások a társaság honlapján (www.ihss.gatech.edu) is megtalálhatóak „Standard Collection" címszó alatt. A műveleti definíció alapján, az oldhatósági tulajdonságaikat figyelembe véve történik humuszanyagok csoportosítása is: a lúgos kezelés nem oldható maradéka a humin, a savval kicsapható rész a huminsav, a savas kezelés után oldatban maradt frakció pedig a fulvósav [1,2].

A különböző módszerekkel, széles körben elvégzett vizsgálatok eredményei azt igazolják, hogy a humuszanyagok kémiai, molekulaszerkezeti szempontból igen összetettek. A szerkezet tisztázására különböző roncsolásos (pl. hidrolízis, oxidáció, redukció, biológiai degradáció, stb.) és nem roncsolásos eljárásokat, például spektroszkópiai- (UV-látható, NMR, ESR, IR) és egyéb fizikai illetve kémiai módszereket (ultracentrifugálás, viszkozimetria, SAXS, DLS, gélkromatográfia, elektroforézis, gázkromatográfia, tömegspektrometria stb.) alkalmaznak [2].

Ezeket az anyagokat főként szén, hidrogén és jelentős mennyiségű oxigén építi fel, az egyéb elemek (nitrogén, kén stb.) mennyisége változó és függ a származási helytől. Adott minta jellemzésekor általában megadják az elemi összetételt (főként a C, H, O, N és S atomok mennyiségét), továbbá a H/C és az O/C atomok egymáshoz viszonyított arányát is, melyek egy adott intervallumon belül találhatók, függetlenül a minta eredetétől. A különböző spektroszkópiai vizsgálatok (NMR, ESR, IR, UV-VIS stb.) derítettek fényt arra, hogy ezekben a makromolekulákban az oxigén karboxil-, karboxi-, éter-, észter-, hidroxi- illetve kinonstruktúra formájában van jelen. A nitrogén önálló funkciós csoportban és gyűrűalkotó atomként is előfordulhat. A humuszmolekulák poláris, hidrofil részei a heteroatomok környezetéhez rendelhetők. A degradatív vizsgálatok eredményeként keletkező nagyszámú aromás vegyület arra utal, hogy a humuszanyagokban a szén jelentős hányada aromás szerkezet része. A kondenzált aromás gyűrűk és az alifás szénhidrogén-részek hidrofób tulajdonságúak, mennyiségüktől függően amfifil karaktert kölcsönöznek a humuszanyagoknak [2,38].

A humuszanyagok szerkezetére, fizikai- és kémiai tulajdonságaira irányuló kutatások eredményei alapján, a korábbi, lineáris polielektrolit analóg szerkezetet feltételező régebbi irodalmak [3] szerint vizes rendszerekben a huminanyagok makromolekulás gombolyag, az

újabb elképzelések szerint pedig a keresztkötések miatt korlátozott expanziójú térhálós nanorészecskék formájában vannak jelen [5,12,38].



2.2. ábra A humuszmolekula valószínű szerkezete két- [39] és háromdimenziós ábrázolásban [12]

A humuszmolekula kémiai modelljének megalkotásához tömegspektrometrométerrel vizsgáltak különböző eredetű mintákat és a leggyakrabban előforduló fragmentumokból számítógépes szimulációval állították elő a legvalószínűbb szerkezetet [39]. A 3.2. ábrán jól látható, hogy a humuszanyagok váza aromás és alifás szerkezeti részeket is tartalmaz, melyekhez nagyszámú és igen változatos funkciós csoport kapcsolódik. A leggyakoribb heteroatom az oxigén, mely gyűrűalkotóként és a funkciós csoportok építőjeként is előfordul. Az ábra jobb oldalán látható szimulációs térszerkezet [12] egy valószínű konformációs állapotot mutat, amelyet a vizes oldat összetétele (pH-ja és ionerőssége) jelentősen befolyásol.

A humuszanyagok tehát nagy molekulájú vegyületek és a nagyszámú oxigéntartalmú csoportnak köszönhetően savas karakterűek. A sav-bázis tulajdonságok jellemzéséhez a savas csoportok mennyiségének és erősségének ismerete szükséges. Potenciometriás sav-bázis titrálás adatainak kiértékelésével a savi jellemzők elvileg meghatározhatók, ám a görbék nem mutatnak elkülönülő disszociációs lépcsőket. A sokféle savas csoport jelenléte miatt a disszociációs lépcsők átfedik egymást, ugyanis az egyedi pK értékek között igen kicsi a különbség. A titrálási görbék kiértékeléséhez általában különböző modelleket használnak, amelyekben a huminsavak disszociációját leegyszerűsítik. Leggyakoribb feltételezések szerint a csoportok disszociációja két lépésben valósul meg, a két legjellemzőbb funkció a karboxilcsoport illetve a fenolos -OH [1-3,40-42]. A karboxil és a fenolos -OH csoport

disszociációja az alábbi egyensúlyok szerint (az egyenletekben szereplő S a humátok szénvázát jelenti) játszódik le:

$$\mathbf{S\text{-}COOH \rightarrow S\text{-}COO^- + H^+}$$

$$\mathbf{S\text{-}OH \rightarrow S\text{-}O^- + H^+}$$

A titrálások eredményeként nyert savasságot általában milliekv/g illetve mmol/g egységben adják meg, értéke huminsavakra általában 3-6, fulvosavakra 8-10 mmol/g [4]. A disszociációra jellemző pK-értékek meghatározása a csoportok pH-függő disszociáció fokának nulla értékre való extrapolációjával történhet. A humuszanyagokra általánosan jellemző értékek: pK_1~4-6 és pK_2~8-9 [1,2,43], ám mintától függően ettől jelentős eltérések is lehetségesek. A funkciós csoportok disszociációjának mértékét jelentősen befolyásolják a körülmények, például magas pH és alacsony ionerősség esetén teljesen disszociáltak. Ekkor a negatív töltést hordozó láncrészek igyekeznek minél távolabb kerülni egymástól, azaz a makromolekula expandált állapotban van. Alacsonyabb pH-értékeknél és az ionerősség növekedésével a gombolyag/térháló mérete csökken. Tehát amellett, hogy a vizes rendszerekben jelenlévő humuszmolekulák sokasága kémiailag és méret szerint nem egységes, a részecskeméretük igen változékony, ezt még a közeg pH-ja és az oldott elektrolitok mennyisége is befolyásolja [38].

A humuszanyagok fizikai- illetve kémiai szempontból nem mutatnak egységes viselkedést, a tulajdonságaik jelentősen függenek nemcsak az oldatbeli körülményektől, hanem a vizsgált minta származási helyétől is. A huminsavak, fulvosavak karakterizálására csupán trendek használhatók, ugyanis a különböző jellemzők esetén nem határozható meg egyetlen érték, csak az intervallumok, ill. a változások iránya adható meg [5]. Kémiai szempontból sem elhanyagolható a humuszanyagok eredete; általánosságban elmondható, hogy a barnaszénből származó huminsavak aromásabbak és kevésbé savasak, mint a tőzegből kinyert, alifás komponensekben gazdagabb minták [2].

Jól ismert tény, hogy a humuszanyagok polidiszperz természetűek, méret és kémiai tulajdonság szerint is különböző szerves anyagok keverékeként definiálhatók [2,5]. Számos kutatás eredményeként derült ki, hogy a kisebb méretű frakciók általában aromásabb karakterűek és funkciós csoportokban gazdagabbak, mint a nagyobbak [5]. A méret tekintetében a humuszanyagok eredete is fontos tényező, ugyanis jelentősek a különbségek az általában kisebb fulvosavakat, illetve a nagyobb huminsavakat tartalmazó a folyóvizekből és tavakból, illetve a talajból származó minták között. A humuszanyagok molekulatömegének, illetve molekulatömeg-eloszlásának vizsgálatára leggyakrabban a méretkizárásos

kromatográfiát (**S**ize **E**xclusion **C**hromatography: SEC) alkalmazzák. A másnéven gélpermeációs kromatográfia könnyen használható technika, ám igen nagy figyelmet kell fordítani vizsgálati körülmények kiválasztására, ugyanis az esetleges másodlagos kölcsönhatások (kizáródási- illetve hidrofób folyamatok) a retenciós idő megváltozását okozzák. Ha a mozgófázis pH-ja túl magas (főként kis ionerősségnél), mind a stacionárius fázis, mind a minta negatív töltésűvé válik, az elektrosztatikus hatások miatt az ionok kizáródnak a megosztó fázis pórusaiból és ez rövidebb retenciós időt eredményez (ezáltal a molekulatömeg látszólag nagyobbnak lesz a valóságosnál). Az eluens ionerősségének növelésével illetve komplexképző fémionok hozzáadásával a folyamat elnyomható. Főként alacsony pH-nál és magas ionerősségnél a humuszanyagok hidrofób tulajdonságú aromás/alifás részei és a gélmátrix között adszorpció játszódhat le. Ez a kölcsönhatás a retenciós idő növekedését okozza és így a molekulatömeg alulbecslését eredményezi. Vizes metanol, vagy bázikus puffer hozzáadásával illetve az eluens hidrofóbicitásának növelésével az adszorpció mértéke csökkenthető [44,45].

A humuszanyagok kémiai összetételéről a fénnyel való kölcsönhatásuk ismerete alapján is kaphatunk információt. Napjainkban számos kísérleti technika áll rendelkezésünkre a szerkezet vizsgálatára, ezek közül az egyik az IR-spektroszkópia. Ez a módszer a teljes kémiai szerkezet, azaz a "molekula-ujjlenyomatok" kimutatására is alkalmas, ám a humuszanyagok esetén nem nyújt használható kvalitatív ismeretet, ugyanis számos különböző és kémiailag igen eltérő környezetben lévő funkciós csoportot tartalmaznak, így az elnyeléseik átfedése miatt a spektrum jellegtelenné válik. Ettől függetlenül a FT-IR illetve a DRIFT spektrumokat a humuszanyagok általános minőségi jellemzésére, a funkciós csoportokon kialakult kötések azonosítására, illetve az adszorptív frakcionálódás vizsgálatára használják. Bizonyos csoportok jelenléte/hiánya továbbá kémiai környezetének változása mutatható ki ezzel a módszerrel [1,2]. A humuszanyagok legjellemzőbb szerkezeti egységei (zárójelben a sáv helye a spektrumon): alifás C-H (~2900 cm^{-1}), aromás C (~1600 cm^{-1}), C=O (~1700 cm^{-1}), C-O (~1200 cm^{-1}), C=N (~1540 cm^{-1}) [1,2].

A humuszanyagok kémiai sokszínűségének jellemzésére igen elterjedt az UV-látható spektroszkópia is [46-48]. Általánosságban jellemző, hogy a fényelnyelés mértéke növekszik a hullámhossz csökkenésével, ami a molekulában található aromás szerkezeti egységeknek (aromás C, karbonilcsoportok) tulajdonítható [3,49-51]. Ám alapvetően ez a kísérleti technika is csak jellegtelen spektrumokat szolgáltat. Kvantitatív célokra ezért a különböző hullámhosszakon mért abszorbancia-értékekből számított paramétereket (Δ_{ET}, E_3/E_4 és E_4/E_6), illetve koncentrációra vonatkoztatott specifikus abszorbancia-értékeket (L/g*cm

egységben) használnak [49,52-54], amelyek segítségével a különböző anyagok összehasonlíthatása válik lehetővé. Ezek a számított értékek a minta különböző tulajdonságaival mutatnak összefüggést (pl. aromásság, a humifikáció mértéke, molekulatömeg), ezért ezek eltéréseiből a humuszanyagok összetételének változására következtethetünk. Ezen spektrális paraméterek kiszámítási módját a 2.1. táblázatban foglalom össze. A 254 nm-en számított specifikus abszorbancia ($SUVA_{254}$) a minta aromaticitásával erősen korrelál [53], ám az aromás C tartalom meghatározására a 260 [49,52] illetve a 280 nm-nél [55] meghatározott értéket is használják. Az adott hullámhosszhoz tartozó elektronátmenet sáv-félértékszélesség (Δ_{ET}) értéke szintén a minta aromaticitását jelzi [53]. Az E_3/E_4 arány, és az E_4/E_6 arány (más néven a színhányad), fordítottan arányos a humifikáció mértékével és a molekulatömeggel [49,55,56].

Paraméter	Kiszámítási módja	Értéke
$SUVA_{254}$	**$A_{254}/(c * l)$**	<10 [53,57]
Δ_{ET}	**$2,18 * (\ln (A_{280}/A_{350}))^{1/2}$**	1-3 [53]
E_3/E_4	**A_{300}/A_{400}**	Huminsavakra: <5 Fulvosavakra: 6-8,5 [58]
E_4/E_6	**A_{465}/A_{665}**	Huminsavakra: 3-5 Fulvosavakra: 7-8 [56]

2.1. táblázat A különböző UV-látható spektrális paraméterek kiszámítási módja és jellemző értékei (**c** a minta koncentrációja (mg/dm^3), **l** a küvetta optikai úthossza m-ben megadva)

A humuszanyagok építőegységeinek sokszínűsége miatt a fluoreszcencia-spektroszkópia is gyakran alkalmazott módszer a szerkezet illetve annak változásainak tanulmányozására [1,2]. Az irodalomban megtalálhatóak a hagyományos emissziós (adott gerjesztési hullámhossznál mérve) és gerjesztési (adott emissziós hullámhossznál mérve) spektrumok, a szinkron-scan gerjesztés és 3D fluoreszcencia, továbbá a teljes lumineszcencia spektrumok is. A humuszanyagok fluoreszcencia sávjai igen szélesek és kevéssé értelmezhetőek, ezért általában a szinkron spektrumokat használják ezen anyagok jellemzésére. A széles sávok mind a gerjesztési, mind az emissziós spektrumokban annak köszönhetőek, hogy a humuszanyagokban számos fluorofór csoport található, amelyek igen különböző molekuláris környezetben helyezkednek el. A huminsavak és fulvosavak gerjesztése ezért 250-500 nm között szinte bárhol lehetséges. Mindkét szerves sav két jellemző gerjesztési sávval rendelkezik; az egyik a 415-470 nm tartományba esik (feltehetően

a szabad szemikinon szerkezetű gyökökhöz rendelhető, amelyeket ESR spektroszkópiával azonosítottak [2]), a másik pedig 325 és 360 nm közötti (a nagy pH-érzékenységű fenolos gyűrűk hidroxilcsoportjaihoz és a karboxifenolokhoz tartozik). A 6-osnál kisebb pH-kon a fluoreszcencia-intenzitás csökken a pH csökkenésével és az ionerősség növekedésével. Feltehetően a karboxi-szubsztituált fenolok pH változásra bekövetkező abszorpciós maximumának eltolódása és az abszorptivitásuk csökkenése az oka.

Az NMR (nuclear magnetic resonance) spektroszkópia az egyik legelterjedtebben használt kísérleti módszer a humuszanyagok összetételének és szerkezetének vizsgálatára [2]. Különböző atommagok (^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{31}P, ^{33}S) jelenléte alapján számos NMR-technika (direkt vagy kereszt polarizáció (DP illetve CP), mágikus szög alatti forgatás – magic angle spinning (MAS)) fejlődött ki napjainkra, amelyek folyadék- ill. szilárdfázisú minták mérésére alkalmasak. ^{13}C-NMR módszerrel az aromás C tartalom %-os meghatározása is lehetséges, az aromás régió csúcs alatti területének az egész spektrum területéhez való viszonyításával [59]. A ^{1}H-NMR általában kevésbé informatív a számos proton kicsi kémiai eltolódása miatt. A különböző típusú H-ek jellemző értékei: aromás H (6-8 ppm), szénhidrát H (3,6 ppm), aromás CH_3 és CH_2 (2,1, 1,2 és 0,9 ppm). A ^{13}C-NMR már több információt szolgáltat, a jellemző eltolódás-értékek: alifás C (0-100 ppm), aromás C (110-165 ppm), karbonil C (165-220 ppm). Speciális esetekben, ha a minta relatíve nagy mennyiségben tartalmaz N, P vagy S atomot, akkor az adott NMR-technika is alkalmas a humuszanyagok szerkezetének vizsgálatára.

A humuszanyagok a természetes vizes rendszerekben előforduló fémionokkal igen szívesen képeznek komplexeket. Ez a kölcsönhatás már számos laboratóriumi és modellkísérlet témájául szolgált és napjainkban is gyakran foglalkoznak vele [41,60-62]. A humuszanyagok jelenléte a víztisztításban is igen sok problémát okozhat, ugyanis a különböző koagulálási-flokkulálási lépéseket zavarhatja, továbbá a nehézfémionok szennyezett vizekből való eltávolítását is megnehezíti [7]. Ezen szerves anyagok esetében két elsődleges savas típusú kötőhelyet tételeznek fel: az egyik az erősen savas (karboxil-), a másik pedig a gyengén savas tulajdonságú (fenolos illetve alkoholos OH-) csoportokhoz rendelhető [41]. A fémionokkal igen változatos összetételű komplexeket képezhetnek, általában bidentát típusúakat, de kelátokat is alkothatnak. A humuszanyagok kötőhelyeinek száma (komplexképző kapacitás) elméletileg a teljes aciditással megegyező érték, ám több fémion esetében ennél kisebbnek adódott [11,63]. A komplexképződés vizsgálatára sokféle módszert használnak, például potenciometriás sav-bázis [62], illetve ionszelektív elektróddal elvégzett titrálást [60,61], voltammetriát [61], fluoreszcencia spektroszkópiát [61,64].

A humuszanyagok a különböző fémionokat nem egyforma erősséggel kötik meg; a vas, az alumínium, a réz, a kadmium erősen kapcsolódik ezen szerves anyagokhoz, a kötéserősség a kalcium, a nikkel, az ólom és cink esetén közepes, míg a magnéziummal kifejezetten gyenge kötés alakul ki. A humuszanyagokhoz kötődött fémionok mobilitása sok esetben teljesen megváltozik, olyannyira, hogy akár ki sem csapódnak (pl. hidroxid, karbonát csapadék formájában), emiatt egyes komponensek koncentrációja igen megnövekedhet a vizes fázisban. A fémionokkal való kölcsönhatásban igen fontos szerepet játszanak a humuszanyagok redoxi tulajdonságai is. Az oxidációs-redukciós folyamatok eredményeként megváltozott oxidációs állapotú fémionok oldhatóságának növekedésére is számos példa ismert [65-67].

A humuszanyagok a természetbe kikerülő szerves szennyező anyagokkal is kölcsönhatásba lépnek és szolubilizáció révén befolyásolják azok oldhatóságát [7]. A szennyvízzel a természetbe jutó különféle felületaktív anyagok jelenléte napjainban számos kutatási téma alapjául szolgál. Laboratóriumi kísérletek azt bizonyítják, hogy a humuszanyagok a pozitív töltésű (kationos) tenzidekkel rosszul oldódó, stabil 1:1 összetételű ionpár-komplexet képeznek [68-70], amelyek kicsapódása a felületaktív anyagok természetbeni feldúsulásához vezet.

A környezeti rendszerekben nagy mennyiségben megtalálható humuszanyagok sok problémát okoznak a víztisztítás folyamatában is. Az alumínium- illetve vas-sós koaguláció folyamán képes a fémionokhoz kötődni és ezáltal csökkenti a tisztítás hatékonyságát. A klóros fertőtlenítő eljárás során pedig trihalometánok (THM) és szerves halogénszármazékok képződnek, melyek mutagén, esetenként karcinogén hatással rendelkeznek. A mutagenitásra vonatkozó vizsgálatok (AMES-teszt) szerint a nagyszámú halogénvegyület káros hatása az idő előrehaladtával ugrásszerűen növekszik [8,9]. Ezen melléktermékek eltávolítása jelenleg még nem megoldott, a szerves anyag oxidálására gyakran használt ozonizáció sem hatékony a humuszvegyületek esetén az oxidációval szembeni nagyfokú rezisztenciájuk miatt (ezért nevezik a természetes vizekben lévő humuszanyagokat refractory materials-nak).

2.6. A magnetit (Fe_3O_4)

A természetes vizes rendszerekben a szerves anyag mellett számos ásványi (agyagásvány és fém-oxid) részecske is található [1,10-13]. A vas a litoszféra harmadik leggyakoribb eleme, a környezetben változatos formában (hematit, goethit, magnetit,

maghemit, stb.) fordul elő [14,15]. A természetben található vas-oxidok a felületükön képesek megkötni a különféle szerves anyagokat és a szervetlen anionokat illetve kationokat, ezáltal befolyásolják azok szabad formáinak koncentrációját [14,15,34-36].

A magnetit a vas-oxidok családjába tartozik, sötét színű, ferromágneses ásvány. Bragg és Nishikawa 1915-ben végzett röntgendiffrakciós vizsgálatai szerint szerkezete a spinelléhez ($MgAl_2O_4$) hasonló, rácsát az oxigénre vonatkoztatva tetraéderes (Fe^{2+}) és oktaéderes (Fe^{3+}) szimmetriájú vasionok alkotják. A rács nyolcad elemi cellákból építhető fel (a = 0,839 nm), melynek testátlóiban a Fe^{2+}- (8 db), míg az élközepeken a Fe^{3+}-ionok (16 db) találhatók. A két- és háromértékű kationokat 32 db O^{2-} koordinálja. A tetraéderek a csúcsaikon érintkeznek, az oktaéderek pedig az éleken kapcsolódnak, így szorosabban helyezkednek el a kristályrácsban, ezért ez a forma lesz az uralkodó [14,15,71].

Vizes rendszerekben a szilárd részecskék felületén állandó illetve változó felületi töltés alakulhat ki. A permanens töltés a rácsban bekövetkező izomorf helyettesítések eredménye (agyagásványok, szilikátok esetében gyakori), míg a változó töltés az oldatbeli körülmények (pH, elektrolit) hatására jön létre [21,22,72]. A többi oxidhoz hasonlóan a magnetit is amfoter jellegű, a felületen H^+ felvételére illetve leadására alkalmas $\underline{Fe}$-OH-helyek találhatók [10,12,14,22,34-36,72,73]. A közeg kémhatásától függően a felületen töltések jelennek meg az aktív helyek protonálódása illetve deprotonálódása következtében. Mint minden fém-oxidra, így a magnetitre is jellemző a nulla felületi töltésnek megfelelő pH, a PZC (*point of zero charge*), ahol a felületen a pozitív és a negatív helyek száma megegyezik. Ennél alacsonyabb pH-k esetén a magnetit felület $\underline{Fe}$-OH helyein protonálódási (proton asszociációs) folyamat révén pozitív töltésű $\underline{Fe}$-OH_2^+-helyek alakulnak ki. Magasabb pH-értékeknél deprotonálódás (H^+-disszociáció vagy OH^-- asszociáció) játszódik le, ennek eredményeként negatív $\underline{Fe}$-O^--helyek jönnek létre a felületen. A pH-függő protolitikus folyamatok az alábbi egyensúlyokkal írhatók le:

$$\underline{Fe}\text{-OH} + H^+ \Leftrightarrow \underline{Fe}\text{-}OH_2^+$$

$$\underline{Fe}\text{-OH} \Leftrightarrow \underline{Fe}\text{-}O^- + H^+ \quad \text{vagy} \quad \underline{Fe}\text{-OH} + OH^- \Leftrightarrow \underline{Fe}\text{-}O^- + H_2O.$$

Az adott pH-n kialakuló felületi töltéssűrűséget az oldott elektrolitok töltésárnyékoló hatásuk révén befolyásolják [14,73]. A pH-függő felületi töltéssűrűség-függvények és a PZC-nek megfelelő pH-érték az oxid-szuszpenziók potenciometriás sav-bázis titrálási adataiból

kísérletileg meghatározható [30]. Az irodalomban a különböző vas-oxidok PZC-értékei megtalálhatóak, a magnetitre vonatkozó pH-értékek 3,8 és 9,9 közé esnek [14,73-75].

2.7. Szerves anionok, humuszanyagok adszorpciója

Régóta ismeretes, hogy diszperz rendszerek stabilizálása szervetlen illetve szerves ionok adszorpciójával lehetséges. A kialakuló kötés természetét és erősségét a közeg (pH, elektrolitkoncentráció) és ezáltal az adszorbens felületi töltésállapota határozza meg. A természetes eredetű szerves anionok általában többszörös negatív töltéssel bírnak, így kötődésük révén elektrosztatikusan stabilizálhatják a kolloid rendszert [26-29]. A nagyméretű molekulák szerkezetüktől függően többé-kevésbé beburkolják az adszorbens felületét, a megkötődő részecske egyes részei (szegmensei) a felülethez kapcsolódnak, a többi távolabb helyezkedik el. Az adszorpció kedvezőbbé teszi az entrópia és entalpia-viszonyokat, ezáltal növeli a rendszer stabilitását (sztérikus stabilizálás).

A kolloid rendszerek stabilizálása tehát elektrosztatikus illetve sztérikus módon történhet, melynek során a felülethez közeli réteg szerkezetét változtatjuk meg. A felülethez való kötődés specifikus és nem specifikus módon valósulhat meg. A kölcsönhatásokat aszerint csoportosítjuk, hogy az adszorbens felületi atomjainak külső illetve belső koordinációs szférájában játszódik-e. A koordinálódás lehet közvetlen (belső szférás komplex), vagy történhet vízhídon keresztül (külső szférás komplex). A kötődésnek ezt a módját általában ligandumcsere folymatoknak nevezik, ugyanis a kötés létrejötte során a koordinációs szférába belépő anion az adszorbens eredeti ligandumjait (felületi OH-csoportok) kiszorítja és helyüket elfoglalja [4]. Fém-oxidok esetén a specifikus adszorpció (ligandumcsere) során az anion behatol a belső zónába és belép az eredetileg ott található OH-csoport helyére. Az így megkötődött anion nem távolítható el nemspecifikusan adszorbeálódó anionokkal, a folyamat csak a pH változására érzékeny. A hidratált felületű adszorbensen lejátszódó nemspecifikus adszorpció az elektrosztatikus kölcsönhatások eredménye [14].

Természetes rendszerekben a humuszanyagok kölcsönhatásba lépnek a talaj szervetlen komponenseivel (agyagásványokkal, különböző fém-oxidokkal). A nagyszámú funkciós csoportnak köszönhetően a makromolekulákban számos kötésre alkalmas hely található. Kapcsolódásuk többféleképpen történhet, a reakciópartner kémiai tulajdonságaitól függően a kötődés vízhídon keresztül, elektrosztatikus kölcsönhatás alapján, koordinációs

kötéssel illetve kelátkomplex formájában is lehetséges [2]. A környezetben lejátszódó kötődési folyamatok heterogén komplexképződési egyensúlyként értelmezhetők, melyekről Buffle alkotott átfogó képet [11]. A vizes rendszerekben megtalálható komplexálókat (ionokat) két csoportra lehet osztani: egyszerű ligandumokra (pl.: Cl^-, NO_3^-, fémionok) és polifunkciós homológ komplexálókra (pl.: fehérjék, humuszanyagok). A szervetlen illetve szerves ionok és vas-oxidok közötti kölcsönhatást adszorpciós és a komplexképződési szempontokból széles körben vizsgálják [1,2,6,76-87].

Különböző vas-oxidokra (hematit, goethit) vonatkozó eredmények szerint az adszorpciós folyamatokat több tényező határozza meg, ezek közé tartozik a pH és az ionerősség, ugyanis mindkettő jelentősen befolyásolja a felület töltésállapotát és ezáltal a kötődés módját is [77-87]. Általános tapasztalat, hogy a huminsav kötődése főként felületi komplexképződés eredménye, ám a pH csökkenésével és az ionerősség növekedésével a kölcsönhatásban résztvevő partnerek között kialakuló elektrosztatikus vonzás is hozzájárul az adszorpcióhoz. Az irodalmi források alapján feltételezhető, hogy a magnetit és humát esetén is a pH és az ionerősség határozza meg az adszorpciós folyamatokat, ugyanis mindkét paraméter jelentősen befolyásolja a kölcsönható anyagok töltésállapotát [1,3,88] és ezáltal várhatóan a kötődés módját is.

Az irodalmi források szerint a ligandumok a vas-oxidok felületén megkötődve különféle - egymagvú monodentát, egymagvú bidentát és kétmagvú - komplexeket képezhetnek [14]. A természetes szerves anyagok (NOM) és különböző szubsztituált benzoesavak illetve fenolok vas-oxidon történő kötődésének FTIR és NMR spektroszkópiai vizsgálatai [2,50] azt mutatták, hogy az adszorpciós folyamatokat a funkciós (főként karboxil) csoportok száma és sztérikus elhelyezkedése határozza meg. A spektroszkópiai adatok azt jelzik, hogy a vas-oxidok felületén az orto-helyzetű karboxil illetve hidroxil-csoportok képeznek komplexeket a ligandumcsere-reakció során.

A humuszanyagok természetesen polidiszperz rendszerek, és a különböző méretű frakciók kémiailag is eltérőek [1,2,5]. Az ásványi felületeken történő megkötődés során a kémiai heterogenitás miatt adszorptív frakcionálódás játszódik le. Ezt a folyamatot vas-oxidok (hematit, goethit) és különböző szerves anyagok (NOM, huminsav, fulvosav, stb.) kölcsönhatása esetén is vizsgálják. Általános tapasztalat, hogy a nagyobb molekulatömegű frakciók kötődnek kedvezményezetten az oxidok felületén [50,77-82]. Fontos megjegyezni, hogy a szerves anyag koncentrációját a minták széntartalma alapján adják meg, pedig régóta ismeretes, hogy az adszorpció a funkciós csoportokhoz kötött. Ezért a különböző eredetű és összetételű anyagok viselkedésének mennyiségi összehasonlításához célszerű lenne a

szénbázisú koncentráció helyett egy, a funkciós csoportokhoz rendelt értéket használni. Gu és munkatársai [50,77] ezzel kapcsolatosan érdekes megfigyelést tettek, a különböző frakciók szén illetve oxigéntartalmára vonatkoztatott számítások eltérő eredményeket hoztak. Mivel a humuszanyagok oxigéntartalma főként a funkciós csoportokban található, így az a kémiai viselkedést jobban leíró viszonyítási alapot szolgáltat.

2.8. Mágneses tulajdonságok, a magnetit gyakorlati felhasználása

Mágneses erőtér hatására az anyagban mágneses momentum indukálódik. Diamágnesek azok a részecskék, melyeknek alapállapotban nincsen mágneses momentumuk, ugyanis a lezárt elektronhéjakban a spinek kompenzálják egymás hatását. Ám mágneses erőtér hatására a molekula vagy ion elektronfelhője polarizálódik és mágneses momentum jön létre. Paramágneseknek nevezzük azokat az anyagokat, amelyek ún. permanens mágneses momentummal rendelkeznek, ez a molekulában található párosítatlan elektronspin következménye. Alacsony, az ún. Curie-hőmérsékleten a paramágneses anyagok fázisátalakuláson mennek át, a kooperatív rendeződés kétféle mágnesezettséget eredményezhet. Ferromágnes jön létre, ha a bennük lévő párosítatlan spinek nagy tartományokon belül egymással párhuzamossá válnak, így nagyon nagy mágnesezettség alakul ki. Más esetekben a kooperatív effektus váltakozó irányú spinbeállást eredményez, így kis mágnesezettségű antiferromágnes jön létre. A térrel való kölcsönhatást jellemzi a mágneses szuszceptibilitás, amely diamágneseknél negatív (a térrel szemben hatnak), paramágneseknél kicsi, ferromágneseknél pedig nagy pozitív értéket vesz fel [14,32].

Magnetit esetében valószínűleg a két- és háromértékű vasionok jelenléte okozza a mágneses tulajdonságok kialakulását, a szuszceptibilitás értéke az irodalmi források alapján ~90 emu/g [17,18]. Ezt a vas-oxidot általában a ferromágnesek közé sorolják [15,71], ám egyes szerzők szerint ferrimágneses [17,18], a különböző szerves anyagokkal borított magnetit részecskék pedig szuperparamágneses tulajdonságokat mutatnak [17,90,91].

A magnetitet mágneses tulajdonságai miatt igen széles körben alkalmazzák az orvostudományban és az iparban is. Biológiai felhasználását főként különféle biokomponensek (oligonukleotidok, sejtek, stb.) mágneses szeparációja és különböző biokémiai termékek (festékek illetve hatóanyagok) az emberi szervezetben mágneses tér segítségével való célbajuttatását (drug-delivery) jelenti [14,15]. A szuperparamágneses vas-oxidot elterjedten használják MRI kontrasztanyagként, ugyanis mágneses szuszceptibilitása

kb. 50-szer nagyobb, mint a régebben használt gadolínium-komplexeké [92]. További előnye, hogy a részecskék méretével szabályozhatóak a mágneses tulajdonságok is, hiszen a méret módosításával változnak ezen paraméterek is. Mivel a magnetit részecskék mérete, töltésállapota és felületi tulajdonságai befolyásolják a biológiai eloszlását; ezért a kutatások fő célja olyan stabil, méretszabályozott részecskék előállítása, amelyek biokompatibilis borítással rendelkeznek [17,18].

Ipari alkalmazása különböző mágneses elválasztási módszerek (flotáció) során történik [14,15]. Az utóbbi évtizedben kerültek a szakmai figyelem középpontjába a különböző mágneses folyadékok, amelyek napjainkra igen elterjedtté váltak. Megtalálhatóak az élet számos területén, például motorok és egyéb berendezések mágneses tömítéseiként, számítógépekben (hagyományos és optikai meghajtók), különféle elektronikai cikkekben, speciális mágneses tintákban, stb. [14,15]. A mágneses részecske leggyakrabban magnetit, de tartalmazhat kobaltot, nikkelt, és más anyagokat is. Mivel ezek a részecskék önmagukban nem stabilak (könnyen aggregálódnak) és a méretváltozással módosulnak a mágneses tulajdonságaik is, továbbá biológiai rendszerekben gyorsan roncsolódnak illetve lebomlanak, ezért védőréteget (felületaktív anyagok, szilika, különféle szintetikus illetve természetes polimerek) hoznak létre a felületükön. Ez a réteg stabilizáló hatással rendelkezik és védelmet nyújt az esetleges biológiai degradáció ellen. A gyakorlati hasznosítás szempontjából ezért igen fontos olyan stabil mágneses folyadékok előállítása, amely egységesen kisméretű (5-10 nm), nagy telítési magnetizációs értékkel rendelkező, védőréteggel borított mágneses részecskéket tartalmaz. A legelterjedtebben használt előállítási módszer alapja a V/O típusú mikroemulzió, amely vízcseppjei mintegy „nanoreaktorként” szolgálnak a mágneses részecske létrehozásának színteréül. Az összetevők arányának változtatásával módosítható a vízcsepp mérete, ezáltal a keletkező mágneses nanorészecske mérete is [17,91].

Az utóbbi évtizedekben az ún. intelligens hidrogélek lehetséges technológiai és gyógyászati felhasználását széles körben vizsgálták. Ezek az anyagok a kísérleti körülmények kismértékű változására drasztikus térfogatnövekedéssel illetve csökkenéssel reagálnak. Számos kutatás igazolta, hogy a gélek konformációs állapotát különböző fizikai-kémiai paraméterek határozzák meg, ilyen a pH, az oldott só mennyisége, az oldószer koncentrációja, a hőmérséklet, a látható fény és a külső elektromos illetve mágneses tér. A ferrogélek (a külső mágneses térre érzékeny mágneses részecskéket tartalmazó hidrogélek) ipari és gyógyászati alkalmazása a mágneses térrel történő könnyű manipulálhatóságuknak köszönhetően is igen ígéretes [19].

3. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

3.1. Anyagok

Kísérleti munkám során többségében Reanal gyártmányú, analitikai tisztaságú vegyszereket használtam. Az ettől való eltéréseket a módszerek leíráskor jeleztem. A méréseket szobahőmérsékleten (25 ± 1 °C) és légköri nyomáson végeztem el.

3.1.1. Huminsav- és humát-oldat készítése

A vizsgálatokhoz dudari barnaszénből illetve keszthelyi tőzegből hagyományos lúgos extrakcióval illetve az IHSS előirat szerint [37] kinyert huminsavból készített huminsav- és nátrium-humát oldatot használtam. A tömeg alapján bemért szilárd anyagot 0,1 M koncentrációjú NaOH-ban és Millipore-vízben oldottam fel, így Na-humát-oldatot kaptam. A szükséges lúgoldat mennyiségét a potenciometriás titrálások alapján meghatározott teljes aciditás értékéből (a savas funkciós csoportok mennyisége mmol-ban kifejezve 1 g szilárd anyagra vonatkoztatva) számítottam ki (mintától függően 3 és 6 mmol/g közötti érték). Az ekvivalens mennyiségű NaOH hozzáadását követően az oldódás elősegítésére ultrahangos homogenizálást alkalmaztam. A bemért szilárd anyag még így sem oldódott fel teljes mértékben, melynek tömegét visszaméréssel határoztam meg. A humát-oldatot 0,22 μm-es membránt alkalmazva WHEATON-típusú szűrőn, vízsugár-szivattyú segítségével szűrtem át. A szűrő által visszatartott szilárd anyagot 100°C-on 3 órán keresztül szárítószekrényben szárítottam tömegállandóságig. Az adszorpciós sorozatok összeállításánál és az egyéb kísérletek során a nem oldódott rész tömegével korrigált koncentráció-értékeket alkalmaztam. Huminsav-oldat készítéséhez a nátrium-humát oldatot frissen regenerált és klorid-ion mentesre mosott kationcserélő oszlopon (Varion KSM) engedtem át. A kísérletek során az eredeti és az abból hígítással készült huminsav- és humát-oldatokat használtam.

3.1.2. Magnetit előállítása

A kísérleteim során az irodalom [73,93,94] szerint elkészített magnetit-szuszpenziót használtam. Az előállítás első lépéseként kristályos $FeCl_3$-ból és $FeCl_2$-ből tömény oldatokat

készítettem és 0,2 μm pórusméretű mikroszűrőn átszűrtem, majd ezeket egy főzőpohárban összekevertem. A beoltást intenzív keverés mellett hajtottam végre: 200 cm^3 vízhez 0,2 cm^3 koncentrált vas-só-oldatot adtam, majd néhány csepp tömény NaOH oldattal kicsaptam (sárga és zavaros lett). A szükséges lúgoldatot (2,05 mol szilárd NaOH 100 cm^3 vízben feloldva) intenzív keverés mellett két részletben adtam az elegyhez. Az első adag hatására melegedés közben vörösbarna csapadék vált ki, majd fekete szuszpenzió keletkezett. Néhány perces intenzív keverés után a csapadékot Millipore vízzel dekantáltva mostam a semleges kémhatás eléréséig, majd HCl segítségével a pH-t ~2-re beállítottam. A savas szuszpenziót vízzel mostam a peptizálódás eléréséig, majd dializáltam 1 mM koncentrációjú HCl-oldattal szemben. A dialízis hatékonyságát a szol vezetőképességének mérésével ellenőriztem.

A szuszpenzió szárazanyag-tartalmát a következőképpen határoztam meg: ismert térfogatú magnetitet 100 °C-on, szárítószekrényben hevítettem a tömegállandóság eléréséig, majd analitikai mérlegen visszamértem a szilárd anyag tömegét. A kísérletek során a tömény, és az abból hígítással elkészített szuszpenziókat használtam.

3.2. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

3.2.1. Potenciometriás sav-bázis titrálások

Az oldategyensúlyok jellemzésére gyakran alkalmazott módszer a potenciometriás sav-bázis titrálás, melynek segítségével a részecskék a felületi töltésállapota, illetve a protonálódási folyamatok állandói határozható meg. A titrálás során nagy figyelmet kell fordítani a kísérleti körülmények megválasztására, ugyanis a mért értékeket sok tényező befolyásolja (a használt elektród állapota, a háttérelektrolit mennyisége és minősége, a hőmérséklet stb.). Ezen okok miatt a titráló rendszer kalibrációja elengedhetetlen. A mért adatok kiértékelése a H^+/OH^- ionok anyagmérlege alapján (a kiindulási és egyensúlyi koncentrációkat felhasználva), az adszorpciós modell szerint történt.

A potenciometriás titrálásokat 665 Dosimat típusú (Methrom) automata titráló berendezéssel végeztem el, kombinált üvegelektródot (Radelkis OP-0808 P) alkalmazva. A mérőrendszerhez két mérőoldatot tartalmazó feltét és egy precíziós potenciométer kapcsolódik. A titrálás vezérlését és az adatok gyűjtését a Kolloidkémiai Tanszéken kifejlesztett AUTOTITR szoftver végzi. Mint ismeretes, a levegőben található CO_2 mennyisége jelentősen befolyásolja a sav-bázis titrálások eredményét, ezért a kísérletek során N_2-gáz áramoltatásával biztosítottam az inert atmoszférát. A titrálások előtt a vizsgálandó szuszpenziókat illetve oldatokat 15 percen keresztül N_2-gázzal buborékoltattam át. A mérendő minta homogén eloszlását mágneses keveréssel valósítottam meg. A mérőoldatokat a berendezéshez zárt csőrendszeren csatlakozó edényben tároltam.

A mérőrendszer hitelesítése három pufferre való kalibrációval történt, melyet kétnaponta ellenőriztem. A lúg (~0,1 M NaOH) mérőoldat pontos koncentrációját benzoesav, a savét (~0,1 M HCl) pedig a már ismert koncentrációjú NaOH-oldat segítségével határoztam meg. Az állandó ionerősség biztosítása érdekében háttérelektrolitként megfelelő mennyiségű NaCl-oldatot használtam, az elektrolit koncentrációja 0,001 és 1 M között változott.

A nettó felületi protontöbblet (Δn^{σ}) meghatározása a H^+/OH^- ionok anyagmérlegének számításán alapul, amely magában foglalja ezen ionok kísérleti aktivitási együtthatóinak kiszámítását is [76]. A nettó felületi protontöbbletet a H^+ ($n^{\sigma}_{H^+}$) és OH^- ($n^{\sigma}_{OH^-}$) ionok felületi többleteinek különbségeként definiálhatjuk, amelyet a szilárd anyag egységnyi tömegére vonatkoztatunk. A felületi többletmennyiséget (n^{σ}_i) híg oldatból történő adszorpció esetén az i oldott anyag kezdeti ($c_{i,0}$) és egyensúlyi koncentrációja ($c_{i,e}$) alapján számíthatjuk [95] (n^{σ}_i =

$V(c_{i,0} - c_{i,e})/m$, ahol V a folyadékfázis térfogata és m az adszorbens tömege) [26-29]. A megfelelő mennyiségű és minőségű háttérelektrolit titrálása alapján a H^+/OH^- aktivitást a koncentráció függvényében ábrázolva (Gran ábrázolás [96]), az erre illesztett egyenes meredeksége megadja a H^+/OH^- ionok kísérleti aktivitási együtthatóját. Ezeket felhasználva számoljuk a $n^{\sigma}_{H^+}$ és a $n^{\sigma}_{OH^-}$ értékeket a titrálás minden pontjára a kiindulási és az egyensúlyi koncentrációk segítségével.

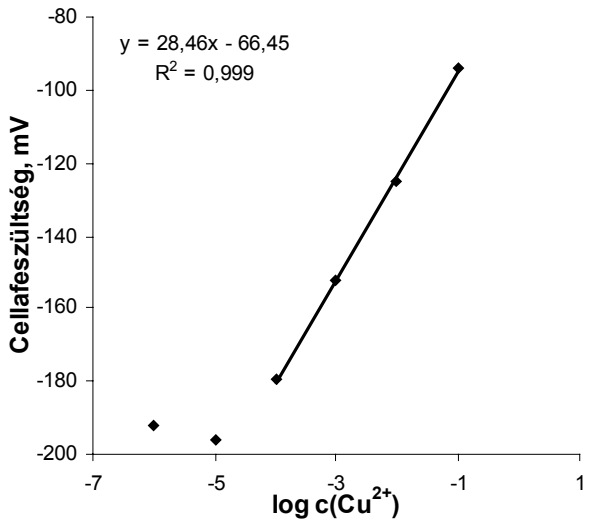
Mivel ez a módszer a H^+/OH^- ionok határfelületen lejátszódó protolitikus folyamatok eredményeként bekövetkező a folyadékfázisbeli koncentráció-változásának meghatározásán alapul, ezért a titrálandó anyag bármiféle savas/lúgos szennyeződése hamis eredményekhez vezet, ezért nagyon körültekintő minta-előkészítés szükséges. Munkám során a barnaszénből illetve tőzegből kinyert huminsav minták disszociációjának és a különböző fémionokkal való komplexképződési reakciójának, továbbá az általam szintetizált magnetit felületi töltéstulajdonságainak pH- és ionerősségfüggését vizsgáltam ezzel a módszerrel.

3.2.2. Potenciometriás titrálások ion-szelektív elektróddal

3.2.2.1. Réz(II)-ionszelektív elektródos mérések

Munkám során a kinyert különböző humuszanyagok rézkomplexálási tulajdonságait vizsgáltam. A komplexképződés mértékét a szabad rézion mennyiségének Cu(II)-ionszelektív elektróddal (Radelkis OP-Cu-0711P/1) történő potenciometriás mérése alapján határoztam meg. Referenciaelektródként egy Ag/AgCl vonatkozási elektródot (Radelkis OP-0820P) használtam.

A réz(II)-szelektív- és a referenciaelektród kondicionálását az elektród "Használati útmutató"-jában leírtak szerint végeztem el. Ezt követően az elektródot kalibráltam egy ismert koncentrációjú ($c = 10^{-6}$-10^{-1} M), állandó ionerősségű (I = 0,3 M) és pH-jú (pH~4) oldatsorozat segítségével. A kalibrációs görbe az 3.1. ábrán látható. Az útmutatóban leírtaktól eltérően az elektród válasza itt csak szűkebb, 10^{-4} és 10^{-1} M közötti koncentráció-tartományban tekinthető lineárisnak, a kalibrációs egyenes meredeksége kétértékű ionoknak megfelelően ~29 mV. A különböző időpontokban mért kalibrációs görbe pontjait célszerű bizonyos időközönként ellenőrizni a mért értékek kismértékű szórása miatt. Az eltérést 5 mV-on belül elfogadhatónak tekinthettem.



3.1. ábra Réz(II)ion-szelektív elektród kalibrációs görbéje

A titráló oldat készítése $Cu(NO_3)_2$ * 5 H_2O szilárd bemérésével történik. Az ilyen módon elkészített oldat koncentrációja nem pontos, annak meghatározása a Cu^{2+}-ionok EDTA-val való komplexometriás titrálásával lehetséges murexid indikátor mellett. Az EDTA-oldat pontos koncentrációja Zn^{2+}-ionok segítségével, komplexometriás titrálással határozható meg eriokrómfekete-T indikátor mellett. A komplexometriás módszerek részletes leírása megtalálható a [97] irodalmi forrásban. Fontos megjegyezni, hogy kísérleti tapasztalataim szerint a réz(II)-oldat nem tekinthető időben stabilnak, ezért célszerű ebből hetente újat készíteni.

A rézkomplexképződési vizsgálatok gyakorlati kivitelezéséhez Radelkis OP-930/1 automata bürettát használtam, amely egy Radelkis OP-936 típusú pipettázó egységgel rendelkezik. A rézion-szelektív elektródot és a vonatkozási elektródot Radelkis OP-208/1 típusú precíziós digitális pH-mérőhöz csatlakoztattam. A mérésekhez egy magas állású, 100 cm^3-es főzőpoharat használtam, a mintát pedig levegőtől elzártan titráltam. A minta homogén eloszlását mágneses keveréssel biztosítottam. A mérés megkezdése előtt 5 perces előkeverési fázist alkalmaztam. A titráló oldat adagolása 50 µl-enként történt, az egyes porciókat 15-20 másodperc keverési időt követően adtam a mintához. Az elektromotoros erő értékét a keverési fázis végén olvastam le. A titrálást addig folytattam, amíg az elektromotoros erő értéke állandóvá vált (a változás néhány tized mV-on belül maradt).

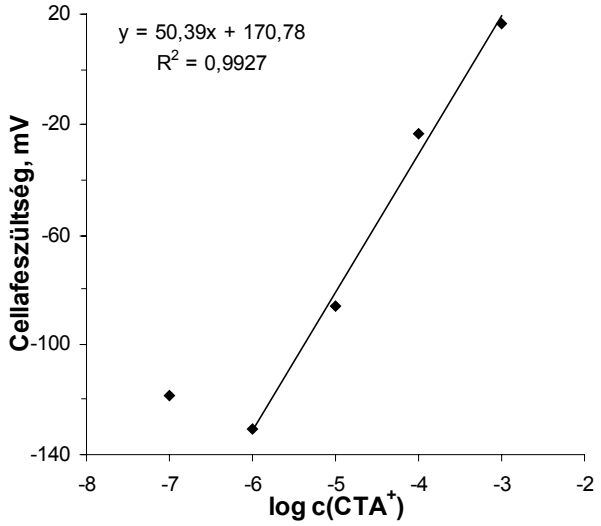
A titrálandó mintákat a következők szerint készítettem el: a 100 cm^3-es minta ismert mennyiségű huminsavat tartalmazott, az ionerősséget szilárd KNO_3 hozzáadásával állítottam be 0,05 M értékre. A megfelelő pH-t (pH~5, ~6 illetve ~7) szilárd hexametilén-tetramin

(Hexamin B) illetve 0,1 M HNO_3 hozzáadásával értem el. Néhány esetben nem oldatból, hanem szilárd formában mértem be a huminsavat, és 0,1 M NaOH-oldatban oldottam fel, majd 0,1 M HNO_3-oldat segítségével állítottam be a kívánt pH-értéket.

3.2.2.2. Tenzidion-szelektív elektródos mérések

Munkám során a kinyert különböző humuszanyagok és kationos tenzidmolekulák közötti ionpár-képződési folyamatokat is vizsgáltam. A titrálások során kationos tenzidként cetil-trimetil-ammónium-bromidot (CTABr) használtam. Az ionpár-képződés mértékét a szabad CTA^+ mennyiségének tenzid-ionszelektív elektróddal (Metrohm 6.0507.120) történő potenciometriás mérése alapján határoztam meg. Referenciaelektródként egy Ag/AgCl vonatkozási elektródot (Radelkis OP-0820P) használtam.

A tenzidion-szelektív- és a referenciaelektród kondicionálását az elektród "Használati útmutató"-jában leírtak szerint végeztem el. Ezt követően az elektródot kalibráltam egy ismert koncentrációjú ($c = 10^{-7}$-10^{-1} M) és állandó ionerősségű (I = 0,005 M) oldatsorozat segítségével. A kalibrációs görbe a 3.2. ábrán látható.



3.2. ábra Tenzidion-szelektív elektród kalibrációs görbéje

Az elektród válasza a 10^{-6} és 10^{-2} M koncentráció-tartományban tekinthető lineárisnak, ám még itt sem kaptam teljesen Nernst-i választ, a kalibrációs egyenes meredeksége kisebb, mint -59 mV. A különböző időpontokban mért kalibrációs görbe pontjai

kissé szórnak, ezért azokat célszerű bizonyos időközönként ellenőrizni. A mért értékektől való eltérés 5 mV-on belül elfogadhatónak tekinthető.

A titráló oldat készítése CTABr szilárd bemérésével történik. Az így elkészített oldat koncentrációja nem pontos, annak meghatározása frissen tisztított nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) titrálásával lehetséges. Kísérleti tapasztalataim szerint a CTABr-oldat időben nem tekinthető stabilnak, ezért célszerű legalább hetente újat készíteni.

A tenzid kationokkal való ionpár-képződés vizsgálatok gyakorlati kivitelezéséhez ugyanazt a kísérleti összeállítást használtam, mint a rézkomplexálás tanulmányozása esetén (Radelkis OP-930/1 automata büretta Radelkis OP-936 típusú pipettázó egységgel; a tenzidion-szelektív elektród és a vonatkozási elektród Radelkis OP-208/1 típusú precíziós digitális pH-mérőhöz csatlakoztatva). A titrálandó mintát egy magas állású, 100 cm^3-es főzőpohárba helyeztem és a levegőtől (fóliával, parafilmmel) elzártan titráltam. A minta homogén eloszlását mágneses keveréssel biztosítottam. A mérés megkezdése előtt 5 perces előkeverési fázist alkalmaztam. A titráló oldat adagolása 50-100 µl-enként történt, az egyes porciók között 2 perc keverési időt biztosítottam. Az elektromotoros erő értékét a keverési fázis végén olvastam le. A titrálást addig folytattam, amíg az elektromotoros erő értéke állandóvá vált (a változás néhány tized mV-on belül maradt).

Elsőként a két különböző huminsav ionpár-képzési tulajdonságait vizsgáltam, ekkor a titrálandó minta (100 cm^3) csak adott mennyiségű (0,003 g) huminsavat tartalmazott, a megfelelő kémhatást (pH~4, ~7 illetve ~9) 0,1 M HCl vagy NaOH hozzáadásával értem el. Az ionerősséget számított mennyiségű szilárd NaCl feloldásával állítottam be. A szerves savak hatásának tanulmányozása esetén a titrálandó mintát az előbb leírtak szerint készítettem el, majd hozzáadtam 1 cm^3 0,01 M koncentrációjú szalicilsavat, oxálsavat, vagy glicint (Riedel de Haën gyártmány), illetve ezek keverékét.

3.2.3. Magnetit nanorészecskék jellemzése

A szintetikus vas-oxidot és a nanokompozitot röntgen-diffrakciós módszerrel azonosítottuk [14,73] Philips PW 1830/PW 1820 röntgendiffraktométer segítségével, amelyet reflexiós módban, CuK_α besugárzással (λ = 0,154 nm) használtunk. A mintákat réz mintatartóban, 2 és 80 2Θ°szög között mértük. A magnetit röntgendiffraktogramja alapján a

(400) reflexióhoz rendelhető diffrakciós csúcs vonalkiszélesedésének adataiból meghatározható a közepes részecskeméret a Scherrer-összefüggés segítségével [28].

$$\mathbf{D = K*\lambda/L*\cos\Theta}$$

A képletben szereplő D a közepes részecskeméret, K a Scherrer-állandó (értéke 0,94), λ a röntgensugár hullámhossza (0,154 nm), Θ a diffrakciós csúcs maximumának helye (radiánban), L pedig a diffrakciós csúcs szélessége (radiánban).

Az előállított nanorészecskék méretanalízise transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) történt. A vizsgálatokhoz 100 kV-os gyorsítófeszültségű Megaview-II digitális kamerával felszerelt Philips CM-10 típusú készüléket használtunk (a mikrószkóp maximális felbontása ~0,2 nm). A tömény rendszerekből híg vizes szuszpenziót készítettem és Formwahr réteggel bevont, 2 mm átmérőjű rézhálóra cseppentettem. A méreteloszlást kb. 100 részecske alapján UTHSCSA Image Tool 2.00 szoftverrel határoztam meg.

A fagyasztva szárított (liofilizált) magnetit minta fajlagos felületét (a^s) N_2-adszorpcióval (BET-módszer) határoztuk meg Micrometrics Gemini II 2375 készülékkel.

3.2.4. A magnetit részecskék töltésállapotának jellemzése

A részecskék töltésállapotát jellemző zéta-potenciál meghatározását Zetasizer 4 készülék (Malvern, UK) kapilláris cellájában (ZET 5104) Windows alatt futó PCS ZETA program segítségével végeztem el [98].

A műszer optikai rendszere a He-Ne lézer fényforrásból kiinduló fénysugárból azonos úthosszakat befutó, egymást keresztező, kölcsönösen koherens sugárnyaláb-párt hoz létre. Az elektroforézis cella platinázott platina elektródái között az elektromos mezőben mozgó részecskék a fotonokkal ütköznek és a mozgás irányától függően megváltoztatják a lézerfény frekvenciáját (Doppler-eltolódás). Az eltolódás mértékéből a részecskék sebessége, a cellában bekövetkező potenciálesés ismeretében pedig az elektroforetikus mobilitás (u_E) kiszámítható:

$$\mathbf{v = qE/6\pi\eta a = u_E * E}$$

Ahol **v** a részecske sebessége (elektromos térben), **q** a részecske töltése, **E** az elektromos mező térerővektora, **η** a közeg viszkozitása, **a** a részecske sugara, **u** pedig a részecske elektroforetikus mobilitása. Az elektroforézis során a műszer nagy feszültségkülönbségekkel és kis impulzusidővel dolgozik, ezáltal biztosított a vizsgálandó rendszer elektrokémiai stabilitása (nem indul meg a víz elektrolízise, így elkerülhető a buborékképződés, mely zavarná a mérést).

A zeta-potenciál (ζ) az elektrokinetikailag meghatározott elektroforetikus mobilitás alapján számítható a Henry-törvény segítségével ($u_E = (2\zeta\varepsilon/3\eta)f(\kappa a)$, ahol ε a közeg permittivitása, η pedig a viszkozitása) [28,29]. Az elektromos kettősréteg szerkezete befolyásolja a zeta-potenciált, azaz a κa értéke (a részecske méretének és a kettősréteg vastagságának az aránya) határozza meg ezt az elektrokinetikus mennyiséget. Ha a κa értéke kicsi (κa<<1), a részecskét ponttöltésnek tekinthetjük, ekkor a Hückel-egyenletet használhatjuk ($\zeta = (3 \cdot u_E \cdot \eta)/(2 \cdot \varepsilon)$). Ha a κa értéke nagy (κa>>1), a kettősréteg szinte teljesen sík, ebben az esetben a Smoluchowski-egyenlet ($\zeta = \cdot u_E \cdot \eta/\varepsilon$) adja a zéta-potenciált. Az elektroforetikus mobilitás méréseket 0,002 M-os NaCl jelenlétében végeztük el; 1:1 elektrolit esetén a κ ~0.1 nm^{-1}, a részecskeméret ~100 nm, ekkor a κa ~10. Ezeket a körülményeket figyelembe véve a zéta-potenciál értékeket a Smoluchowski-egyenlet használatával számítottuk.

A műszer beállításait egy standard latex minta zeta-potenciáljának mérésével ellenőriztem. Az irodalmi érték -55mV, a mért adat pedig a műszer méréshatárán (±5 mV) belül esett. A pH illetve a jelenlévő huminsav magnetit szol elektrokinetikus tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálata előtt a szuszpenzió optimális hígítási arányának meghatározását végeztem el. Különböző koncentrációjú kolloid rendszereket állítottam elő, melyek vizsgálatával kerestük meg azt a hígítási arányt, amikor a szórt intenzitás közepes értékű (~10^5 beütés másodpercenként).

A mérésekhez 20 cm^3 térfogatú rendszereket készítettem el, melyekben állandó volt a magnetit mennyisége és az ionerősség (0,002 M NaCl). Figyelembe véve az előzetes vizsgálatokat a mérendő minták 0,055 g/dm^3 szilárd magnetitet tartalmaztak. A híg diszperziók pH-ja 3 és 10 között változott, melyet 0,1 M HCl vagy NaOH oldatok segítségével állítottam be, majd a cellába töltés előtt közvetlenül is ellenőriztem. Az adszorbeált huminsav magnetit zeta-potenciáljára gyakorolt hatásának vizsgálata során a jelenlevő HA mennyisége 0,005 mM és 0,1 mM között változott (0,09-1,79 mmol HA/g

magnetit). A mérést megelőzően minden minta esetén 1 perces ultrahangos kezelést alkalmaztam az azonos körülmények elérése érdekében.

3.2.5. A nanorészecskék méretének jellemzése

A híg diszperziókban található részecskék méretét és méreteloszlását Zetasizer 4 (Malvern, UK) dinamikus fényszórásmérő (DLS) készülékkel határoztam meg. A műszert számítógép vezérli, az adatgyűjtést illetve feldolgozást a berendezés 64 csatornás korrelátoregysége folyamatosan végzi. Az alkalmazott fényforrás 3,5 mW teljesítményű He-Ne lézer (λ = 632,8 nm), a szórt fény intenzitását fotonsokszorozó méri a beütésszámok alapján [98].

A méret analízise során korrelációt keresünk egy szabadon diffundáló részecske két térbeli pozíciója között adott t és egy későbbi t+τ időben. A késleltetési idő (τ) megegyezik azzal az idővel, amely két részecskének egymáshoz viszonyított olyan mértékű elmozdulásához szükséges, hogy a szórt fény relatív fázisa 0-ról π radiánra változzon. A részecskék rendezetlen mozgása miatt a fotonsokszorozó által megfigyelt kicsiny térrészben szórt fény intenzitása időben változik, fluktuál.

A DLS-mérés során a diszperziós közegben szabad transzlációs diffúziós mozgást végző részecskék által szórt fény intenzitásának idő szerinti korrelációs függvényét határozzuk meg. Mivel polidiszperz rendszerek esetén a korrelációs függvény nem írható le egyszerű exponenciális összefüggéssel, ezért ezeket a függvényeket kumuláns módszerrel analizáltam. Ekkor a késleltetési idő feltételezett eloszlása alapján az elsőrendű autokorrelációs függvény ($g^1(\tau)$)az alábbi összefüggéssel adható meg: $g^1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau + (\mu_2/2!)\tau^2 + (\mu_3/3!)\tau^3 + ...$, ahol Γ az átlagos késleltetési idő reciproka. Γ az eloszlás átlagát jellemzi, μ_2 a szélességét, μ_3 pedig a szimmetrikustól való eltérést. A diffúziós együttható (D_t) számítható: $\Gamma = D_t q^{\alpha}$, ahol a szórási vektor (q) a következő módon adható meg: $q = (4\pi n/\lambda)\sin(\Theta/2)$. Ha α értéke 2 ($qR_H<<1$), akkor a transzlációs diffúzió a meghatározó mozgásfajta, ha az α értéke 3 ($qR_H>>1$), akkor a belső szegmensmozgás a mért rendszer jellemző dinamikája.

Ha az intenzitás fluktuációt meghatározó dinamika a transzlációs diffúzió, akkor a hidrodinamikai sugár (**R_H**) a Stokes-Einstein egyenlet ($R_H = kT/6\pi\eta D_t$) alapján számítható ki. Az egyenletekben: n az oldat törésmutatója, λ lézerfény hullámhossza, Θ a szórásszög, k a

Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet és η a közeg viszkozitása. Monodiszperz, izometrikus részecskék híg diszperziója esetén a számolt részecskeméret reális.

A mérendő minták 0,055 g/dm^3 szilárd magnetitet tartalmaztak, az ionerősség állandó volt (0,002 M NaCl). A híg diszperziók pH-ja 3 és 10 között változott, melyet 0,1 M HCl vagy NaOH oldatok segítségével állítottam be, majd a cellába töltés előtt közvetlenül is ellenőriztem. Az adszorbeált huminsav magnetit aggregációra gyakorolt hatásának vizsgálata során a jelenlevő HA mennyisége 0,001 mM és 0,1 mM között változott (0,09-1,79 mmol HA/g magnetit). A mérést megelőzően minden minta esetén 1 perces ultrahangos kezelést alkalmaztam az azonos körülmények elérése érdekében.

A koaguláláskinetikai vizsgálatokhoz a hígulást figyelembe véve kétszeres koncentrációjú (0,11 g/dm^3 szilárd anyag-folyadék arányú és 0-0,2 mM mennyiségben huminsavat is tartalmazó) magnetit szolokat ill. elektrolit-oldatokat (0-520 mM) készítettem el, a minták pH-ját 0,1 M HCl vagy NaOH oldatok segítségével állítottam be a kívánt értékekre (pH~4 ill. ~6). Minden mérés esetén 1 ml huminsav nélküli illetve különböző mennyiségben humátot is tartalmazó magnetit szolt a küvettába mértem, 1 percig ultrahangos kádban diszpergáltam, majd 1 ml elektrolit-oldatot hozzáadva azonnal indítottam az adatgyűjtést. Az elektrolit koncentrációját addig növeltem, míg a kapott részecskeméretek a só mennyiségétől függetlenné váltak.

3.2.6. Tömény rendszerekben kialakuló szerkezet vizsgálata

A reológia az anyagok (testek) folyással együttjáró deformációjával foglalkozó tudományterület. Az elméleti megközelítés szerint megkülönböztetünk egyszerű és az ezek kombinálásával létrehozható összetett reológiai testeket. A csoportosítás alapját a nyírás, a deformáló erő hatására kialakuló deformáció és folyási viselkedés minősége szolgáltatja. Az egyszerű testekhez tartoznak a tisztán rugalmas (elasztikus), folyékony (viszkózus) vagy képlékeny (plasztikus) tulajdonságokkal rendelkező anyagok. Ezek kombinálásával jönnek létre a különféle összetett (pl. viszkoelasztikus) reológiai testek [26-29].

A deformáló erő hatására kialakuló folyás vizsgálata viszkoziméterrel történik. Ha az áramlás kapillárisban indul meg, akkor a folyás kapilláris, ha résben, akkor pedig rotációs viszkoziméterrel tanulmányozható. Ez utóbbi esetében a vizsgálandó anyag két koncentrikus henger, kúp-lap illetve két lap között helyezkedik el, amelyből az egyik egység rögzített, a másik forgatható. Az erőnek a henger (vagy lap) felületegységre vonatkoztatott nagyságát,

azaz a nyírófeszültség értékét a forgási sebesség növelésével változó sebességgradiens (D) függvényében ábrázolva juthatunk a folyásgörbékhez. A τ-D függvények minőségi és mennyiségi paraméterei (a görbe alakja, elhelyezkedése) alapján jellemezhető a vizsgált anyag. Ha a két mennyiség között lineáris az összefüggés, akkor ideális (newtoni) folyadékról beszélünk, ettől pozitív illetve negatív irányú elhajlást mutatnak a dilatáns (nyírásra szilárduló) és a szerkezeti viszkózus (nyírásra elfolyósodó) anyagok. A plasztikus és pszeudo-plasztikus rendszereknél az áramlás egy bizonyos küszöbértéket (abszolút ~ (τ_0), vagy nulla sebességgradiensre extrapolált (τ_B) folyáshatár) elérve indul meg, ettől kezdve a folyásgörbe többé-kevésbé lineáris. Erre a szakaszra egyenest illesztve a tengelymetszet a folyáshatár (τ_B), a meredekség pedig a plasztikus viszkozitás (η_{pl}) értékét szolgáltatja: $\tau = \tau_B + \eta_{pl} *D$ a Bingham modell szerint.

A folyásgörbéket HAAKE RS 150 reométerrel vettem fel, a vizsgálatokhoz DC60/2° kúp-lap geometriájú titán mérőfejet használtam. Az előállított magnetit szuszpenzióból centrifugálással (Sorwall készülékben 30 percig 13000 rpm-en) készítettem megfelelő töménységű (1,09 g/cm^3) mintákat. A rendszerek összemérése után 0,1 M HCl illetve NaOH oldatokkal beállítottam a megfelelő pH-értékeket (~4 illetve ~8). A vizsgálandó minták 0,01 illetve 0,1 M NaCl-ot tartalmaztak. A méréseket 1 nap állás után végeztem el. A nyírófeszültséget 1 perc alatt növeltem 0 1/s-ról 100 1/s-ra (felszálló ág), majd újabb 1 perc alatt 0 1/s-ra csökkentettem (leszálló ág).

3.2.7. Adszorpciós kísérletek

Az adszorpciós méréseket mindig azonos körülmények között (szobahőmérsékleten és légköri nyomáson) végeztem el. A vizsgálandó sorozatokban állandó értéken tartottam a magnetit-szuszpenzió mennyiségét (a szilárd/folyadék arány 0,3 g/dm^3) és az elektrolit koncentrációját (0,01, 0,1 illetve 0,5 M). A mérések során a rendszer pH-ját és a hozzáadott humát mennyiségét változtattam. A huminsav savas funkciós csoportokra vonatkoztatott kiindulási mennyisége 0 és 0,5 mM közötti érték volt minden sorozatban. A megfelelő kémhatást 0,1 M koncentrációjú HCl- illetve NaOH-oldat adagolásával értem el. A kívánt pH-érték beállítását követően a szuszpenziók térfogatát minden esetben 0,01 dm^3-re egészítettem ki. Az adszorpciós idő minden sorozat esetén 24 óra volt, a folyamatot homogenizással tettem teljessé. A minták elkészítésekor Millipore vizet használtam annak

érdekében, hogy a mérések során biztosítsam az ionmentességet (az általam bemért elektrolit-mennyiségén kívül). A 24 órás adszorpciós idő eltelte után, erőteljes homogenizálást követően ellenőriztem a szuszpenziók pH-ját.

Az egyensúlyi koncentráció meghatározását UVIKON 930 típusú spektrofotométeren, a humátok abszorpciós maximumának megfelelő 450 nm-es hullámhossznál végeztem el. Ez az analitikai módszer azért használható a koncentráció meghatározására, mert azzal arányos jelet szolgáltat a Beer-Lambert törvény érvényességi határán belül [96] (a gyakorlatban 1,6-nél kisebb abszorbancia-értékeket tekintettem megfelelőnek). A mérések során 1 cm optikai úthosszúságú kvarcküvettákat használtam. Az abszorbancia-mérésekhez szükséges tiszta felülúszó kinyerése érdekében mágneses szeparációt végeztem el. Néhány esetben ez az elválasztási módszer nem volt elég hatékony, ezért azt centrifugálással tettem teljessé (Sorwall készülékben 30 percig 13000 fordulatszámon). A mért abszorbancia néhány minta esetében 1,6-nél nagyobb értéknek adódott, ekkor a felülúszóból hígítást készítettem, melyet a számításoknál a megfelelő szorzótényezővel vettem figyelembe. Az adszorbeált mennyiséget ($\mathbf{n^{\sigma}}$) a kiindulási- ($\mathbf{c_o}$) és az egyensúlyi-koncentráció ($\mathbf{c_e}$), az adszorbens tömegének (**m**) és a folyadékfázis térfogatának (**V**) ismeretében számoltam, a következő összefüggés segítségével:

$$\mathbf{n^{\sigma} = V/m * (c_0 - c_e)}$$

Mivel a huminsav koncentrációjának megadásakor egy speciális egységet használtam (mmol savas funkciós csoport egy liter oldatban), így a megkötött humát mennyisége az adszorbeálódott savas funkciós csoportok mennyiségét mmol-ban kifejezve, a magnetit tömegére vonatkoztatva kapható meg. Az adszorpciós többletmennyiséget ábrázoltam a spektrofotometriásan meghatározott egyensúlyi koncentráció függvényében. Az így kapott izotermák alakjából következtettem az adszorpció jellegére.

Szerves anyagok (**P**) oxidokon illetve agyagásványokon (**S**) történő adszorpciójának mennyiségi jellemzése a Langmuir-izoterma segítségével történhet [26], amely szerint az egyensúlyra jellemző paraméter $\mathbf{K_L}$ az egyensúlyi állandó:

$$\mathbf{K_L = {}^{P}\Theta/\{(1 - {}^{P}\Theta) \cdot [P]\}}$$

Ahol a $\mathbf{{}^{P}\Theta = n^{\sigma}/n^{\sigma}_{m}}$ felületi borítottság mértéke, $\mathbf{n^{\sigma}}$ az adszorbeált mennyiség (mmol/g), $\mathbf{n^{\sigma}_{m}}$ pedig a monomolekulás borítottságnak, vagy az adszorpciós kapacitásnak megfelelő

adszorbeált mennyiség (mmol/g). Mivel P és S is heterogén komplexálók, a Langmuir-közelítés esetén alkalmazott feltevések - azaz az adszorbeált molekulák között nincsen kölcsönhatás és az adszorpció egymástól független, különálló, azonos erősségű vonzási helyeken megy végbe - nagyon leegyszerűsítik, és így nem írják le kielégítően a megkötődési folyamatokat [11]. Sok esetben a monomolekulás borítottságnak megfelelő adszorbeált mennyiség nem mérhető. Ekkor alkalmazható egy másik közelítésen alapuló módszer (Henry-féle értékelés), mely szerint a $n^{\sigma} << n^{\sigma}_{m}$ ($^{P}\Theta << 1$) feltétel esetén az izoterma kezdeti szakaszára illesztett egyenes meredekségének ($\mathbf{Q^a}$) segítségével kiszámítható a monomolekulás borítottságnak megfelelő adszorbeált mennyiség, mely jellemzi a megkötődési folyamatokat:

$$\mathbf{Q^a = K_L \cdot n^{\sigma}_m = konstans}$$

A felületi határrétegben található P molekulák koncentrációja a következőképpen számítható:

$$\mathbf{[P]_S = n^{\sigma}/V_S}$$

Ahol $\mathbf{V_S}$ pedig a határfelület térfogata (m^3), amely a határréteg vastagságának (**d**, m) és a fajlagos felület ($\mathbf{A_S}$, m^2/g) segítségével számítható ($V_S = A_S * d$). Az első egyenlőséget továbbalakítva és a $^{P}\Theta << 1$ feltételt felhasználva kapjuk:

$$\mathbf{[P]_S/[P] = Q_V = (K_L \cdot n^{\sigma}_{max})/V_S}$$

A $\mathbf{[P]_S/[P]}$ kifejezés a P anyag megoszlási hányadosa a tömbfázis és a felületi fázis között. Az adszorpciós kísérletek eredményei alapján mindkét huminsav esetén kiszámítottam a $\mathbf{K_L}$ (átlagos egyensúlyi állandó), az $\mathbf{n_m^{\sigma}}$ (adszorpciós kapacitás), a $\mathbf{Q_V}$ (az izotema Henry-tartományának meredeksége), és a $\mathbf{[P]_S/[P]}$ (megoszlási hányados) értékeit.

3.2.8. Molekulatömeg-eloszlás vizsgálata (HPLC-SEC)

A részecskék molekulatömeg-eloszlására, illetve annak változására irányuló kísérleteket az ERASMUS program keretében az Udinei Tudományegyetem (Olaszország)

„Produzione Vegetale e Technologie Agrarie” tanszékén Maria de Nobili professzorasszony vezetésével végeztem el.

A SEC (Size Exlusion Chromatography), vagy gélpermeációs kromatográfia oszlop gélágyában a különböző méretű (illetve alakú) részecskék eltérő sebességgel mozognak; míg a kisebb molekulák képesek, a nagyobbak sztérikus okok miatt nem tudnak behatolni a gélszemcsék belsejébe, azaz kizáródnak. A részecskék haladási sebességét az álló- és a mozgófázis között beálló egyensúlyt jellemző megoszlási hányados ($\mathbf{K_{av} = (V_e - V_0)/V_x}$, ahol $\mathbf{V_e}$ az elúciós-, $\mathbf{V_x}$ a gél-, $\mathbf{V_0}$ pedig a holttérfogat, azaz a pórusokban található folyadék mennyisége) határozza meg. $\mathbf{K_{av}}$ értéke 0 és 1 közé esik, kis molekulák esetén közel egy, illetve a kizáródottakra nulla ($V_e = V_0$) [99].

A részecskék molekulatömeg-eloszlását illetve annak változását Waters 600 E (MilliPore, USA) típusú HPLC-berendezéssel (HPLC: High Pressure Liquid Chromatography, vagy High Performance Liquid Chromatography) vizsgáltam, és dextrán oszlopot (Sephadex G50, Pharmacia Biotech) használtam. Az oszlop holttérfogatának meghatározására egy Blue dextránnal történő elúciót végeztem el. Az eluálódott minta koncentrációjának meghatározása Waters 484 UV-VIS detektor segítségével történt, $\lambda = 400$ nm hullámhossznál. Az adatok feldolgozását és kinyomtatását Waters 745 B típusú printer végezte. A kísérletek során kipróbáltam egy pórusos szilika oszlopot (Biosil SEC 250) is, amit talajból és tőzegből kinyert huminsavak esetén sikerrel alkalmaznak [45]. Ám a barnaszénből kinyert huminsav olyan erősen kötődött a gélágyhoz, hogy teljesen eltömítette a szilikaoszlopot.

A megkötődési folyamatok tanulmányozása során a kiindulási huminsav-oldat és az egyensúlyi felülúszók molekulatömeg-eloszlását vizsgáltam. A különböző ionerősségű és kémhatású adszorpciós sorozatokból úgy választottam ki a mintákat, hogy azok az izoterma kezdeti (nagy affinitású), középső illetve telítési szakaszára essenek. Ezzel a módszerrel képet kaphatok arról, hogy a megkötődés során szerepe van-e a részecskék méretének (tömegének) illetve alakjának. A HPLC-vizsgálatokhoz TRIS-puffert (trisz-hidroxi-metil-amin) ($c_{TRIS} = 0{,}025$ M, áramlási sebesség: 0,5 cm^3/min) használtam eluensként és a kísérleti körülményeket (pH = 7,3, I = 25 mM) úgy választottam meg, hogy a huminsav pH- illetve ionerősség-függő aggregációjának mértékét a minimálisra csökkentsem [45]. Az injektált minták térfogata 2 cm^3 volt. Az adszorpciós sorozatok közül egyet választottam ki a SEC vizsgálatokra, ennek a pH-ja 8-as körüli volt, az ionerőssége pedig 0,01 M.

3.2.9. UV-látható spektrószkópia

Az UV-látható spektrumok felvétele UVICON 930 típusú kétfényutas spektrofotométerrel történt, az alkalmazott hullámhossz-tartomány 200 nm-től 700 nm-ig terjedt. A mérések során 1 cm optikai úthosszúságú kvarcküvettákat használtam. A mérendő minták koncentrációja 0,01 és 0,05 g/dm^3 között változott, az egyensúlyi felülúszók hígításait úgy készítettem, hogy az abszorbancia értéke 1,7-nél kisebb legyen. A spektrumok felvételét követően meghatároztam a humuszanyagok jellemzéséhez használt paramétereket ($SUVA_{254}$, Δ_{ET}, E_3/E_4 és E_4/E_6).

3.2.10. Fluoreszcencia spektroszkópia

A fluorszcencia spektrumok felvétele (Hitachi 204) típusú spektrofotométerrel történt, az alkalmazott hullámhossz-tartomány 250 nm-től 700 nm-ig terjedt. Mind az eredeti huminsavak, mind az egyensúlyi felúszók megfelelő hígításainak (c_{HA}= 0,01 g/dm^3, pH~5, c_{NaCl} = 0,1 M) felvettem a gerjesztési és az emissziós spektrumát (gerjesztés 250 nm-nél). A mérések során 1 cm optikai úthosszúságú kvarc küvettákat használtam.

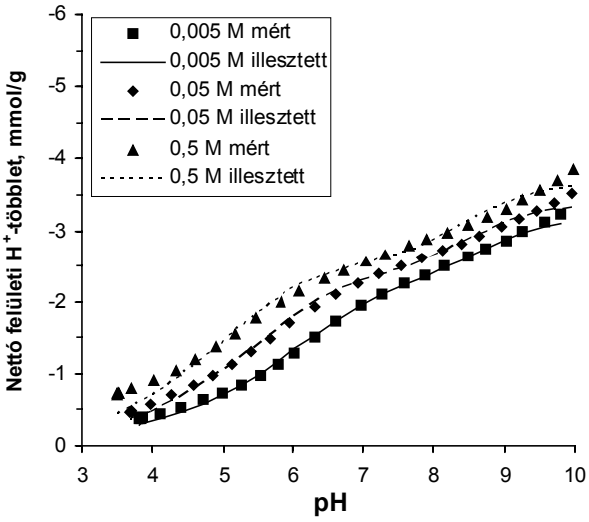
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. Huminsavak

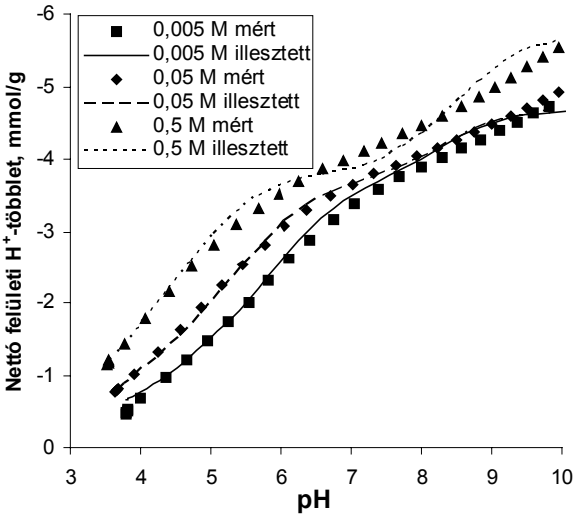
4.1.1. Potenciometriás sav-bázis titrálások

4.1.1.1. A huminsavak pH-függő disszociációja

A különböző forrásból előállított és savformában kinyert humuszanyagok funkciós csoportjainak jellemzése elsőként potenciometriás sav-bázis titrálással történt. A vizsgálandó mintákat ioncserével gondosan tisztítottam, így azok nem tartalmaztak savas, illetve elektrolitos szennyeződéseket. A kiindulási oldatokba ismert mennyiségű, savformában levő huminsavat és adott mennyiségű elektrolitot mértem be, így biztosítottam a kívánt ionerősséget. Mivel a nettó felületi protontöbblet számítása a H^+/OH^- ionok anyagmérlegén alapul, ezért ez a mennyiség abszolútértékben megegyezik a huminsav negatívan töltött, azaz a disszociált funkciós csoportjainak mennyiségével. A barnaszénből és a tőzegből kinyert huminsavak pH- és ionerősségfüggő disszociációs állapota a 4.1. és a 4.2. ábrán látható.



4.1. ábra Barnaszénből kinyert huminsav (dHA) disszociációjának pH és ionerősségfüggése



4.2. ábra Tőzegből kinyert huminsav (kHA) disszociációjának pH és ionerősségfüggése

A 4.1. és a 4.2. ábrákon jól látszik, hogy a pH növekedésével növekszik a disszociált funkciós csoportok mennyisége. Megfigyelhető a huminsav nagy molekulákra jellemző tulajdonsága is, azaz állandó pH-nál az ionerősség emelésével növekszik a nettó felületi

protontöbblet, ugyanis növekszik az elektrolit töltésárnyékoló hatása, ezáltal a funkciós csoportok disszociációja kifejezettebbé válik. A görbék alapján megállapítható, hogy pH~10-nél a nettó felületi protontöbblet, amely a minta a teljes aciditásával azonosítható, 3,9 mmol/g a barnaszénből kinyert mintára, míg 5,5 mmol/g a tőzeg eredetű huminsavra a legnagyobb NaCl-koncentrációnál.

Bármely disszociációs folyamat jellemezhető egy egyensúlyi állandóval (K, vagy pK = -logK). A huminsavak esetében általában látszólagos egyensúlyi állandókat használunk. Az ionerősség protonkötődésre kifejtett hatását különböző módokon lehet bemutatni [30,100]. Ezt a folyamatot mind a huminsavak konformációja, mind a polidiszperzitása igen jelentősen befolyásolja [101]. Az elektrosztatikus hatás leírására számos modell létezik [102], jelen munkában a diffúz kettősréteg (diffuse double layer, DDL) közelítést alkalmaztam. Feltételeztem, hogy két disszociációs lépés létezik, egyik a huminsav erősebb (L_1, karboxil-), a másik pedig a gyengébb (L_2, fenolos hidroxil-) savas csoportokhoz rendelhető (két pK modell):

$$HL_1 \Leftrightarrow L_1^- + H^+$$

$$HL_2 \Leftrightarrow L_2^- + H^+$$

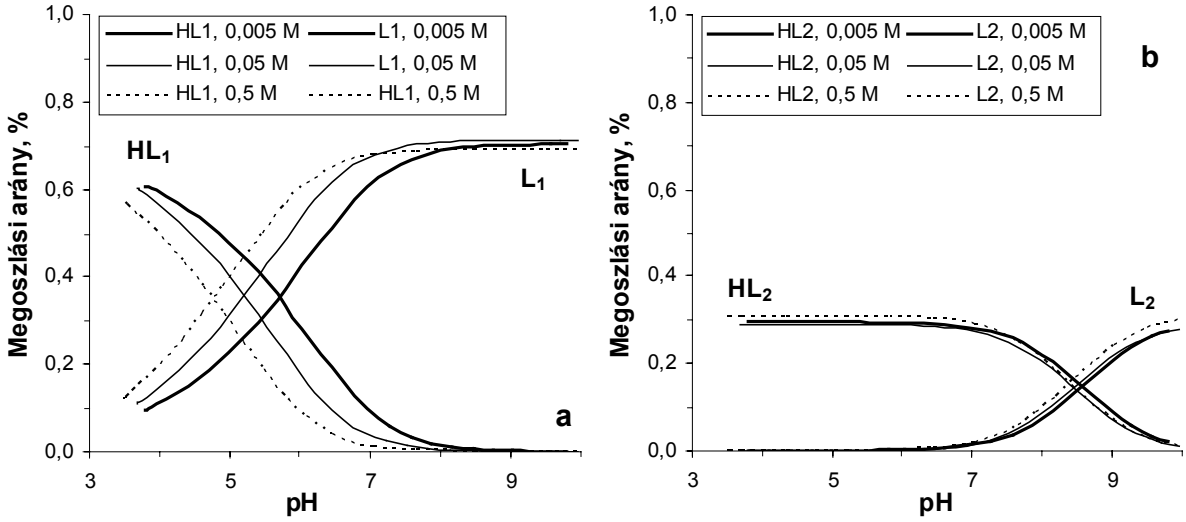
A különböző elektrolitkoncentrációkhoz tartozó sav-bázis titrálási adatok illesztését mindkét huminsav esetén FITEQL [103] szoftver segítségével végeztem el. A számításokhoz kombináltan a két pK és a DDL elektrosztatikus modellt használtam. A disszociált erősebb és gyengébb savas funkciós csoportok különböző pH-kon számított mennyiségének összege (az ábrákon folytonos vonallal jelöltem) jó egyezést mutat a mért nettó felületi protontöbblet pH-függésével, bár attól mindig kisebb értéknek adódik. Ennek az lehet az oka, hogy a magasabb pH-kon (9,5-10-es értéktől kezdve) elkezdődik a huminsavak lúgos hidrolízise, ami növekvő lúgfogyasztást eredményez, de a disszociációs modellel nem értelmezhető, így az illesztett adatok elmaradnak a mért értékektől. A két különböző saverősségű csoport számított mennyiségeit és pK értékekeit a vizsgált mintákra a 4.1. táblázatban foglaltam össze.

Minta	Teljes aciditás (mmol/g)		L_1 (karboxilcsoport)		L_2 (fenolos hidroxilcsoport)	
	mért	számolt	mennyisége (mmol/g)	pK_1	mennyisége (mmol/g)	pK_2
dHA	3,9	3,6	2,7 (~70 %)	3,7 ± 0,2	1,2 (~30 %)	6,2 ± 0,4
kHA	5,5	5,5	4,4 (~80 %)	3,1 ± 0,3	1,1 (~20 %)	5,9 ± 0,6

4.1. táblázat A kétféle huminsav savasságának jellemző paraméterei (dHA: dudari barnaszén huminsav, kHA: keszthelyi tőzeg huminsav)

A táblázatban szereplő kétféle huminsavat összehasonlítva jól látható, hogy a tőzegből származó minták nagyobb teljes aciditással bírnak, ami jól egyezik az irodalomban közölt eredményekkel [1,2]. A két savas csoport disszociációját jellemző pK-értékek a tőzeg huminsav esetén kisebbek, ami arra utal, hogy erősebb sav, azaz már kisebb pH-kon anionos formába kerülnek a funkciós csoportok, mint a barnaszén huminsavnál.

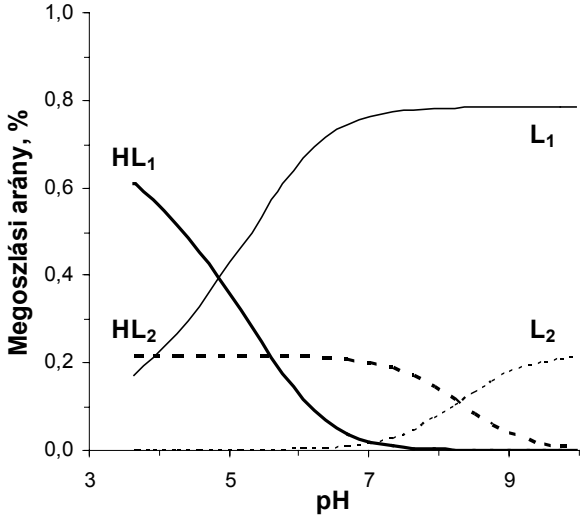
A huminsavak közötti különbségek a 4.3. és a 4.4. ábrákon is megmutatkoznak, főként a karboxilcsoportok (L_1) esetén; a kiindulási pH-n a barnaszén HA esetén a disszociált forma aránya kisebb, mint 0,2, míg a tőzeg HA mintánál ez nagyobb értéknek adódik. Hasonló jelenség tapasztalható a hidroxilok (L_2) esetén is, a csoportok deprotonálódása a tőzegből származó mintánál már alacsonyabb pH-kon megkezdődik. A funkciós csoportok megoszlásának vizsgálata azt mutatja, hogy míg a tőzeg huminsavban a teljes savasság ~80 %-a a karboxilcsoportokhoz rendelhető, addig ez az érték a másiknál kevesebb, csak ~70 %-nak adódik. A fennmaradó rész a fenolos hidroxilcsoportokkal azonosítható, azaz a gyengébb savas csoportok mennyisége ~20 %-a tőzeg HA-nál és ~30 % a barnaszén HA-nál.



4.3. ábra A barnaszén huminsav **(a)** karboxil- és **(b)** hidroxilcsoportjainak nem disszociált (HL_1 ill. HL_2, teli szimbólumok) és anionos formáinak (L_1 ill. L_2, üres jelölők) pH- és ionerősségfüggő eloszlása

A 4.3. ábra (a) és (b) részein jól látszik, hogy mind a pH, mind az ionerősség jelentősen befolyásolja a funkciós csoportok nem disszociált és anionos formáinak eloszlását. Ez a hatás főként a savasabb karakterű karboxilcsoport esetében jelentkezik, ekkor a nem disszociált forma mennyisége ~10 %-kal csökken az elektrolit koncentrációjának 0,005 M-ról 0,5 M-ra növelésekor. Ezzel párhuzamosan az anionos karboxilát forma mennyisége ugyanennyivel növekszik, azaz a nagyobb ionerősség elősegíti a deprotonálódási

folyamatokat. Ezt a jelenséget a gyengén savas fenolos hidroxilcsoport esetén is megfigyelhetjük (4.3. ábra (b) része), ám az elektrolit hatása sokkal kisebb mértékű. Az anionos formák egymáshoz viszonyított aránya az ionerősséggel nem változik, ám ugyanazt az értéket nagyobb elektrolitkoncentráció esetén már alacsonyabb pH-n elérik.

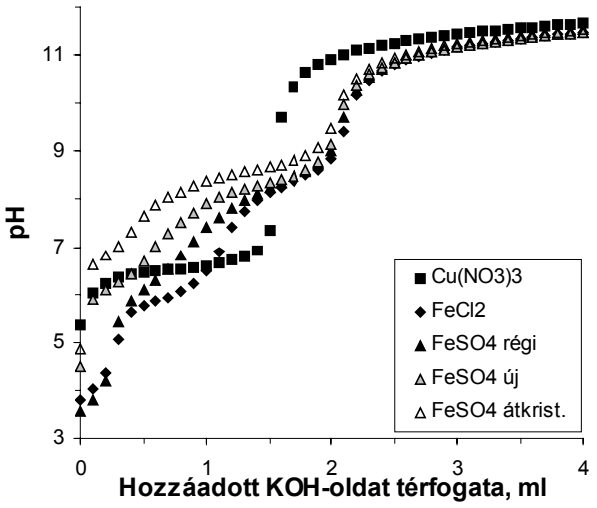


4.4. ábra A keszthelyi tőzeg huminsav funkciós csoportjainak nem disszociált (teli szimbólumok) és anionos formáinak (üres jelölők) pH-függő eloszlása 0,05 M NaCl-ban

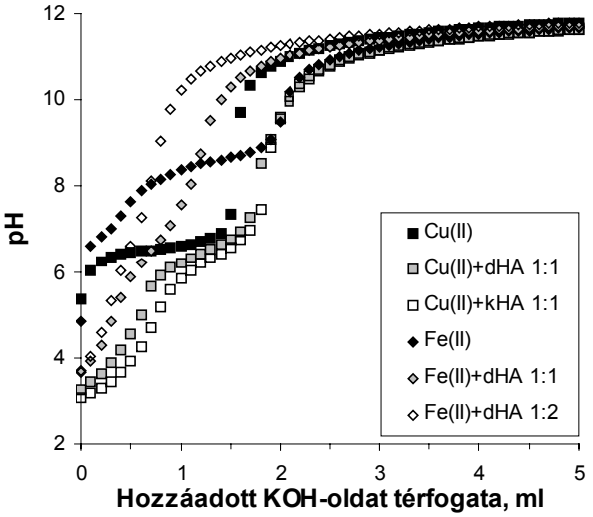
A modellszámítások tehát azt mutatják, hogy a humát-anionok töltése növekszik mind az ionerősség, mind a pH növelésével a savas funkciós csoportok kifejezettebbé váló disszociációja miatt. Ezzel párhuzamosan a részecskék belsejében a töltéssel rendelkező molekularészek között növekszik a taszítás, így a makroionok expandálnak, méretük egyre nagyobbá válik. Az elektrosztatikus kölcsönhatások igen jelentős befolyással bírnak a humátionok konformációs változásaira, ezáltal a huminsav oldatok kolloidstabilitására is [5,102]. A humátionok konformációs változásának (kompresszió illetve expanzió) foka kisebb, mint lineáris polielektrolitok esetén, ugyanis a HA molekulák keresztkötései korlátozzák a "molekulahálózat" kiterjedését [5]. A humátoldatok kolloidstabilitása, az azonos töltésű makroionok közötti taszítás mértéke nagyban függ a savas funkciós csoportok sűrűségétől és a molekulák méretétől. Ezek alapján várható, hogy kis pH-kon, a savas csoportok visszaszorult disszociációja miatt az alacsony töltéssűrűségű huminsav molekulák már relatíve kicsi mennyiségű elektrolit hatására kicsapódnak, ám a humátoldatok sóérzékenysége jelentősen csökken a pH emelésével [5,102].

4.1.1.2. Huminsavak kölcsönhatása fémionokkal

A humuszanyagok egyik fontos tulajdonsága a komplexképzési hajlam. Ezen szerves anyagok és különböző fémionok között lejátszódó komplexképződési reakciókról számos kísérleti eredmény illetve modellszámítás található az irodalomban [60-62]. Munkám során a vizsgált huminsavak komplexálási viselkedését is vizsgáltam. Mivel a későbbi kísérleteim során alkalmazott magnetit Fe^{2+}- és Fe^{3+}-ionokat egyaránt tartalmaz, így a humáttal történő komplexképződési folyamatokat a vas két oxidációs állapotú ionos formájával tanulmányoztam. Az irodalomban ezen szerves anyag és a Fe^{3+}-ionok közötti kölcsönhatást már széles körben vizsgálták [14, 104], így jelen munkámban a Fe^{2+}-ionokat illetve összehasonlításként a Cu^{2+}-ionokat tartalmazó rendszerek részletesebb bemutatására térek ki. Változó HA-fémion arányt alkalmazva potenciometriás sav-bázis titrálásokat végeztem el különböző fémionok (Cu^{2+}, Fe^{2+}, és Fe^{3+}) hozzáadása esetén. Példaként a Fe^{2+}-ionok különböző sóformáinak, ill. humát jelenlétében kapott titrálási görbéit láthatóak a 4.5. és 4.6. ábrákon.



4.5. ábra Cu^{2+}- és Fe^{2+}-ionok különböző sóformáinak titrálási görbéi 0,03 M KNO_3-ban



4.6. ábra Cu^{2+} és Fe^{2+}-ionok titrálási görbéi különböző huminsavak jelenlétében (0,03 M KNO_3)

A titrálási görbéken jól látszik, hogy a Fe^{2+}-ionok vizsgálatakor igen fontos, hogy milyen sóformából indulunk ki, hiszen pH~4 és ~9 között jelentős eltérések tapasztalhatók, bár a lúgos tartomány felső szakaszában a mérési pontok már egybeesnek. A Fe^{3+}-ionok esetén a kloridos és a nitrátos minta görbéi együttfutnak, a két sóforma között különbség nem látható. A további vizsgálatokhoz $Cu(NO_3)_3$-ot, $Fe(NO_3)_3$-ot és átkristályosított $FeSO_4$-ot

használtam. A 4.6. ábrán bemutatott humát jelenlétében elvégzett titrálások görbéin megmutatkozik a szerves anyag hatása, a csak fémiont tartalmazó mintákhoz képest a függvények alakja megváltozik. Érdekesség az, hogy a pH növekedésével a humátos rendszerek görbéi közelítenek a fémionos mintákéhoz, majd egybe is esnek azokkal. Ez arra utalhat, hogy alacsonyabb pH-kon a szerves anyag módosítja a fémionok hidrolízisét, ám az erősen lúgos tartományban már nem befolyásolja a fémion-hidroxo komplexeinek képződését.

A Cu^{2+}- és Fe^{2+}-ionok titrálási adatait felhasználva FITEQL szoftver segítségével meghatároztam a komplexképződési állandókat és a spéciesek eloszlását. Első lépésben a fémionok hidrolízisének modellezését végeztem el. A sztöchiometriai mátrix megadásakor az alábbi ionos spécieseket feltételeztem:

- Cu^{2+}-ionokra: Cu^{2+}, $CuOH^{+}$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_4^{2-}$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$
- Fe^{2+}-ionokra: Fe^{2+}, $FeOH^{+}$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3^{-}$, $Fe(OH)_4^{2-}$,

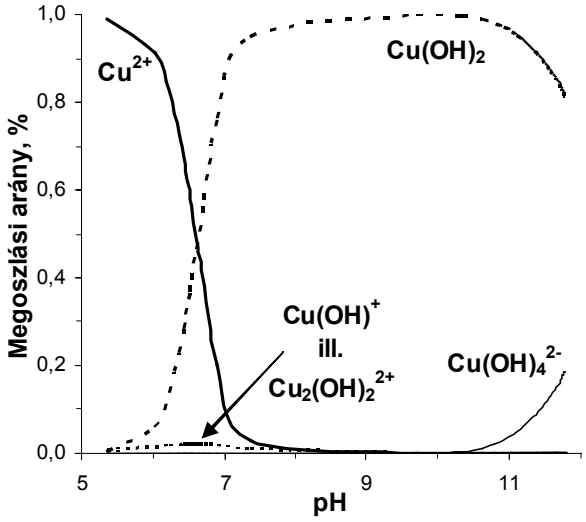
A különböző ionos formák eloszlásának számításához az irodalomban [14,63] található logK értékeket használtam fel. Az illesztések alapján nyert logK értékeket a 4.2. táblázatban foglaltam össze.

	logK (irodalmi érték)	**logK** (illesztett)
$CuOH^{+}$	-7,5	-18,4
$Cu(OH)_2$	-16,2	-13,2
$Cu(OH)_4^{2-}$	-39,6	-36,3
$Cu_2(OH)_2^{2+}$	-17,6	-11,6
$FeOH^{+}$	-9,5	-6,4
$Fe(OH)_2$	-20,6	-17,1
$Fe(OH)_3^{-}$	-31,4	-24,5
$Fe(OH)_4^{-}$	-46,4	-35,9

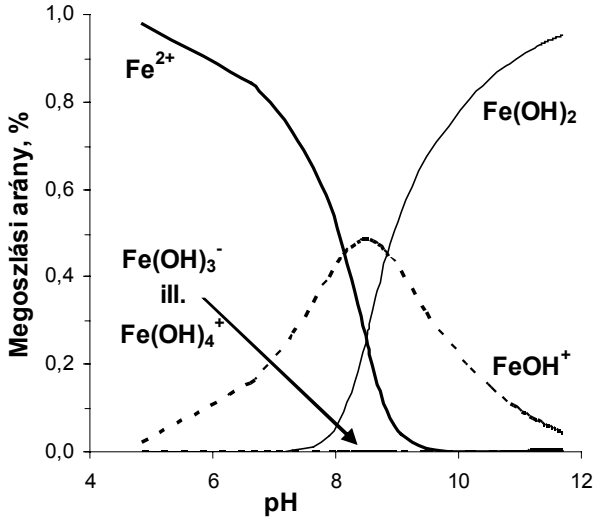
4.2. táblázat Fémionok hidrolízisének egyensúlyi állandói (irodalmi [14,63] és számított értékek)

A modellszámítások eredményeként kapott pH-függő spécies-eloszlási görbéket a 4.7.-8. ábrákon mutatom be. Az eloszlási görbéken jól látszik, hogy a lehetséges ionos formák előfordulási aránya igen különböző, ez főként a réz-ionok (lásd a 4.7. ábrát) esetén szembetűnő, ahol a kezdetben feltételezett öt különböző hidrolízistermék közül csak kettő (Cu^{2+} és $Cu(OH)_2$) található nagyobb mennyiségben, míg a többi spécies koncentrációja elhanyagolható (1-2 %). Alacsonyabb pH-kon a Cu^{2+} az uralkodó forma, ám pH~6 és 7 között lejátszódó hidrolízis eredményeként a rézionok $Cu(OH)_2$-ként fordulnak elő a lúgos tartományban. pH~10 felett egy újabb hidroxokomplex képződése kezdődik, a $Cu(OH)_4^{2-}$

aránya a magasabb pH-kon akár a 20 %-ot is elérheti. A 4.8. ábrán a Fe^{2+}-ionok hidrolízistermékeinek pH-függő eloszlása látható. Ebben az esetben három különféle ionos formával (Fe^{2+}, $FeOH^{+}$, $Fe(OH)_2$) kell számolni. Savas tartományban a Fe^{2+}-forma a jellemző, a mennyisége a pH emelkedésével csökken. Ezzel párhuzamosan történik a vas-ionok egy és két OH^{-}-val alkotott komplexeinek képződése, a folyamat eredményeként a Fe^{2+}-forma mennyisége pH~9 körül már elhanyagolhatóvá válik. A $FeOH^{+}$ mennyisége pH~8 és 9 között éri el a maximumát, míg a $Fe(OH)_2$ forma válik uralkodóvá az ettől nagyobb pH-kon. Mint azt a bevezetőben említettem, a Fe^{3+}-ionok különböző hidroxo-komplexeinek pH-függő eloszlásáról az irodalomban [14] számos adat áll rendelkezésre. A kétértékű vas-ionokhoz viszonyítva kisebb az oldhatósága, csak erősen savas pH-kon fordul elő Fe^{3+}-formában, a pH növekedésével az OH^{-}-ionokkal alkotott különböző összetételű komplexei ($FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^{-}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$) jelennek meg. Ezek közül a $Fe(OH)_3$ található a legnagyobb mennyiségben, makroszkópikusan sárgásbarna csapadék kiválásaként észlelhetjük.



4.7. ábra A Cu^{2+}-ion vizes közegben előforduló spécieseinek eloszlási görbéje a pH függvényében



4.8. ábra A Fe^{2+}-ion vizes közegben előforduló spécieseinek eloszlási görbéje a pH függvényében

A huminsavak és fémionok közötti komplexképződési modell megalkotásakor a következő feltételezésekkel éltem:

(1) A fémionok és huminsavak kölcsönhatásakor csak monodentát (1:1) típusú komplexek képződnek [105], azaz a huminsavakat egyértékű savak keverékének tekintettem [43].

(2) A huminsavak két jellemző szorpciós hellyel rendelkeznek, ezek a karboxil- és a fenolos hidroxil-csoportokhoz rendelhetőek (két pK modell) [41].

(3) A különböző kötőhelyek között nincsen kölcsönhatás [106].

(4) A fémionok és a huminsavak karboxil- illetve hidroxilcsoportjai között lejátszódó komplexképződési folyamatok két átlagos egyensúlyi állandóval (K_{L1} és K_{L2}) jellemezhetőek.

Az irodalomban található nagyszámú fémion-humát komplexálási tanulmány alapján tehát azt feltételeztem, hogy a fémionok és a huminsavak között 1:1 összetételű komplexek keletkeznek. Így a lehetséges asszociátumok felírásakor nem kell figyelembe venni a különböző fémionok töltéseit és a vegyes humát-hidroxil komplexeket sem, ezáltal a modell lényegesen egyszerűsödik. Az illesztés két lépésben történt, ugyanis ha egyszerre veszem figyelembe az összes lehetséges egyensúlyt, akkor a túl sok illesztendő paraméter miatt a számítások könnyen hamis eredményre vezettek volna. A 4.3. táblázatban a Cu^{2+}-huminsav és a Fe^{2+}-huminsav rendszerekben az előzetes számítások eredményei alapján figyelembe vett reakciók találhatók.

Cu^{2+}-huminsav	Fe^{2+}-huminsav
$\mathbf{Cu^{2+}}$	$\mathbf{Fe^{2+}}$
	$Fe^{2+} + H_2O \Leftrightarrow \mathbf{FeOH^+} + H^+$
$Cu^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow \mathbf{Cu(OH)_2} + 2H^+$	$Fe^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow \mathbf{Fe(OH)_2} + 2H^+$
$HL_1 \Leftrightarrow \mathbf{L_1^-} + H^+$	$HL_1 \Leftrightarrow \mathbf{L_1^-} + H^+$
$HL_2 \Leftrightarrow \mathbf{L_2^-} + H^+$	$HL_2 \Leftrightarrow \mathbf{L_2^-} + H^+$
$Cu^{2+} + L_1 \Leftrightarrow \mathbf{Cu(L_1)}$	$Fe^{2+} + L_1 \Leftrightarrow \mathbf{Fe(L_1)}$
$Cu^{2+} + L_2 \Leftrightarrow \mathbf{Cu(L_2)}$	$Fe^{2+} + L_2 \Leftrightarrow \mathbf{Fe(L_2)}$

4.3. táblázat A fémion-humát rendszerek feltételezett reakciói

Az illesztések következő lépéseként tehát a már ismert fémion hidrolízis logK-értékeinek segítségével a fém-humát komplexálás modellezésének első részét végeztem el az alacsony pH-kon (pH~7-ig) mért titrálási adatok segítségével. Ebben a pH-tartományban csak a karboxilcsoport disszociációjával kell számolni, így a fémion-karboxilát komplexek képződésének egyensúlyi állandója ezen funkció pK-értéke segítségével meghatározható. A fémionok hidrolízise a vizsgált pH-tartományban fontos, ezért a fémion mellett kell számolni a fémion hidroxi-komplexeinek jelenlétével is.

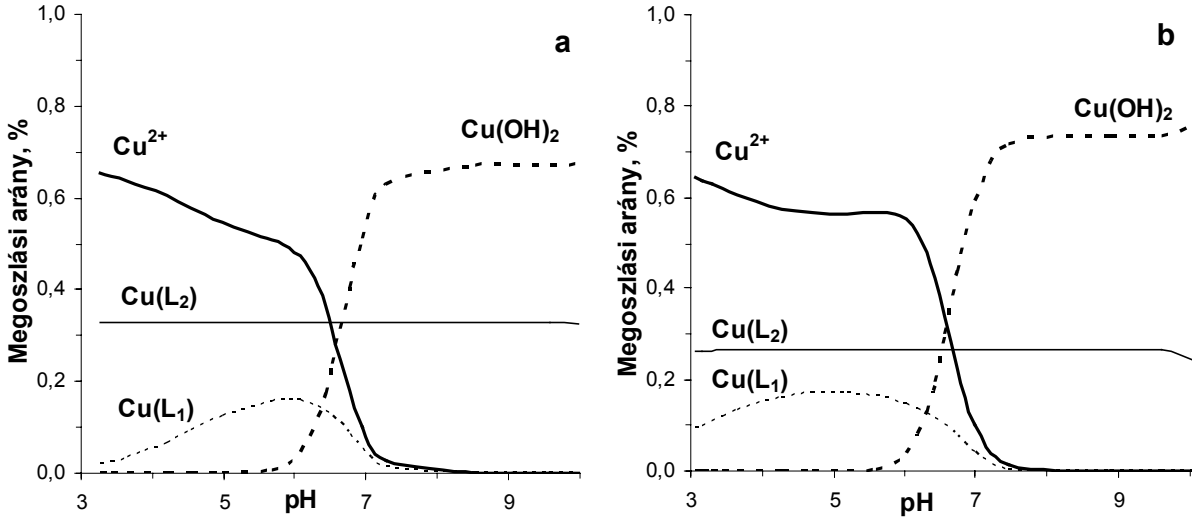
Ezt követően a karboxilkomplexek ismert logK-it felhasználva a huminsavak hidroxilcsoportjainak részvételével lejátszódó komplexálás modellezése történt meg a magasabb pH-kon mért adatokat is figyelembe véve. Így a teljes titrálási pH-tartományt (pH~10-ig) magában foglaló komplexálási folyamatok leírása válik lehetségessé. A számított egyensúlyi állandók logaritmikus értékekeit a 4.4. táblázatban foglaltam össze. Jól látszik, hogy az általam számított log K-k mindkét fémion esetén beleillenek a komplexképződési

egyensúlyi állandók az első oszlopban feltüntetett korábban meghatározott értékeinek sorába. A réz és a vas-ionok logK-értékeinek összehasonlítása igen érdekes eredményt hoz mindkét huminsav esetén. A Cu^{2+}-ionok és humát karboxil-csoportjainak részvételével képződő komplexek egyensúlyi állandói egy nagyságrenddel kisebbek, mint a hidroxilokra vonatkozó értékek, ami azt jelenti, hogy a réz-humáthidroxil asszociátumok jönnek létre kedvezményezetten. Ez nem is meglepő, hiszen közismert tény, hogy a rézionok már pH~7-től hidroxidként vannak jelen a vizes rendszerekben. A vas-ionok és humát közötti kölcsönhatásban a kétféle savas funkció kötődése éppen fordított prioritást mutat, itt a karboxilokkal alkotott komplexek képződnek elsősorban. A kétféle huminsav viselkedését vizsgálva jól látható, hogy a tőzegből származó szerves anyag kötődésére nagyobb logK értékek adódnak mindkét fémion esetében.

Komplex típusa	**logK** (irodalmi)	**logK** (illesztett)	
	NOM/DOM	**dHA**	**kHA**
$Cu^{2+}(L_1)$ $Cu^{2+}(L_2)$	3,2-5,9[a,b] 7,6-10,4[a,b,c]	1,4 10,5	2,4 10,6
$Fe^{2+}(L_1)$ $Fe^{2+}(L_2)$	4,8-5,8[d]	4,8 2,1	5,2 3,8

4.4. táblázat Fémionok huminsavval alkotott komplexeinek egyensúlyi állandói ([a] [107] [b] [41] [c] [108] [d] [104])

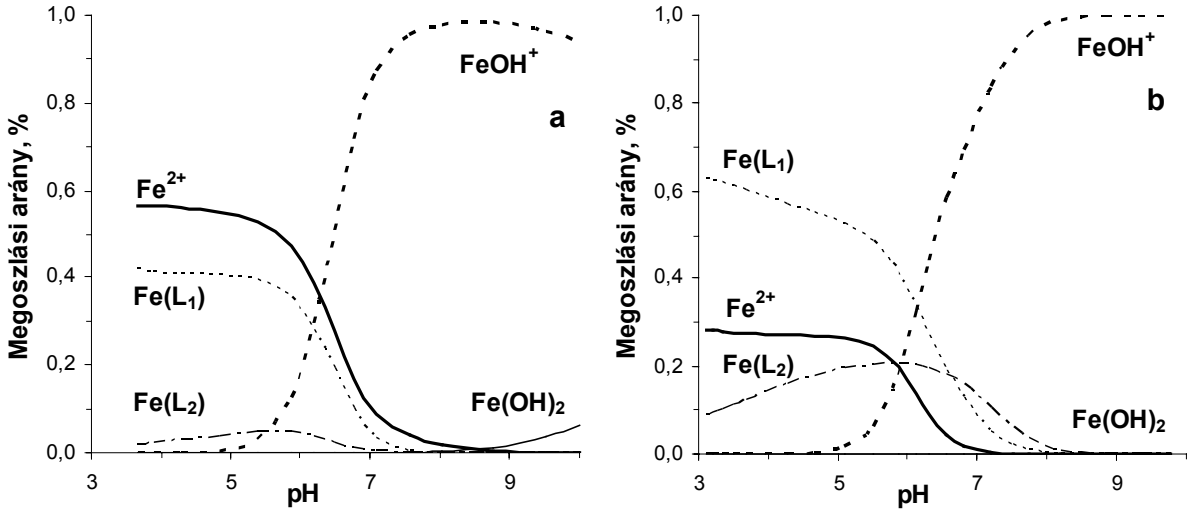
A modellszámítások eredményeként a fémion-humát rendszerekre kapott pH-függő spécies-eloszlási függvényeket a 4.9. és 4.10. ábrákon mutatom be.



4.9. ábra Cu^{2+}-ionok **(a)** barnaszén huminsavval **(b)** tőzeg huminsavval alkotott komplexeinek eloszlási görbéje a pH függvényében 0,03 M KNO_3 jelenlétében

A logK-k alapján tapasztalható különbség jól látszik az eloszlási görbéken is. A Cu^{2+}-ionok esetén (4.9. ábra) a hidroxilokkal alkotott komplex mennyisége nagyjából állandó a vizsgált pH-tartományban mindkét huminsavra, az összes rézion kb. 30 %-át teszi ki, míg a $Cu(L_1)$ aránya pH~5-6 körül mutat maximumot (<20 %). A $Cu(OH)_2$ képződését a humát jelenléte csak kismértékben szorítja vissza, ugyanis a szerves anyag nélküli rendszerben tapasztalható ~100 % helyett a teljes fémion-mennyiség csak 70 %-a található ebben a formában. Mivel a Cu^{2+}-ionok közismerten szívesen lépnek reakcióba a hidroxidionokkal, így nem is meglepő, hogy a humátok savas funkciói közül a hidroxilokkal alkotott komplexek viszonylag nagy mennyiségben (~30 % mindkét mintára) jönnek létre.

A 4.10. ábra (a) és (b) része a kétféle huminsav Fe^{2+}-ionokkal történő komplexálási folyamatban képződő spéciesek pH-függő eloszlását mutatja be. A barnaszénből és a tőzegből származó szerves anyag hasonló módon lép kölcsönhatásba a vas-ionokkal, ám megfigyelhetők kisebb mennyiségi eltérések.

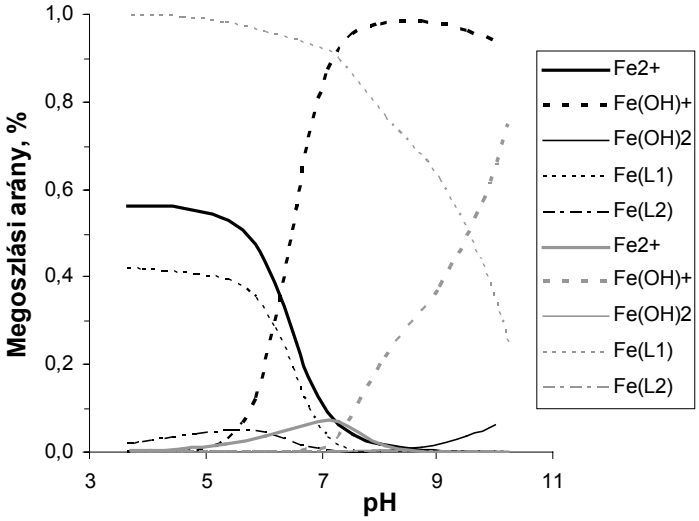


4.10. ábra Fe^{2+}-ionok **(a)** barnaszén huminsavval **(b)** tőzeg huminsavval alkotott komplexeinek eloszlási görbéje a pH függvényében 0,03 M KNO_3 jelenlétében

Míg a dHA hidxilcsoportjaival képződő komplexek aránya viszonylag kicsi (~5 %), addig a kHA esetében ennek a formának a mennyisége eléri a 20 %-ot is. A Fe^{2+}-ionok mennyisége a pH növekedésével csökken, és 7-es körüli értéknél már elhanyagolhatóvá válik. A $Fe(OH)_2$ aránya a vizsgált pH-tartomány egészén praktikusan nulla, azaz a humát jelenléte teljesen visszaszorítja ennek a formának a képződését. A szerves anyag nélküli rendszerekben a $Fe(OH)^+$-komplex maximumgörbe szerint változó mennyisége a humát jelenlétében pH~7-től kezdve válik jelentőssé, a lúgos tartományban ez a forma lesz az uralkodó, az összes

vasion majdnem 100 %-át teszi ki. A $Fe(OH)^+$-komplex arányának növekedésével a humát karboxil- és hidroxilcsoportjaival alkotott asszociátum mennyisége csökken, és pH~8-tól kezdve elhanyagolhatóvá válik.

A barnaszén HA esetén a hozzáadott szerves anyag hatását 1:2 vasion-humát arányoknál is megvizsgáltam. A FITEQL program segítségével számított pH-függő spécies-eloszlási görbék a 4.11. ábrán láthatóak. Összehasonlításként feltüntettem az 1:1 arányhoz tartozó ionos formák és humát-komplexek eloszlásának pH-függését is.



4.11. ábra Fe^{2+}-ionok barnaszén HA-val alkotott komplexeinek eloszlási görbéje a pH függvényében 0,03 M KNO_3 jelenlétében 1:1 (fekete vonallal jelölve) és 1:2 (szürke vonallal jelölve) vasion-humát arányoknál

A különböző összetételű rendszerekben képződő asszociátumok egymáshoz viszonyított arányai között jelentős eltérés mutatkozik. A nagyobb mennyiségű huminsavat tartalmazó minta esetén a vizsgált pH-tartomány nagy részében (pH~9-ig) a Fe^{2+}-ionok karboxilcsoportokkal alkotott komplexei (FeL_1) az uralkodóak, és csak pH~10 körül jelenik meg a $Fe(OH)^+$-forma. A Fe^{2+}-ionok hidroxilcsoportokkal alkotott komplexei (FeL_2) és a $Fe(OH)_2$ spécies mennyisége elhanyagolható pH~3 és ~10 között. Az 1:1 arányban Fe^{2+}-iont és humátot tartalmazó rendszerben előforduló asszociátumok arányaihoz viszonyítva elmondható, hogy a nagyobb mennyiségű HA hozzáadása drasztikusan megváltoztatja a különböző spéciesek eloszlását. A kétszeres mennyiségű szerves anyag a Fe^{2+}-ionok hidrolízisét szinte teljesen visszaszorítja, a Fe^{2+}-ionok hidroxo-komplexeinek képződése csak pH~10 körül válik jelentőssé.

A fentebb bemutatott titrálási eredmények és a modellszámítások alapján elmondható, hogy a Cu^{2+} és a Fe^{2+}-ionok humátkomplexálási viselkedése között jelentős különbség

figyelhető meg. A szerves anyag jelenléte mindkét rendszerben jelentősen befolyásolja a fémionok hidrolízisét, és a hidroxo-formák megoszlását. A réz-ionok esetén a humátok hidroxiljeivel alkotott komplexek képződnek nagyobb arányban, míg ezzel ellentétben a vasionoknál a karboxilátos asszociátumok jönnek létre elsősorban. A hozzáadott huminsav mennyiségét növelve a Fe^{2+}-ionok hidrolízise nagymértékben visszaszorítható. A különféle eredetű huminsavak fémion-komplexálása között megfigyelhetőek kisebb különbségek, de ezek csak mennyiségi jellegűek, és a karboxil/hidroxil-asszociátumok egymáshoz viszonyított arányában mutatkozik meg. A Cu^{2+}-ionok „természetét" ismerve, ezen fémion esetében a savas karboxil- és hidroxilcsoportok mellett a humátok más típusú, kis mennyiségben előforduló kötőhelyeihez (pl. amionocsoportokhoz) történő kapcsolódást is érdemes fontolóra venni, ami a komplexálási modell továbbfejlesztésének egyik lehetséges lépése.

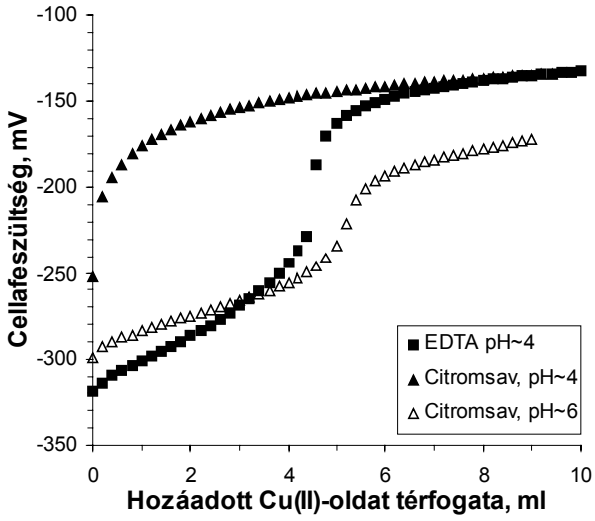
4.1.2. Potenciometriás titrálások ionszelektív elektróddal

4.1.2.1. Huminsavak kölcsönhatása Cu^{2+}-ionokkkal

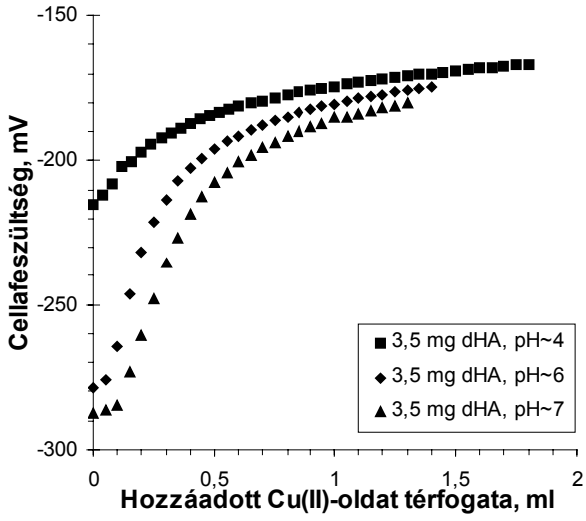
A humuszanyagok Cu^{2+}-ionokkal történő komplexképződési folyamatát ionszelektív elektród alkalmazásával is megvizsgáltam. Elsőként az elektród adott célra való alkalmazhatóságát ismert komplexképző ágensek segítségével teszteltem, EDTA (etilén-diamin-tetra-ecetsav) és a citromsav esetén tanulmányoztam a komplexképződési reakciókat. A titrálási görbék a 4.12. ábrán láthatóak.

A vizsgált EDTA és citromsav anyagmennyisége megegyezett (0,25 mmol), ám a két vegyület alapvetően különböző eredményt adott pH~4-en. Míg az EDTA esetén már ennél a pH-nál is jól értékelhető titrálási görbéhez jutottam (4.12. ábra, négyzetek), addig a citromsavnál ehhez magasabb, pH~6 volt szükséges. Ez utóbbi esetben a pH emelésével a citromsav disszociációja kifejezettebbé vált, ezért valószínűleg a H^{+}-ionok kompetíciója csökkent és így nagyobb mennyiségű rézionnal képződött komplex. Ezen ismert komplexképzőkkel (EDTA, citromsav) szerzett tapasztalataim alapján a kétféle (barnaszénből illetve tőzegből kinyert) huminsav esetén is megvizsgáltam a pH komplexképződésre gyakorolt hatását. A barnaszénből származó huminsav titrálási görbéit a 4.13. ábrán mutatom be. Jól látható, hogy a pH emelésével fokozatosan a komplexképződésre jellemző S-alakú görbékhez jutunk, ami hasonlóan a citromsavhoz a komplexálásra alkalmas savas funkciós

csoportok növekvő disszociációjának az eredménye. A huminsav disszociációja a pH emelésével egyre teljesebb, ám a kísérleti pH értéke nem lehet magasabb 7-esnél, mert ez az elektród működési tartományának felső határa.



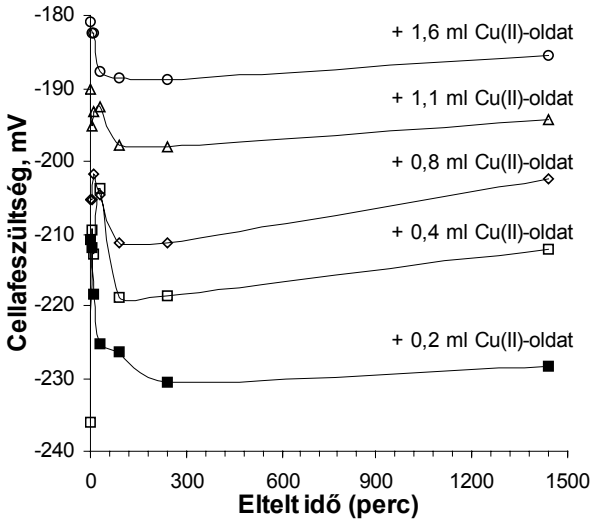
4.12. ábra Azonos anyagmennyiségű (0,25 mmol) EDTA (pH~4), ill. citromsav (pH~4 és ~6) titrálása 0,05 M Cu^{2+}-nitrát oldattal



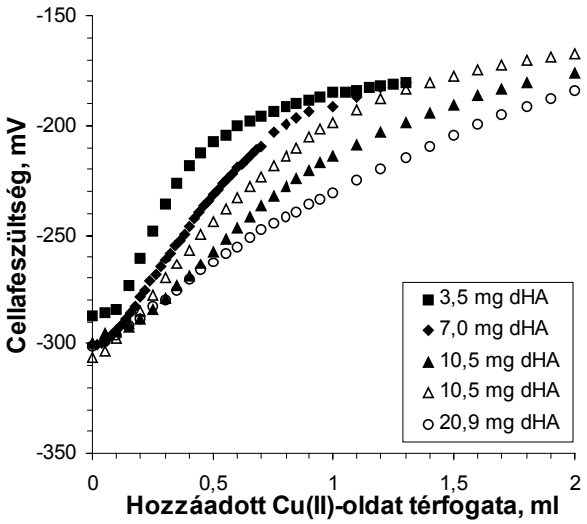
4.13. ábra Barnaszén huminsav-oldat titrálása 0,01 M Cu^{2+}-oldattal pH~4, ~6 és ~7-en

A kísérletek során felmerült annak a lehetősége, hogy a Cu^{2+}-humát komplex képződése nem pillanatszerű, ezért különböző humát-rézion arányoknál megvizsgáltam a folyamat időfüggését is (4.14.ábra). Ezek alapján elmondható, hogy az elektromotoros erő a hozzáadás pillanatától gyorsan növekszik, majd az idő előrehaladtával csökken, egy adott idő után pedig állandóvá válik, ami megegyezik azzal az értékkel, amit kezdetben mértem. Ezért a 3.2.2.1. fejezetben leírtaknak megfelelően a Cu^{2+}-oldat hozzáadását követően a rendszert adott ideig homogenizáltam, majd megmértem az elektromotoros erő értékét.

A következő lépésben azt vizsgáltam, hogy a humát-réz komplexképződési reakció alkalmas-e a humátok funkciós csoportjainak mennyiségével arányos jellemző paraméter meghatározására. Az előzmények alapján a kísérleti pH-t 7-es értéknek választottam, az oldott huminsav mellett szilárd anyagból nyert mintákat is megvizsgáltam (adott mennyiségű szilárd huminsavat oldottam 0,1 M NaOH-ban, majd 50 cm^3-re egészítettem ki a térfogatát és pH-ját 0,1 M HNO_3-oldat segítségével állítottam be 7-es értékre). Példaként a barnaszén huminsav titrálási görbéi láthatóak a 4.15. ábrán.



4.14.ábra A Cu^{2+}-humát komplex képződésének kinetikai vizsgálata



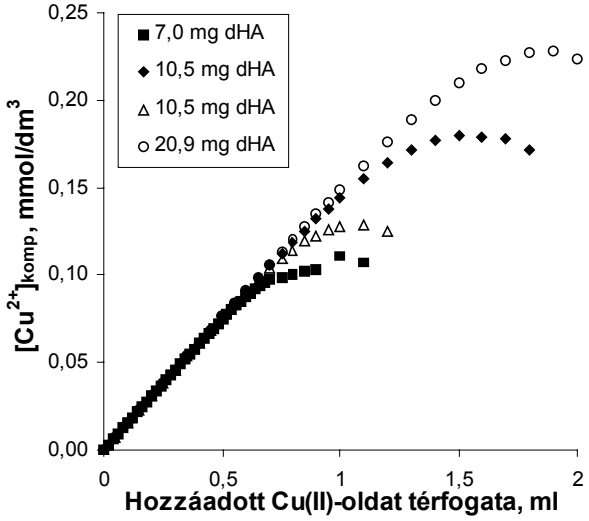
4.15. ábra Barnaszén huminsav titrálása 0,01 M Cu^{2+}-oldattal pH~7-nél oldat (fekete jelölők) illetve szilárd formában (üres szimbólumok)

A különböző mennyiségű barnaszén és tőzeg huminsavat tartalmazó minták mérési pontjait összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a szerves anyag mennyiségének növelésével arányosan növekszik az adott cellafeszültség eléréséhez szükséges titrálószer térfogata. Az elméletileg egyenlő tömegű barnaszén huminsavat tartalmazó oldat, illetve szilárd minták réz-oldatot fogyasztása közötti különbség oka az, hogy a szilárd dHA minta nem oldódik fel teljesen. Az előzetes tapasztalatok alapján a kiindulási anyag kb. 70 %-a kerül csak szuszpenziós formába, így az ezzel korrigált adatok már jól illeszkednek a mérések mennyiségi függésének sorába.

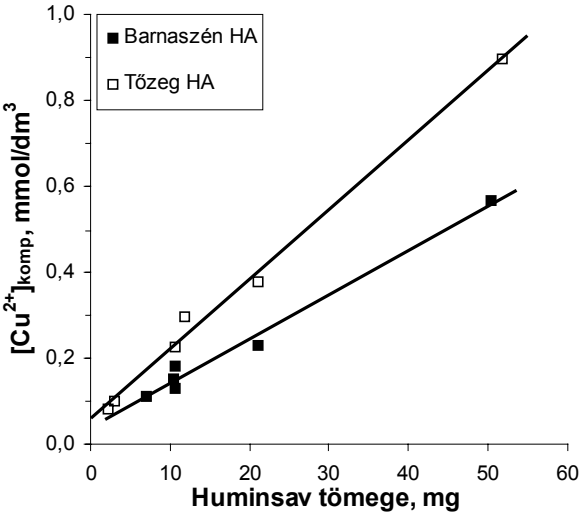
A titrálási görbék feldolgozása igen nehézkes a hagyományos módszerrel, ugyanis az inflexiós pont helye nem határozható meg egyértelműen. A titrálási adatok értékelését ezért egy gyenge savak illetve bázisok esetére kifejlesztett módszerrel [96], a Burger-Pethő-féle ábrázolással végeztem el. Az üvegelektróddal mérhető hidrogénion-aktivitás analógiájára meghatározható a szabad rézion-koncentráció a rézion-szelektív elektród jelének és a kalibrációs görbéjének (3.1. ábra) felhasználásával. Az összes rézion mennyisége a hozzáadott titráló-oldat térfogata alapján ismertnek tekinthető, így a kötött fémion mennyisége könnyen számolható ($[Cu^{2+}]_{komp} = [Cu^{2+}]_{összes} - [Cu^{2+}]_{szabad}$). Ezek segítségével meghatározható a komplexálódott rézion mennyisége ($[Cu^{2+}]_{komp} = V_i*c_{Cu}/(V_0 + V_i) - [Cu^{2+}]_{szabad}$), amelyet a hozzáadott titráló-oldat (jelen esetben a Cu^{2+}-nitrát oldat) térfogatának függvényében ábrázolva telítési jellegű, illetve a hígulás miatt kis maximummal rendelkező görbéhez jutunk. A maximum megadja az ekvivalenciapont helyét, azaz azt a titráló-oldat

térfogatot, amely az oldatban lévő humát mennyiségével ekvivalens (V_i), továbbá az ennek a pontnak megfelelő aktuális rézion-koncentrációt ($[Cu^{2+}]_{max}$) is. Ezen adatok alapján számolható a komplexált huminsav mennyisége ($c_{HA} = (V_0 + V_i)\ [Cu^{2+}]_{max}/\ V_0$). Az így nyert értékelési görbék a 4.16. ábrán láthatóak a barnaszénből kinyert huminsavra.

Az átlagos komplexképző kapacitás értékek meghatározásához mindkét huminsav esetén a különböző mennyiségben jelenlévő szerves anyaghoz tartozó komplexben kötött rézion mennyiséget ábrázoltam a huminsav tömegének függvényében (4.17. ábra). Jól látszik, hogy a humát mennyiségének növelésével növekszik a komplexkötésben lévő fémion koncentrációja.



4.16. ábra Barnaszén huminsav titrálási eredményeinek Burger-Pethő-féle ábrázolása



4.17. ábra A komplexált Cu^{2+}-ionok mennyisége a huminsav tömegének függvényében

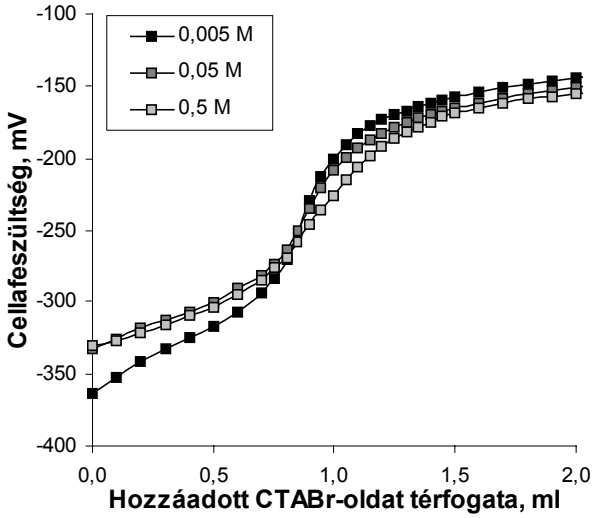
A 4.17. ábra mérési pontjaira illesztett egyenesek alapján egy-egy átlagos komplexképzési kapacitás-értéket kaphatunk, amely a barnaszén mintára ~1,0, a tőzegére pedig ~1,6 mmol Cu^{2+}/g huminsav-nak felel meg. Ezek az értékek ~2, illetve ~3,2 mmol/g funkciós csoport mennyiséggel ekvivalensek, ám az adott pH-n disszociált állapotban lévő funkciós csoportok potenciometriás sav-bázis titrálások alapján meghatározott mennyiségénél (~2,3, illetve ~3,6 mmol/g) jóval kisebbek. Kísérleti tapasztalataim alapján tehát az általam vizsgált huminsavak és Cu^{2+}-ionok közötti kölcsönhatásban az adott pH-n aktuális aciditásnál kisebb mennyiségű fémion kerül humát kötésbe, mely összhangban van az irodalomban más típusú huminsavakra közölt eredményekkel [61,63,104].

Összegzésként elmondható, hogy a kiindulási formától (oldat, szilárd) függetlenül ez a módszer a huminsavak fémionokkal való komplexképzésének mennyiségi jellemzésére

használható, a meghatározott komplexképzési kapacitás mind az aromásabb jellegű barnaszénből kinyert huminsav (dHA), mind az alifás komponensekben gazdagabb tőzegből származó huminsav (kHA) esetén kisebb, mint a savas funkciós csoport-tartalom teljes mennyisége.

4.1.2.2. Huminsavak kölcsönhatása tenzidionokkkal

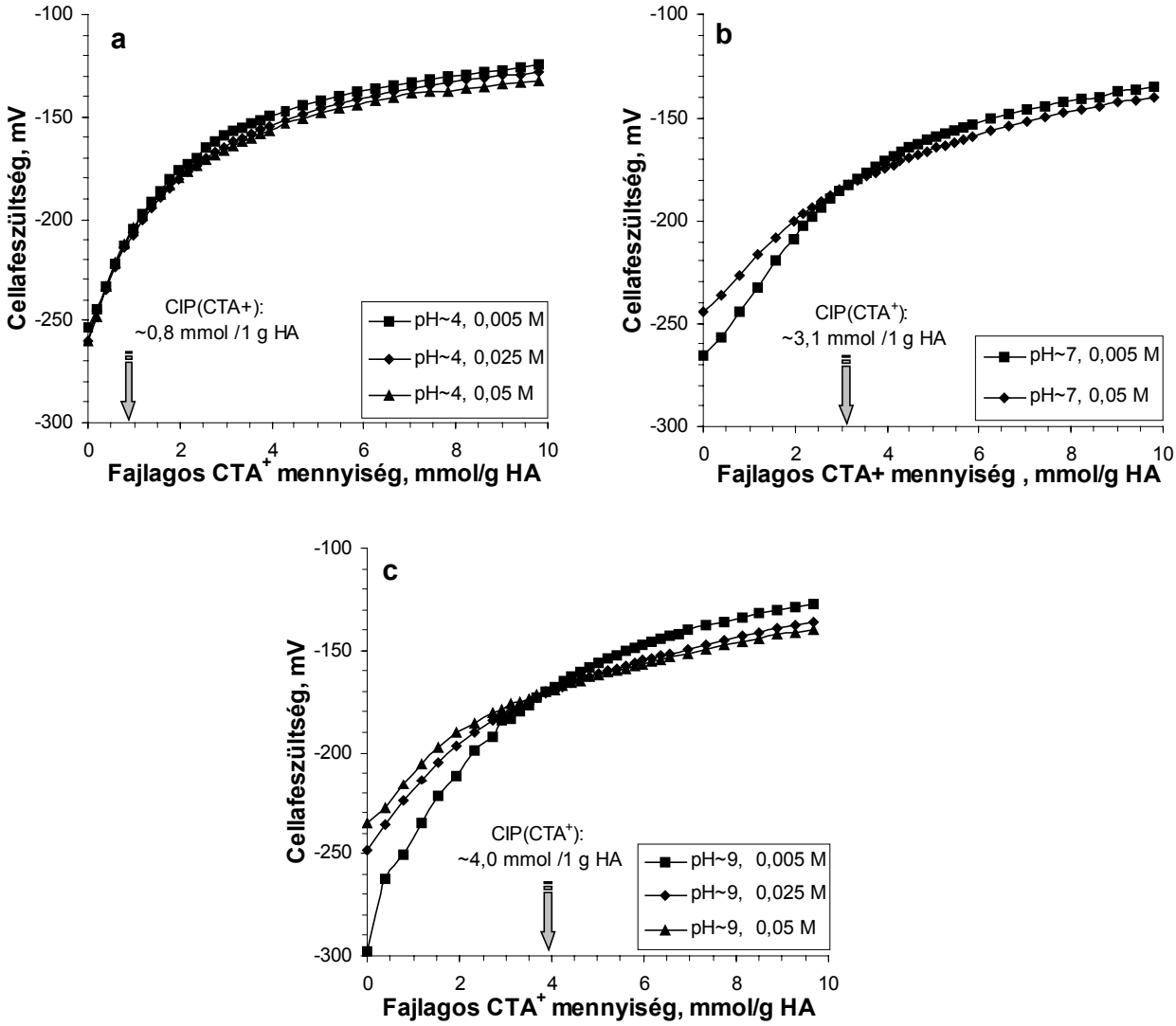
A tenzidion-szelektív elektróddal végzett kísérleteim során ebben az esetben is először az elektród alkalmazhatóságát vizsgáltam. Az EDTA-Cu^{2+} rendszerhez hasonlóan referenciaként egy megbízható reakciót, a kationos és anionos tenzidek közötti kölcsönhatás során képződő 1:1 összetételű ionpár-képződést választottam a teszteléshez. A CTABr-oldat pontos koncentrációjának meghatározásához használt frissen átkristályosított NaLS-ot három különböző ionerősségnél titráltam, az így kapott görbék a 4.18. ábrán láthatóak. Jól látható, hogy a három pontsor nem esik egybe, hanem jelentős ionerősségfüggést mutat és egy pontban metszik egymást. Ez a metszéspont adja meg az ekvivalens mennyiségű kationos tenzid térfogatát.



4.18. ábra NaLS titrálása 0,01 M CTABr-oldattal

Ezt követően a potenciometriás sav-bázis titrálással meghatározott ismert aciditású huminsav mintákat vizsgáltam meg. A humát-CTA^{+} kölcsönhatás pH-függését különböző mennyiségű elektrolit jelenlétében (0,005, 0,025 és 0,050 M NaCl), pH~4, ~7 és ~9 esetén tanulmányoztam. A szerves anyag által megkötött tenzid és a huminsavak aktuális aciditása

közötti kapcsolat könnyebb értékeléséhez a mért cellafeszültséget (elektromotoros erőt, EME) a számított fajlagos tenzidmennyiség (mmol CTABr/1 g huminsav) függvényében ábrázoltam. A 4.19. ábrasorozaton a három különféle pH-jú rendszer különböző elektrolitkoncentrációknál kapott titrálási eredményeit mutatom be. Jól látható, hogy a különböző elektrolitkoncentrációkhoz tartozó görbék a huminsavak esetén is egy pontban metszik egymást. Ezt a jellemző pontot az angol megfelelője alapján (common intersection point) CIP-nek neveztük el. Azt tapasztaltam, hogy a CIP-hez rendelhető fajlagos tenzidmennyiség értéke a titrálandó minták pH-jával növekszik.



4.19. ábra A tenzid szelektív elektróddal mért cellafeszültség barnaszénből kinyert huminsav-oldat titrálásakor különböző ionerősségeknél a fajlagos CTABr mennyiség függvényében ábrázolva **(a)** pH~4 **(b)** ~7 **(c)** ~9 esetén

A CIP-hez rendelhető fajlagos CTA^+-mennyiség igen jó egyezést mutat a sav-bázis titrálások alapján meghatározott disszociált funkciós csoportok mennyiségének pH-

függésével (lsd. 4.5. táblázat). A barnaszén huminsavra például a különböző kémhatású rendszerekben ezek az értékek rendre ~0,8 mmol/g (pH~4), ~3,1 mmol/g (pH~7) és ~4,0 mmol/g (pH~9). Ebből arra következtethetünk, hogy a humátanionok és tenzid-kationok közötti kölcsönhatás tisztán elektrosztatikus jellegű, hiszen benne a fajlagos CTA^+-mennyiségek alapján csak a disszociált állapotban lévő, azaz a töltéssel rendelkező funkciós csoportok vesznek részt. A folyamatban a két ellentétes töltésű partner (humátanion és CTA^+ kation) alkot 1:1 összetételű ionpár-asszociátumokat.

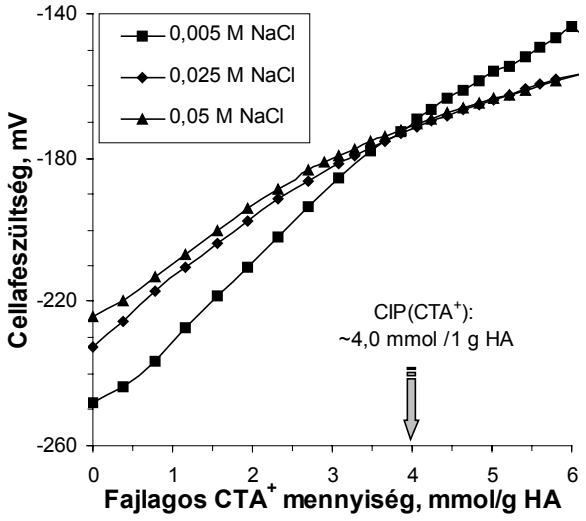
	pH~4	pH~7	pH~9
dHA aciditása 0,05 M NaCl-ban	0,75	3,1	4,0
Fajlagos CTABr mennyiségek a CIP pontban	0,7	3,1	4,0

4.5. táblázat A barnaszén huminsav potenciometriás sav-bázis titrálással illetve tenzidion-szelektív módszerrel meghatározott aciditás értékei (mmol/g egységben) különböző pH-kon

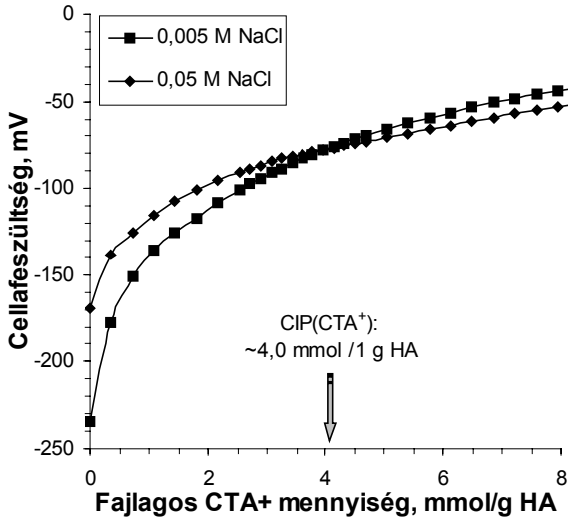
Ezt követően kismolekulájú szerves savak illetve egyéb vegyületek (szalicilsav, oxálsav, glicin) jelenlétének a huminsav-tenzid kölcsönhatásra gyakorolt hatását tanulmányoztam. A kísérleti pH-nak ~9-et választottam, ugyanis itt a funkciós csoportok disszociációja már majdnem teljes, de még nem kell számolni a huminsavak lúgos hidrolízisével, ami a szerves anyag bomlását eredményezi. A fentebb említett vegyületekből viszonylag nagy mennyiséget (0,1 mM, a huminsav mennyiségével összemérhető) adtam a vizsgálandó mintához, majd pH~9-nél különböző ionerősségeknél titráltam. Az EME-fajlagos tenzidmennyiség grafikonokon ebben az esetben is megjelent a CIP, és a hozzárendelhető CTABr mennyisége nem változott meg a kismolekulájú szerves vegyületek jelenlétében (~4,0 mmol/g). Példaként a szalicilsavas rendszer titrálási eredményeit mutatom be a 4.20. ábrán.

Végül a huminsavhoz egyszerre mindhárom vegyületet adva is ugyanazt tapasztaltam, mint az egyedi esetekben, azaz a CIP-hez tartozó fajlagos CTABr mennyisége nem változott meg (lásd 4.21. ábra). Ebből arra a következtetésre jutottam, hogy a természetben megtalálható, a huminsavat rendszeresen kísérő szerves molekulák ezt a természetes makroionokon jelenlévő, a funkciós csoportok disszociációjából származó negatív töltésmennyiség kvantitatív mérésén alapuló analízist nem zavarják. Korábbi, a humát-CTA^+ kölcsönhatás során bekövetkező fázisszeparáció vizsgálata [69] szerint a 250-nél kisebb molekulatömegű molekulák nem csaphatók ki tenziddel, csak az annál nagyobbak. Kísérleti

tapasztalataim ezzel megegyeznek, ám nemcsak a tenziddel történő precipitáció nem lép fel, hanem a huminsav-CTA^+ közötti ionpár-képződést sem befolyásolják ezek a vegyületek.



4.20. ábra A tenzid szelektív elektróddal mért cellafeszültség dHA-oldat titrálásakor különböző ionerősségeknél a fajlagos CTABr mennyiség függvényében pH~9-en, 0,1 mM szalicilsav jelenlétében



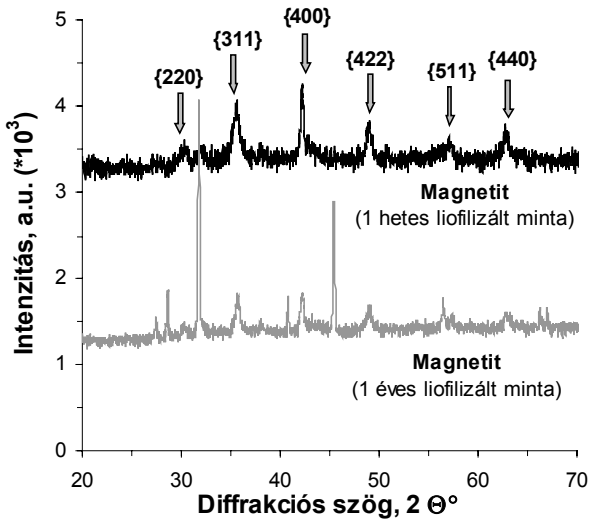
4.21. ábra A tenzid szelektív elektróddal mért cellafeszültség dHA-oldat titrálásakor különböző ionerősségeknél a fajlagos CTABr mennyiség függvényében pH~9-en 0,1 mM szalicilsav, oxálsav és glicin keverékének jelenlétében

A kísérleti eredményeim tehát azt bizonyítják, hogy a huminsav és CTA^+-ionok között lejátszódó ionpár-képződés a savas funkciós csoportok mennyiségi meghatározására alkalmas. Méréseim során a szerves anyag mennyisége 20-100 mg/dm^3 (20-100 ppm, ebből kb. ~50 % szén [1]) között változott, az elektrolit koncentrációja pedig 0,005 és 0,5 mol/dm^3 közé esett. Ezek az oldatkörülmények környezeti minták esetén megfelelő minta-előkészítést (szűrés, hígítás, sóhozzáadás, stb.) követően könnyen elérhetők, így a különböző ionerősségeknél elvégzett titrálások a DOM problematikus részének, a kémiailag nem azonosítható nagy molekulájú humuszanyagok mennyiségi analízisére minden valószínűség szerint sikerrel használhatók.

4.2. Magnetit

4.2.1. Magnetit nanorészecskék jellemzése

A vas-sók lúgos hidrolízisével előállított magnetitet röntgen-diffrakciós módszerrel azonosítottuk, továbbá az erős mágneses tulajdonság és a fekete szín is arra utalt, hogy a szintetikus anyag magnetit. A 4.22. ábrán látható a liofilizált vas-oxid minta röntgendiffraktogramja, melyen a Bragg-egyenlet alapján számított (hkl) indexekkel jelöltem a hat legnagyobb intenzitású csúcsot, melyek rendre (220), (311), (400), (422), (511) és (440) [14,15,73]. A számolt értékek és az irodalomban található magnetitre jellemző adatok teljesen megegyeznek, amely bizonyítja, hogy erről a vas-oxidról van szó.

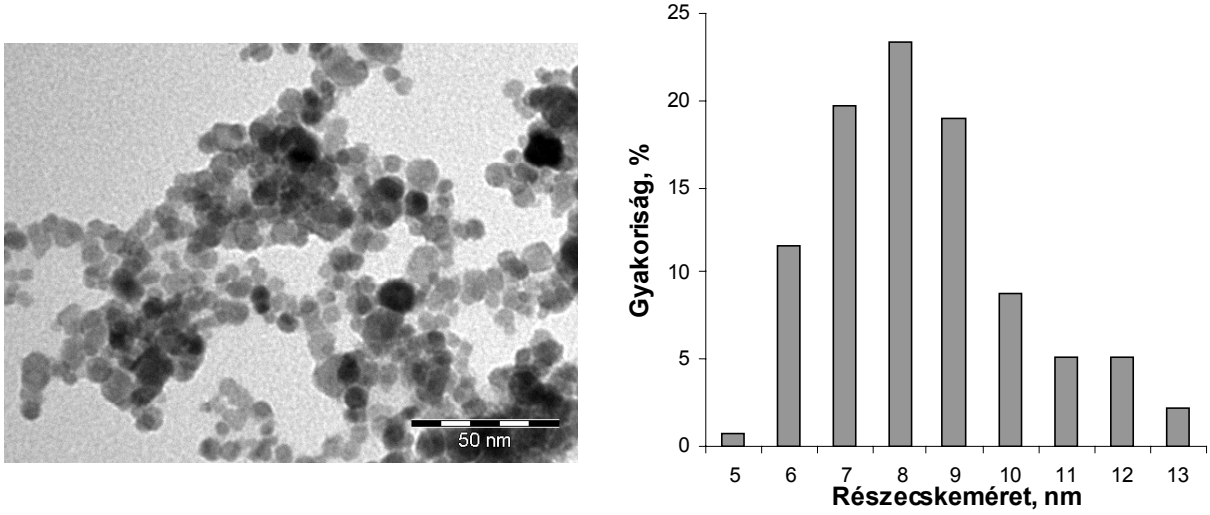


4.22. ábra 1 hetes és 1 éves magnetit szuszpenziókból készített liofilizált minták röntgendiffraktogramjai

A 4.22. ábrán feltüntettem egy régebben előállított minta röntgenfelvételét is, jól látható, hogy ebben az esetben más csúcsok is megjelentek. Az irodalmi források [14,15] szerint ezek a csúcsok a maghemitre (γ-Fe_2O_3) jellemzőek, amely arra utal, hogy ebben a mintában a magnetit egy része átalakult. A röntgendiffraktogramok adataiból, a 49,0 2Θ°–nál található Fe_3O_4 (400) csúcs vonalkiszélesedése alapján a Scherrer-összefüggés segítségével meghatároztam a közepes részecskeméret is. Az így kiszámolt részecskeméret 20,3 nm-nek adódott az egy hetes mintára.

A szintetikus magnetit nanorészecskék TEM felvételei közül egyet példaként a 4.23. ábrán mutatok be. A felvételek alapján meghatároztam a részecskék méreteloszlását is, az

átlagos részecskeméret 8,9 ± 2,0 nm-nek adódott. Ez az érték kisebb, mint a röntgendiffraktogram (400) csúcsához rendelhető vonalkiszélesedés alapján a Scherrer-összefüggéssel meghatározott átlagos méret. A TEM felvételen és a méreteloszlás-grafikonon is jól látszik, hogy a stabilizálószer nélkül előállított minta kissé polidiszperz, ám a részecskék mérete ~9 nm.



4.23. ábra Magnetit nanorészecskék TEM felvétele és átlagos részecskeméret-eloszlása

A fagyasztva szárított (liofilizált) magnetit minta BET-módszerrel meghatározott fajlagos felülete 95,3 m^2/g. A TEM felvételek alapján meghatározott ~9 nm-es nagyságú részecskemérethez rendelhető elméleti fajlagos felület 100 m^2/g körüli érték, mellyel a mért adat jól egyezik, ami azt jelenti, hogy a liofilizált vas-oxid teljes felülete hozzáférhető a mérés során.

4.2.2. A felületi töltésállapot potenciometriás vizsgálata

A magnetit amfoter tulajdonságú szilárd anyag, a felületén H^+-felvételére illetve leadására alkalmas Fe-OH-helyek találhatók. Így az oxid felületén pozitív vagy negatív töltés alakulhat ki a felületi Fe-OH-helyeken az oldott savakból illetve bázisokból származó H^+ vagy OH^- ionok adszorpciójának eredményeként. A következő reakciók az aktív felületi helyek protonálódását (H^+ asszociáció) illetve deprotononálódását (vagy OH^- asszociáció) mutatják be:

$\underline{Fe}\text{-}OH + H^+ \Leftrightarrow \underline{Fe}\text{-}OH_2^+$ $\qquad K_{a,1}^{\text{int}} = \dfrac{[\underline{Fe}-OH_2^+]}{[\underline{Fe}-OH][H^+]_S}$

$\underline{Fe}\text{-}OH \Leftrightarrow \underline{Fe}\text{-}O^- + H^+$ $\qquad K_{a,2}^{\text{int}} = \dfrac{[\underline{Fe}-O^-][H^+]_S}{[\underline{Fe}-OH]}$

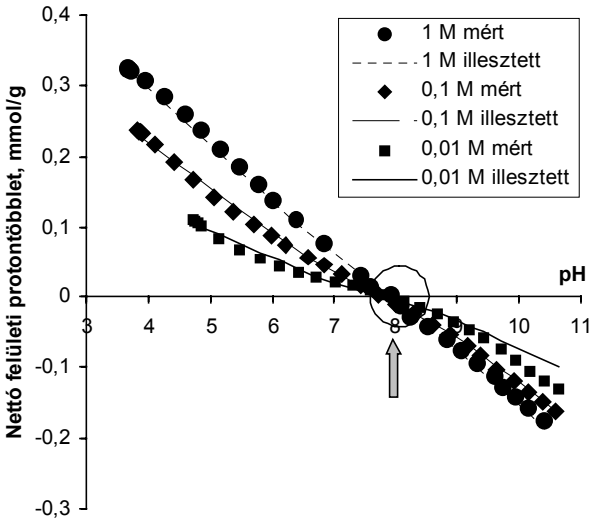
$K_{a,1}^{\text{int}}$ és $K_{a,2}^{\text{int}}$ az intrinsic egyensúlyi állandók; a szögletes zárójel az adott spécies aktivitását jelöli. A felületi helyek különböző protonáltsági fokára vonatkozó aktivitási együtthatókat egységnyinek tekintettem. A felületi protonok aktivitását ($[H^+]_S$) a tömbfázisból a reakciók színhelyére, azaz a felületre (tehát végtelen távolságból a nulla pontba) történő szállítás energiájával korrigálni kell. A $[H^+]_S$ kifejezhető az oldat hidrogén-ion aktivitása, $[H^+]$, segítségével (lásd 2.2. fejezet):

$$\mathbf{[H^+]_S = [H^+]\ exp(-e\Psi_0/kT)}$$

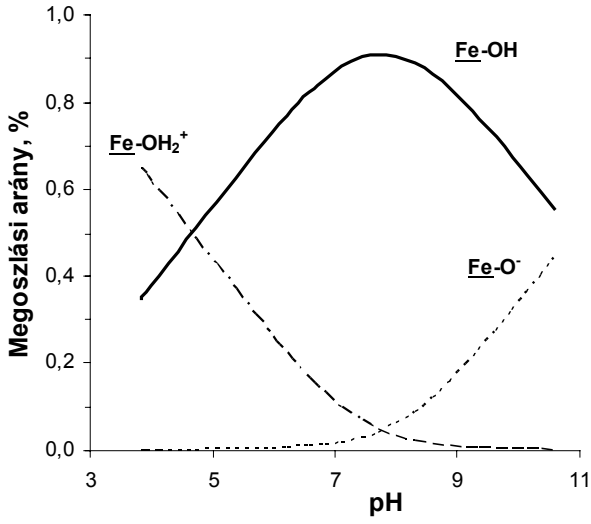
A magnetit felületén felhalmozódó töltések mennyiségével arányos a nettó felületi proton többlet ($\Delta n^\sigma = n^\sigma_{H+} - n^\sigma_{OH-}$), melyet potenciometriás sav-bázis titrálással határoztam meg. A magnetit szuszpenzió különböző ionerősségeknél mért görbéi egy pontban (nulla sóhatás pontja) ám nem a nulla nettó felületi proton többletmennyiségnél metszették egymást. Feltételeztük, hogy a szilárd részecskék mellett a felületről a felülúszóba kikerült oldott spéciesek is hozzájárulnak a szuszpenzió protonfogyasztásához, ezért azt lecentrifugáltam (30 perc, 13000 fordulatszám/perc) és a felülúszó titrálását is elvégeztem. A folyadékfázisban található oldott részek fogyasztásával pedig korrigáltam a szuszpenzióra vonatkozó értékeket. A különböző ionerősségeknél így meghatározott görbék már a nulla nettó felületi proton többletmennyiségnél metszik egymást, amely a magnetit nulla felületi töltésének megfelelő pH érték (pH_{PZC}= 7,9 ± 0,1). Ekkor a felületen a pozitív és a negatív töltésű helyek száma egyenlő és mind a felületi töltéssűrűség, mind a felületi potenciál nulla. A magnetit felületi töltésének pH-függését több elektrolitkoncentrációnál az 4.24. ábrán mutatom be. A titrálások lúgos és savas ágának reverzibilitását kitűnőnek találtam. Erre a szintetikus mintára meghatározott PZC pH-ja az irodalomban található PZC-tartományba (pH_{PZC}: 3-9) esik [14,73-75].

A PZC-nél alacsonyabb pH-kon a H^+-ionok felhalmozódása miatt a felületi töltés pozitív, míg az oxid részecskék negatívan töltöttek a PZC felett. A PZC-nek megfelelő pH-tól távolodva a magnetit töltéssűrűsége növekszik. Az ionerősség növekedésével a töltéssel rendelkező aktív helyek száma növekszik az indifferens elektrolit töltésárnyékoló hatása miatt [30]. A nettó felületi protontöbblet-pH függvények további értékeléséhez a felületi

komplexálási modelleket (angol elnevezés: surface complexation models, rövidítése SCMs) [10,30] használtam. A titrálás kísérleti adatait a numerikus adat-illesztő FITEQL program [103] segítségével értékeltem ki. Az illesztés során különböző felületi komplexálási modellekből (konstans kapacitás/constant capacitance (CC), diffúz kettősréteg/diffuse double layer (DDL), Stern és hármasréteg/triple layer (TL)) választhatunk az alkalmazott közelítésnek megfelelően. Azt tapasztaltam, hogy a magnetit titrálásának mérési adataira bármelyik felületi komplexálási modell használatával jó illesztést kapok. Az illesztés jóságát példaként a CC modellel optimalizált adatok és az anyagmérleg alapján számított értékek mutatják, amelyet a 4.24. ábrán vonalakkal jelöltem. Az illesztés során meghatároztam a különböző töltéssel rendelkező felületi helyek százalékos megoszlását is, amelyek közül példaként az 0,1 M NaCl-hoz tartozó görbéket mutatom be a 4.25. ábrán.



4.24. ábra A magnetit nanorészecskék felületi töltésének pH- és ionerősségfüggése



4.25. ábra A magnetit különböző töltésű felületi helyeinek pH-függő megoszlása 0,1 M NaCl-ban

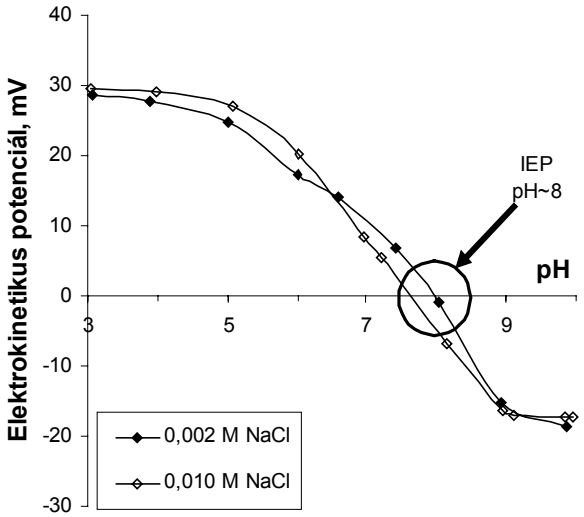
A számított egyensúlyi állandók értékeire $\log K_{a,1}^{\text{int}}$=6,6 ± 0,1 és $\log K_{a,2}^{\text{int}}$= -9,1 ± 0,1 adódott. A PZC-nek megfelelő pH-t a következő összefüggés segítségével határoztam meg: PZC = 0,5 ($\log K_{a,1}^{\text{int}}$ - $\log K_{a,2}^{\text{int}}$) [14,22]. A számított érték ($pH_{PZC,calc}$ = 7,9 ± 0,2) jó egyezést mutat a titrálási görbék metszéspontja alapján megállapított PZC-vel (pH_{PZC} = 7,9 ± 0,1). A magnetit protolitikus folyamatairól csak kevés irodalmi adat áll rendelkezésre [74,75]. Az Fe-OH-helyek protonálódásra $\log K_{a,1}^{\text{int}}$=4,4, az Fe-$O^-$-helyekére pedig $\log K_{a,2}^{\text{int}}$ = 9,0 értéket adnak meg [75], amelyek többé-kevésbé egyeznek az általam számítottakkal. Fontos megjegyezni azt, hogy az irodalmi forrásban található mérések körülményei jelentősen különböztek az

enyémektől és ezek az eltérő paraméterek (fajlagos felület, ionerősség, stb.) befolyásolhatják a számolt logK értékeket.

Szélsőségesebb pH-értékek esetén (pH~4 alatt és ~10 felett) az amfoter szilárd anyag oldódása is előfordulhat, ezért vizes közegben a szilárd anyag oldhatóságát is figyelembe kell venni. Ezt a folyamatot nemcsak a pH, a hőmérséklet és az ionerősség határozza meg, hanem a részecskeméret és az oxid kristályszerkezetének hibái is befolyásolják. Általánosságban elmondható, hogy a Fe(III)-oxidok kicsi oldhatóságúak, az Fe(II)-oxidok oldhatósága pedig nagyobb. Az extrém pH-értékektől távol, ha a rendszerben nincsenek komplexképzésre vagy redukálásra hajlamos egyéb spéciesek, akkor az oldatban lévő összes Fe mennyisége nagyon alacsony (10^{-6} mol/dm^3-nél kisebb). A magnetit jobban oldódik, mint a tiszta Fe(III)-oxidok (pl. a hematit Fe_2O_3) a Fe(II) tartalmának köszönhetően, továbbá az oktaéderes és a tetraéderes pozícióban egyaránt előforduló Fe(III)-ionok is elősegítik ezt a folyamatot. Mindent figyelembe véve pH~4 és ~10 között az oldott Fe(III) spéciesek aktivitása ~10^{-5} mol/dm^3 alatti értéken marad. Így a magnetit oldhatósága a tanulmányozott pH tartományban elhanyagolható.

4.2.3. A vas-oxid részecskék töltésállapotának vizsgálata elektroforézissel

A magnetit szuszpenzió pH-függvényében változó felületi töltéstulajdonságait elektroforetikus módszerrel is megvizsgáltam. A felületi töltés korábban bemutatott pH-függésével teljes összhangban van a magnetit szolok mért zéta-potenciáljának pH-függése, amely a 4.26. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy savas tartományban a részecske töltésállapotát jellemző zéta-potenciál értéke pozitív (a felület protonálódik, pozitív töltésű $\underline{Fe}$-OH_2^+-helyek alakulnak ki). A pH növekedésével a zéta-potenciál értéke folyamatosan csökken, majd pH~8 körül előjelet vált, ezután pedig negatívvá válik (a felületen deprotonálódás játszódik le és negatív töltésű Fe-O^--helyek jönnek létre). A nulla zéta-potenciálhoz rendelhető pH-értéknél (~8) a részecskék izoelektromos állapotban vannak (azaz a pozitív és a negatív töltésű helyek száma megegyezik), ezért ezt a pontot izoelektromos pontnak nevezzük (IEP).



4.26. ábra Magnetit nanorészecskék pH-függő elektrokinetikai potenciálja különböző ionerősségek esetén (0,002 és 0,010 mol/L NaCl jelenlétében)

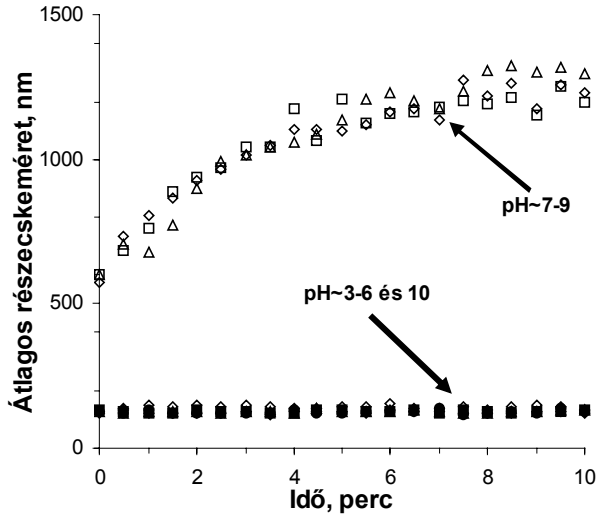
Az általam mért IEP (pH~8) jelentősen magasabb, mint amit Sun és munkatársai zéta-potenciál mérések alapán $NaClO_4$ jelenlétében határoztak meg (pH~6) [73]. Ám jó egyezést mutat az erre a mintára potenciometriás sav-bázis titrálásokból megállapított PZC-hez (pH_{PZC} = 7,9 ± 0,1) rendelhető pH értékkel. Ez azt mutatja, hogy az általam szintetizált magnetit esetében a NaCl indifferens elektrolitnak tekinthető. Más szerzők [18,75] 0,001 mol/L koncentrációjú $KClO_4$, KCl illetve KNO_3 esetében pH~7-nek találták az IEP-t. A szintetikus magnetit mintákra általában különféle módszereket alkalmazva pH~7 és ~9 közé eső értékeket adnak meg az oxid izoelektromos pontjaként [14,30], így az általam meghatározott ~8 körüli IEP az irodalmi értékek közé jól illeszkedik.

4.2.4. Kolloidstabilitás, részecskeaggregáció híg vizes rendszerekben

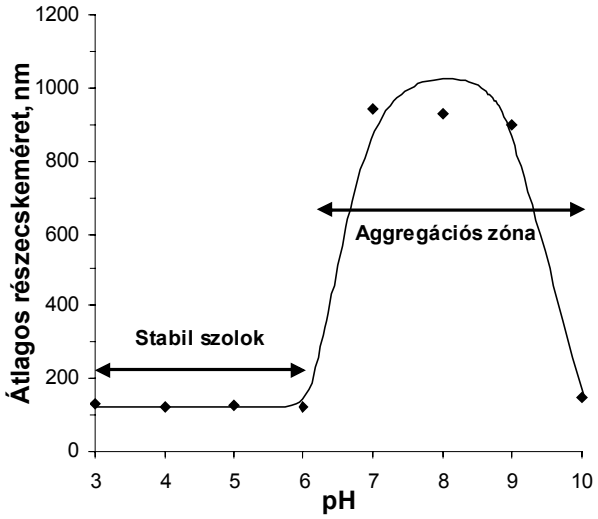
Mint az előző fejezetek eredményei alapján kiderült, a magnetit részecskék felületi töltését döntően befolyásolja a közeg kémhatása és a jelenlévő elektrolit mennyisége. A nanorészecskék töltésállapotának változásával együttjár a vizes kolloid rendszerek stabilitásának változása. Ennek során változik a stabilitást biztosító lokális elektrosztatikus tér a részecskék körül, az azonos töltésű részecskék közötti taszítóerők csökkennek, illetve megszűnnek, a rendszerben aggregáció játszódik le, melynek során a diszperzióban lévő egységek mérete jelentősen változik. Ezért a részecskeméret pH- és ionerősség-függésének vizsgálatával a vas-oxid részecskék stabilitási tulajdonságairól nyerünk információt. A

hígított magnetit szolokban a szabadon mozgó (transzlációs diffúzióval) egyedi vagy aggregált részecskék átlagos méretét dinamikus fényszórás-mérésekkel határoztam meg.

A részecskeméret-analízist a magnetit szol vizsgálatával kezdtem, ennek során tanulmányoztam a mérés során eltelt idő méret-elosztásra gyakorolt hatását. Az eredmények a 4.27. ábrán láthatók. A különböző pH-khoz tartozó görbéken jól látszik, hogy a PZC környéki pH-kon az átlagos méret folyamatosan növekszik, azaz egyre nagyobb és nagyobb aggregátumok képződnek. Ahhoz, hogy a különböző rendszereket összehasonlíthassuk, azonos kinetikai állapotban kell lenniük, azaz azonos körülmények között kell elvégezni a méréseket. A koaguláló rendszerekben mérhető részecskeméret igen kétséges, csak annyit árul el, hogy a mintában aggregátumok képződnek, amelyek időben egyre nagyobbakká válnak. Jól reprodukálható adatokat csak a stabil szolokban mérhetünk, ám ez is csak közelítő érték a minta polidiszperzitásából adódó, a mérés szögétől függő részecskeméret értékek miatt [28,29]. Kísérleteinkben a szögfüggés vizsgálata (lsd. 3.2.5. pont $\Gamma = D_t q^{\alpha}$ összefüggését) alapján az α értéke 2,43-nak adódott magnetitre, ami azt jelenti, hogy a minta polidiszperz illetve a részecskék valószínűleg nem gömb alakúak és fraktál aggregátumok is jelen lehetnek. Ez nagyon valószínű, hiszen jóllehet a vas-oxid részecskék primer mérete 10 nm körüli (TEM-val meghatározva), a stabil szolokban fényszórással mért méretek viszont ~100 nm-nek adódtak, azaz a rendszer aggregátumokat (másodlagos részecskék) tartalmaz, amelyek nem egységes alakúak és méretűek.



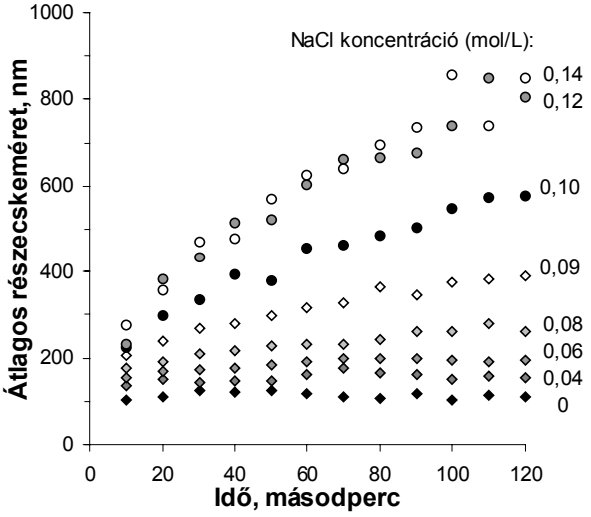
4.27. ábra A magnetit szolban mérhető átlagos részecskeméret időbeli változása különböző pH-kon, 0,002 M NaCl-ban



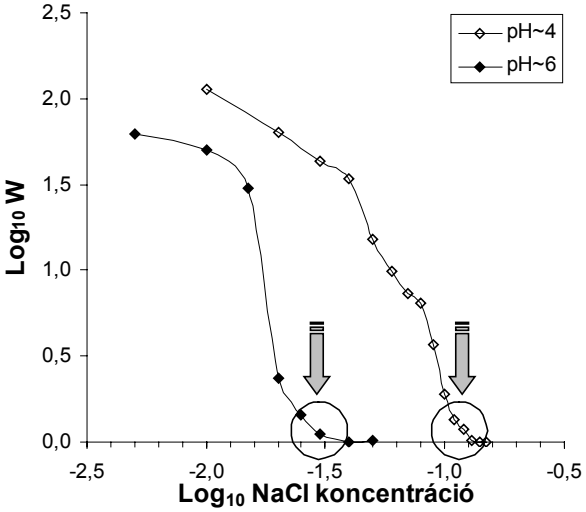
4.28. ábra A magnetit részecskék átlagos mérete különböző pH-kon 0,002 M NaCl jelenlétében

A fentiekben elemzett problémák, a méret szögfüggése miatt a dinamikus fényszórással mért adatok nem használhatók korrekt részecskeméret meghatározására, ám arra alkalmasak, hogy a különböző stabilitású rendszerek aggregációs viselkedését összehasonlítsuk. Kretzschmar és munkatársai vas-oxid szolok kolloidstabilitás vizsgálata alapján arra következtettek, hogy a különböző szögeknél meghatározott koagulálás kinetikai görbék analízise ugyanahhoz a kritikus koaguláló koncentráció (CCC) értékhez vezet [109]. A minták azonos kinetikai állapotát úgy biztosítottam, hogy minden mérést ugyanolyan módon készítettem elő illetve végeztem el: egy perc ultrahangos kezelést követően a szórt fényt 90°-os szögnél detektáltam és 3 perc eltelte után indítottam az adatgyűjtést, a mért korrelációs függvényeket azonos módon analizáltam. Elsőként a magnetit részecskék pH-függő aggregációját vizsgáltam meg 0,002 M NaCl jelenlétében. A vas-oxid szol szabadon mozgó dinamikus egységei különböző pH-kon mért átlagos méretét a 4.28. ábrán mutatom be. A mérések alapján a jól stabilizált rendszerekben, távol a PZC-től alacsony elektrolit-koncentrációnál (0,002 M NaCl), a részecskék mérete ~120 nm. A PZC közelében, pH~8 körül a stabilizáló töltésfelhő hiányában aggregáció játszódik le, a méret-pH függvényen maximum (kb. 1000 nm) mutatkozik.

A kolloidstabilitás korrekt jellemzésére koaguláláskinetikai méréseket végeztem. Az aggregátumok méretének időbeni változását szintén dinamikus fényszórás mérésekkel követtem. A 4.29. ábrán a tiszta magnetit méretének alakulását mutatom be különböző NaCl koncentrációknál, pH~4 esetén.



4.29. ábra A magnetit részecskék aggregációjának időbeli változása különböző NaCl koncentrációknál pH~4 esetén

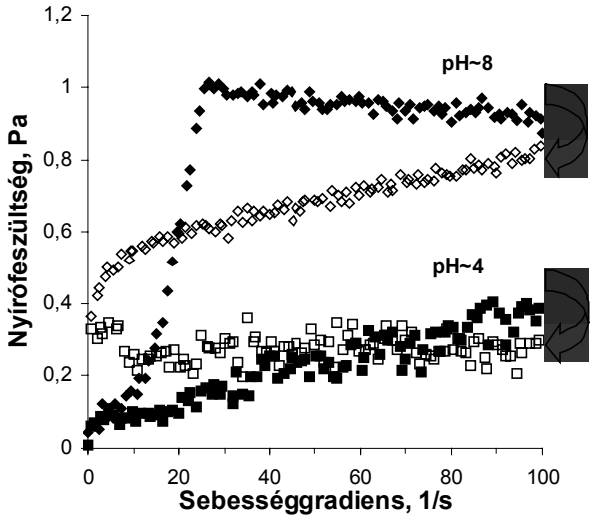


4.30. ábra A magnetit szol kolloidstabilitását jellemző $\log_{10}$ W-$\log_{10}$ elektrolitkoncentráció függvények pH~4 és ~6 esetén

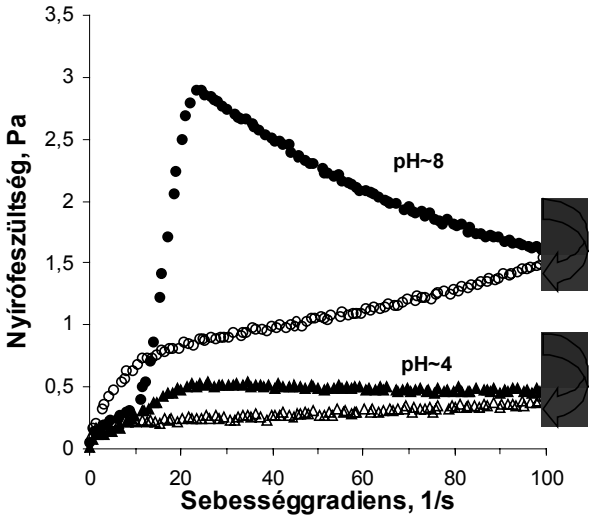
A részecskeméret-idő függvény meredeksége a koaguláció sebességével egyenesen arányos [28,29]. A hozzáadott elektrolit mennyiségének növelésével a görbék meredeksége is növekszik, majd a gyors koagulálás tartományában függetlenné válik a sókoncentrációtól. A 4.29. ábra csak a görbék kezdeti (0-120 másodperc), lineáris szakaszát mutatja, amely tartomány alkalmas a további analízisre. Az aggregáció mennyiségi jellemzéséhez meghatároztam a hidrodinamikai méret-idő görbék kezdeti meredekségét a különböző elektrolit-koncentrációknál. A hozzáadott NaCl mennyiségét addig növeltem, amíg elértem a gyors koagulálás kiváltásához szükséges értéket, ettől kezdve az aggregáció az elektrolit-koncentrációtól függetlenné vált. A stabilitási tényező kiszámítása úgy történt, hogy a gyors koagulálást kiváltó elektrolitkoncentrációhoz tartozó meredekséget elosztottam az adott NaCl mennyiségre vonatkozó kinetikai görbe kezdeti meredekséggel [109]. A kritikus koaguláltató koncentráció meghatározása a $\log_{10}W$-$\log_{10}$ elektrolitkoncentráció függvény alapján történt, az irodalmi forrásban leírtaknak megfelelően [28,29]. A magnetit szol különböző pH-kon mért kinetikai görbéi segítségével meghatározott $\log_{10}$ W-$\log_{10}$ elektrolitkoncentráció függvények a 4.30. ábrán láthatóak (a CCC-hez rendelhető NaCl koncentrációkat nyilakkal jelöltem). A 4.30. ábra alapján a tiszta vas-oxid szol CCC-je pH~4 esetén ~120 mM NaCl, míg ez az érték pH~6-on már csak ~25 mM. Ez azt mutatja, hogy a magnetit kolloidstabilitása pH~4-en nagyobb, a magasabb felületi töltéssűrűségnek (lsd. a 4.24. ábra felületi töltéssűrűséggel arányos nettó felületi protontöbblet pH függvényeit) köszönhetően, mint pH~6 esetén.

4.2.5. Kolloidstabilitás, részecsketérháló-kialakulás tömény vizes rendszerekben

A rendszerek kolloidstabilitásának jellemzését tömény minták (1.09 g/cm^3) esetén reológiai módszerrel végeztem. A különböző pH-jú és elektrolitkoncentrációjú rendszerek folyásgörbéi a 4.31. és 32. ábrán láthatóak. Az ábrákon mindkét ionerősségnél jól látható a pH~4-hez illetve ~8-hoz tartozó folyásgörbék közötti jelentős különbség. A kisebb NaCl koncentrációjú minta pH~4 esetén jól stabilizált, folyadékszerű, és newtoni viselkedést mutat (a folyásgörbe szinte egyenes), a fel- (teli szimbólumok) és leszálló ágak (üres jelölők) között csak kicsi különbség figyelhető meg. A szintén savas kémhatású, de nagyobb mennyiségű sót tartalmazó szuszpenzió illetve a ~8-as pH-jú minták esetén a folyásgörbe növekvő sebességgradienseknél mért ága hasonló lefutású, csak a nyírófeszültség-értékekben mutatkozik eltérés.



4.31.ábra A magnetit szuszpenzió folyásgörbéi különböző pH-kon 0,01 M NaCl jelenlétében



4.32.ábra A magnetit szuszpenzió folyásgörbéi különböző pH-kon 0,1 M NaCl jelenlétében

Az irodalom [26,28] szerint ezek a görbék olyan laza térhálójú rendszerekhez rendelhetőek, amelyekben a részecske-struktúra a relaxációs folyást követően hirtelen omlik össze. A folyásgörbe első szakasza a relaxációs folyás tartománya, itt a szerkezet regenerációjának sebessége összemérhető a nyírássebességgel. Ezt tovább növelve a nyírás az egész rendszerre kiterjed és a koherens szerkezet fokozatosan összeomlik. A leszálló ágak mindhárom esetben a plasztikus rendszerekre jellemző alakot veszik fel, a felszálló ágtól való eltérés pH~8 esetén jóval nagyobb. A magasabb pH-jú (pH~8) minták mindkét elektrolitmennyiségnél koaguláltak és a részecskeháló képződésének eredményeként plasztikussá váltak.

A ~8-as pH-jú minták esetén a folyásgörbék felszálló ágai igen különleges formájúak mindkét elektrolitkoncentráció esetén. A sebességgradiens növekedésével ugyanis a kezdeti szakaszban mérhető kicsi nyírófeszültség értékek hirtelen emelkedést mutattak. A jelenség magyarázata az, hogy a kiindulási állapotban a részecskék közötti mágneses vonzás azok összetapadását eredményezi, így a mintában kevés nagyméretű halmaz található. A sebességgradiens növekedésével ezek az aggregátumok széttöredeznek, így a részecskeszám jelentősen növekszik. Ám még ekkor is érvényesül a vas-oxid kolloidok koagulálását kiváltó elektrosztatikus vonzás, így a leszálló ágak az aggregáció eredményeként kialakuló részecskeháló létrejöttére, a plasztikus rendszerekre jellemző alakot veszik fel.

A koherens szuszpenziók jellemzésére bevezetett Bingham-féle folyáshatár- és a plasztikus viszkozitás-értékeket a folyásgörbék csökkenő sebességgradienseknél mért ágaiból határoztam meg, és a 4.6. táblázatban mutatom be.

Minta		Bingham-féle paraméterek		
pH	NaCl (M)	τ_B (Pa)	η (mPas)	Illesztés (R^2)
~4	0,1	0,20	1,7	0,92
~8	0,01	0,53	2,9	0,97
~8	0,1	0,65	8,0	0,99

4.6. táblázat A szuszpenziók Bingham-féle folyáshatár- és plasztikus viszkozitás-értékekei

A számított értékek jól mutatják, hogy az ionerősség növelése és a pH emelése is elősegíti a koherens rendszerek létrejöttét, ami a minta aggregációjának és ezáltal a részecskehálózat kialakulásának az eredménye.

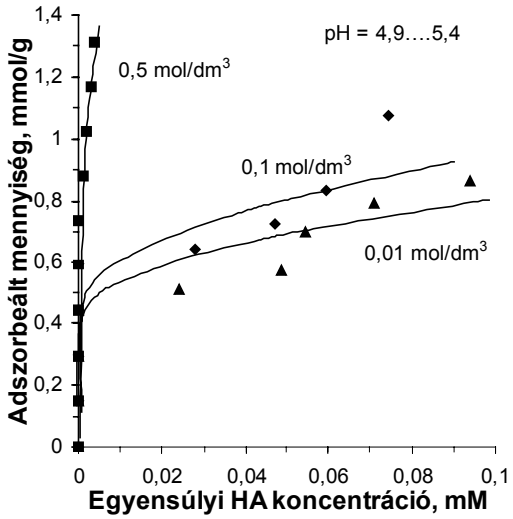
4.3. Magnetit-huminsav kölcsönhatás

4.3.1. Adszorpciós kísérletek

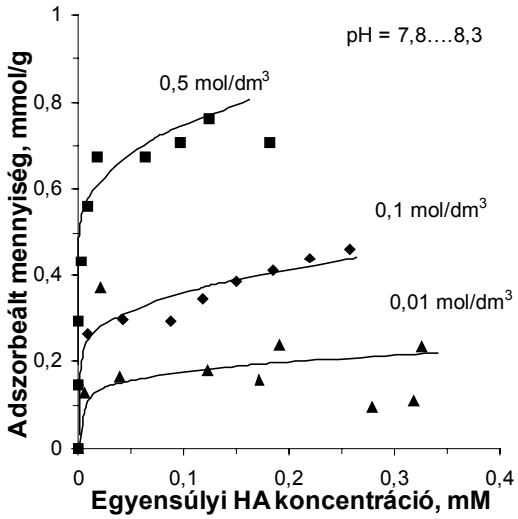
Munkám során különféle rendszerekben (különböző pH illetve ionerősség esetén) vizsgáltam a huminsav/humát magnetiten történő adszorpcióját. A kísérleti pH-értékek kiválasztása a magnetit vizes elektrolitoldatokban megfigyelhető töltéstulajdonságait figyelembe véve (lsd. 4.2.2. pont) történt. A három jellemző pH-tartomány, ahol a vas-oxid nettó felületi töltése rendre pozitív, semleges és negatív: pH~5 (Δn^{σ}: +0,1...+0,25 mmol/g), pH~8, azaz a PZC környéki pH (Δn^{σ}: 0 mmol/g) és pH~9 (Δn^{σ}: -0,04...-0,12 mmol/g). A különböző kémhatású rendszerek ionerősségfüggését a barnaszénből kinyert huminsav adszorpciós eredményein keresztül a 4.33.-35. ábrákon mutatom be. Állandó ionerősségnél (0,01 M NaCl jelenlétében) a tőzegből kinyert huminsav különböző pH-khoz tartozó adszorpciós izotermái láthatóak a 4.36. ábrán.

Magasabb pH-kon kisebb mennyiségű elektrolit jelenlétében az izotermák mindkét huminsav esetében L-típusúak a Giles-féle osztályozás szerint [110], ám savas tartományban egy nagy affinitású kezdeti szakasz jelenik meg, ami a H-típusra jellemző. A nagy affinitású tartományból kilépve az izotermák további pontjai szintén L-típusú görbéket alkotnak, ami arra utalhat, hogy a huminsavak további megkötődése már egy megváltozott, szerves anyaggal részben borított felületen megy végbe. A dHA izotermáinál mindegyik pH esetén megfigyelhető az a jelenség, hogy az ionerősség növelésével növekszik az adszorbeált humát mennyisége. A nagyobb elektrolit-koncentráció nemcsak a vas-oxid részecskék, hanem a huminsav töltését is leárnyékolja. Az elektromos kettősréteg beszűkülése miatt kisebb

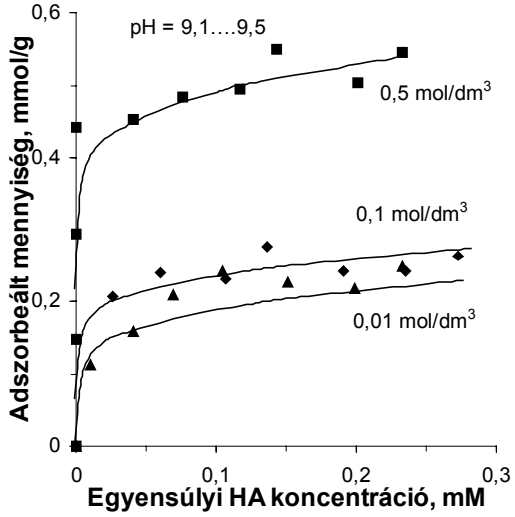
méretűvé váló humát makroionokból több elfér a felületen, ami a megnövekedett adszorbeált mennyiségben mutatkozik meg. Ez a folyamat alacsony pH-kon még kifejezettebb, mivel a savas funkciós csoportok disszociációja visszaszorul. Tehát az ionerősség növelése és a savasabb kémhatás elősegíti a megkötődési folyamatokat. Ám csupán elektrosztatikai alapon nem értelmezhetőek az alacsonyabb pH-kon tapasztalt nagy affinitású izotermák, illetve a PZC-nél és az annál nagyobb pH-kon mért jelentős adszorbeált mennyiségek. Ezért az elektrosztatikai kölcsönhatások és az elektrolit okozta konformáció változások mellett egy ezeknél erősebb kölcsönhatás meglétét kell feltételeznünk.



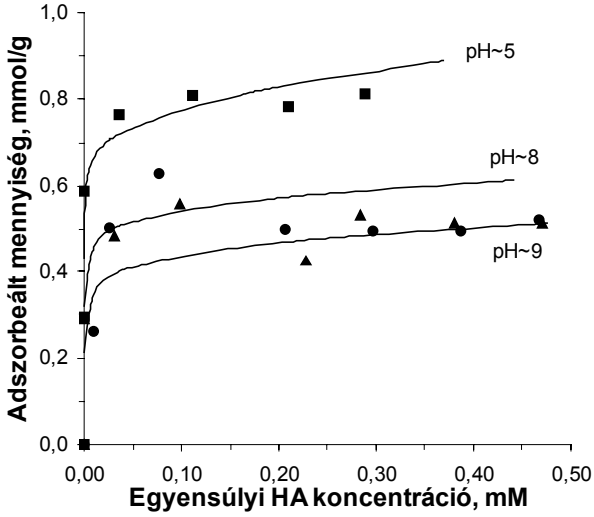
4.33. ábra A barnaszén huminsav ionerősség-függő adszorpciója magnetiten pH~5-nél



4.34. ábra A barnaszén huminsav ionerősség-függő adszorpciója magnetiten pH~8-nál



4.35. ábra A barnaszén huminsav ionerősség-függő adszorpciója magnetiten pH~9-nél



4.36. ábra A tőzeg huminsav adszorpciós izotermái különböző pH-kon, 0,01 M NaCl jelenlétében

A magnetit részecskék felületén való megkötődés valószínűleg meghatározó módja egy kémiai kölcsönhatás, a felületi Fe-OH helyeken bekövetkező komplexképződés. A magnetit-huminsav rendszerben meghatározó felületi komplexképződési folyamatokat bizonyítja az is, hogy pH~8 esetén (4.34. ábra) is megfigyelhető az adszorpció jelensége, ahol a vizsgált vas-oxid nettó felületi töltése nulla, azaz a felület semleges, azaz az elektrosztatika nem játszhat szerepet. A koordinálódás lehet közvetlen (belső szférás komplex), vagy történhet vízhídon keresztül (külső szférás komplex). A kötődésnek ez előbbi módját általában ligandumcsere folyamatoknak nevezik, ugyanis a kötés létrejötte során a koordinációs szférába belépő anion az adszorbens eredeti ligandumjait (felületi OH-csoportok) kiszorítja és helyüket elfoglalja. A felületi komplexképződés mellett az elektrosztatikai kölcsönhatások is fontos szerepet játszanak a kötés kialakításában, ugyanis a töltéshordozó határfelületen lejátszódó folyamatokat a lokális tér elősegíti vagy hátráltatja a töltésviszonyoknak megfelelően. Savas közegben a magnetit felülete protonálódik, és pozitív töltésű Fe-OH_2^+-helyek alakulnak ki, a humátrészecskék pedig negatív töltéseket hordoznak, így az ellentétes töltésű spéciesek koncentrációja a felületközeli térben (ahol a reakció lejátszódik) nagyobb lesz, mint az egyensúlyi folyadékfázisban a Boltzmann megoszlásnak megfelelően (lsd. a 2.2. fejezetben $[X]_S=[X]\exp(-ez\psi_\beta/kT)$, mivel z és ψ_β előjele ellentétes). A pH csökkenésével a funkciós csoportok disszociációja visszaszorul, ezért a negatív töltés sűrűsége csökken, de ezt kompenzálja a magnetit felületén kialakuló pozitív polározottság, amelynek mértéke növekszik a savassággal. A közöttük kialakuló elektrosztatikus vonzás így elősegíti az adszorpció lejátszódását. A pH növekedésével a magnetit felületének pozitív töltése csökken, majd a lúgos tartományban negatív Fe-O^--helyek jelennek meg. A két negatív töltésű partner között coulombi taszítással kell számolni, a felületközeli térben a humát anionok koncentrációja kisebb lesz, mint az egyensúlyi folyadékfázisban szintén a Boltzmann megoszlásnak megfelelően (mivel z és ψ_β előjele megegyezik), ezért a várakozásnak megfelelően kisebb lesz az adszorbeált mennyiség.

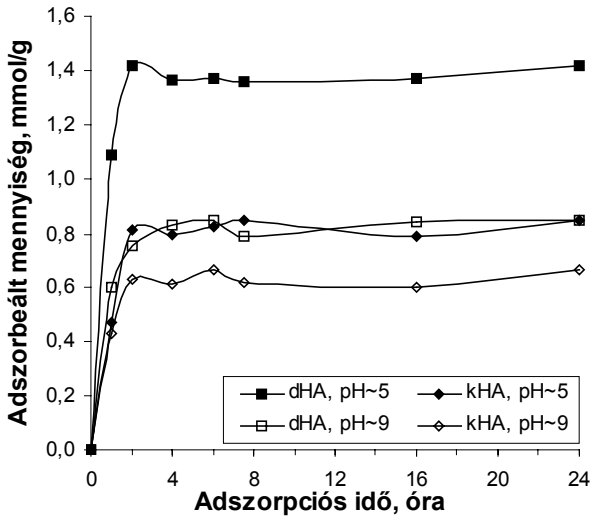
Az adszorpciós sorozatok pH-ját az egy napos állást követően is ellenőriztem, és azt tapasztaltam, hogy magasabb értékeket mutattak, mint a kísérletek kezdetekor. Korábban hasonló jelenséget figyeltek meg huminsav és poliakrilsav alumínium-oxidon történő adszorpciója során [111], továbbá újabb közlemények szerint OH^--felszabadulást tapasztaltak a NOM goethittel (α-FeOOH) illetve birnessittel (MnO_2) pH~4-en lejátszódó kölcsönhatásakor is [82]. Míg a NOM disszociált formájának az oxid pozitívan töltött felületi helyein történő megkötődése nem okoz pH változást,

$\underline{Fe}\text{-}OH_2^+ + R\text{-}COO^- \Leftrightarrow \underline{Fe}\text{-}OOC\text{-}R + H_2O$

addig ugyanezen szerves spécies felületi hidroxilcsoportokkal lejátszódó reakciója OH^--felszabadulást eredményez [82]:

$\underline{Fe}\text{-}OH + R\text{-}COO^- \Leftrightarrow Fe\text{-}OOC\text{-}R + OH^-$

A magnetit és a humát/huminsav között lejátszódó felületi komplexálási folyamatokban a töltéssel nem rendelkező Fe-OH helyeken végbemenő kémiai reakció valószínűsége nagyobb, mint a töltött helyek esetében [14], ugyanis az összes aktív helynek csak a ~10%-a válik töltéshordozóvá a protonálódási folyamatokban [30].



4.37. ábra A kétféle huminsav megkötődött mennyiségei pH~5 és ~9 esetén különböző adszorpciós időknél

Az adszorpciós kísérleteim során a megkötődés kinetikáját is vizsgáltam. A kétféle huminsav két különböző pH-hoz tartozó sorozat egy-egy tagját tanulmányoztam. A sorozatokból 0, 1, 2, 4, 6, 8, 16 és 24 óra elteltével vettem mintát, majd felvettem az UV-látható spektrumokat. Az 4.37. ábrán a különböző adszorpciós időkhöz tartozó adszorbeált mennyiségeket ábrázoltam. A grafikonon jól látszik, hogy a kétórás adatoktól kezdve a megkötött humátmennyiség nem változik. Ebből arra következtetek, hogy az adszorpciós folyamatok lejátszódásához csak néhány óra szükséges, azaz a későbbi kísérletek során alkalmazott 24 órás adszorpciós idő biztosan elegendő az egyensúly beállásához.

Az adszorpciós kísérletek eredményeként nyert izotermákat a hígoldat adszorpciós mérések kiértékelésénél gyakran alkalmazott, telítési jellegű izotermákat formailag jól leíró Langmuir közelítés mellett, az irodalomban [11] közölt más módszer szerint is kiértékeltem, melyet a 3.2.7. fejezetben már részletesen ismertetettem. Ennek során a fent említett

fejezetben leírt összefüggések segítségével kiszámítottam olyan paramétereket, amelyek minőségileg és mennyiségileg is jellemzik az adszorpciós folyamatokat. Elsőként a Langmuir-egyenlet linearizált formájának segítségével meghatároztam az adszorpciós kapacitás-értékeket (n_m^{σ}, mmol/g). Mivel a mért izotermák alakja eltérő, a Langmuir (L-típus) mellett, nagy affinitású (H-típusú) és lépcsős izotermák is előfordulnak, az adszorpciós kapacitást a mérési eredmények alapján is megbecsültem. Az izotermák pH~5 esetén nem értek el egy telítési értéket, ezért az adszorpciós kapacitásokat csupán összahasonlítási céllal becsültem meg a görbék legnagyobb értéke alapján. A számított és a becsült értékeket az 4.7. táblázatban foglaltam össze.

Körülmények	pH ~ 4,9 – 5,4		pH ~ 7,8 – 8,3		pH ~ 9,1 – 9,4	
A magnetit töltésállapota	Δn^{σ} ~ +0,1 … +0,25 mmol/g		Δn^{σ} ~ +0,01 … – 0,01 mmol/g		Δn^{σ} ~ -0,04 … -0,12 mmol/g	
c_{NaCl} mol/dm^3	**Adszorpciós kapacitás, mmol/g**					
	számolt	mért	számolt (regresszió)	mért	számolt (regresszió)	mért
dHA						
0,01	-	0,90^H	0,26 (0,98)	0,23^L	0,25 (0,98)	0,25^L
0,10	-	1,10^H	0,61 (0,99)	0,55^L	0,27 (0,97)	0,26^L
0,50	-	1,30^H	0,74 (0,97)	0,73^H	0,56 (0,90)	0,54^L
kHA						
0,10		0,95^H	0,64 (0,99)	0,60^L	0,57 (0,90)	0,55^L

4.7. táblázat A Langmuir-illesztésből számított és a mérési eredmények alapján meghatározott adszorpciós kapacitás-értékek a kétféle huminsavra (^{H} Nagy affinitású (High affinity type) és ^{L} Langmuir-típusú izoterma)

A fenti táblázatban található adszorpciós kapacitások számolt és a mérési adatokból becsült értékei néhány kivételtől eltekintve jó egyezést mutatnak. Ezek az értékek azt jelzik, hogy a HA megkötődése savas körülmények között kedvezményezett, ahol a pozitívan töltött magnetit részecskék vonzzák a szerves anionokat (a részben disszociált huminsav molekulákat). A legalacsonyabb elektrolitkoncentrációjú rendszerekben az azonosan töltött adszorpciós partnerek közötti taszítás nem jelentős pH~9 esetén, ugyanis a töltetlen magnetit felülethez (pH~8) rendelhető adszorpciós kapacitás majdnem azonos a magasabb pH-hoz tartozóval. Ez a különbség pedig a sókoncentráció növelésével sem ér el akkora értéket, mint savas pH esetén. A humátadszorpciónak ez a fajta pH-függése egyértelmű, hiszen míg a humát anionok negatívan töltöttek az egész pH-tartományban, addig a vas-oxid felülete pozitívból negatívvá válik a pH növelésével.

Érdekes eredményt ad az izotermák kezdeti nagy affinitású szakaszának mennyiségi elemzése, főként a savas sorozatok (pH~5) esetén, ugyanis ez a nagy adszorpciós készség a magnetitre is jellemző és ebben a pH-tartományban kifejezett. Ez a viselkedés az irodalmi források szerint NOM más vas-oxidokon történő adszorpciójánál szintén megfigyelhető [50,79], továbbá fulvosav goethiten semleges pH-nál (pH≤ 7) lejátszódó megkötődésekor is tapasztalták [85]. Az adszorbeált humátmennyiség kifejezésére használt egység (n^{σ}_{HA}, mmol/g, azaz a megkötődött savas funkciós csoportok mmol-ban kifejezve a magnetit tömegére vonatkoztatva) a vas-oxid töltéseivel ($\Delta n^{\sigma}_{H/OH}$, mmol/g) való direkt mennyiségi összehasonlítást tesz lehetővé. pH~5 esetén a magnetit felülete pozitív és a felületi töltés mennyisége az ionerősségnek megfelelően 0,25 és 0,1 mmol/g közé eső értékek. A nagy affinitású szakaszhoz tartozó adszorbeált mennyiségek maximális értékei 0,5, 0,1 és 0,01 mol/dm^3 NaCl jelenlétében rendre ~0,75, 0,59 és 0,45 mmol/g. A két vizsgált érték összemérhető, tekintettel arra, hogy a huminsav disszociációfoka ~0,3 (lsd. 4.1. ábrát) ebben pH tartományban.

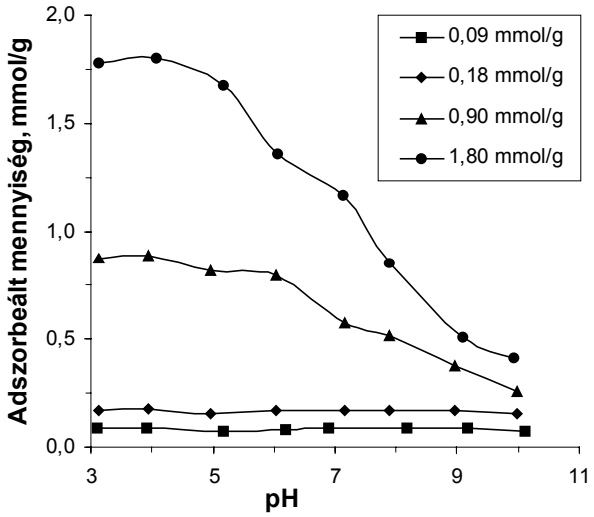
Néhány Buffle által javasolt [11], az adszorpcióra jellemző paramétert (**K_L** az átlagos egyensúlyi állandó, **n_m^{σ}** az adszorpciós kapacitás, **Q_V** az izotema Henry-tartományának meredeksége, **$[P]_S/[P]$** a megoszlási hányados) is kiszámoltam, melyek jellemzőek a megkötődési folyamatok természetére (4.8. táblázat). A táblázatban szereplő K_L átlagos egyensúlyi állandó minőségileg, az adszorpciós kapacitás (n_m^{σ}) pedig mennyiségileg jellemzi az adszorpciót, míg a Q_V érték mindkét szempontból felvilágosítást adhat a kötődési folyamatokról. A megoszlási hányados ($[P]_S/[P]$) az oxid határrétegében illetve a tömbfázisban található molekulák megoszlásáról nyújt információt. Mivel ez utóbbi érték függ az ionerősségtől, várható, hogy az elektrolitkoncentráció növekedésével egyre nagyobb értékeket kapunk, ugyanis a töltésárnyékoló hatás miatt a határfelületi réteg vastagsága csökken, az elektrolit hatására beszűkül a kettősréteg és nő a felületközeli rétegben felhalmozódó huminsav részecskék koncentrációja. Adott pH-n mind az átlagos egyensúlyi állandó, mind az adszorpciós kapacitás, mind a megoszlási hányados értéke növekszik az ionerősséggel, mely a fentebb említett okok (töltésárnyékolás, kettősréteg beszűkülése) miatt következik be. Nagy elektrolitkoncentráció (0,5 M) esetén mind a három paraméter lényegesen nagyobb, mint a hígabb elektrolitoldatokban adódó értékek. Ennek az lehet a magyarázata, hogy ekkora ionerősségnél már a humát koagulálása [5] is bekövetkezik és ez okozza az egyensúlyi koncentráció jelentős lecsökkenését.

pH	K_L (dm^3/mmol)	Q_V (dm^3/g)	n_m^σ (mmol/g)	$[P]_S/[P]$
	dHA 0,01 M			
4,9 – 5,4	42	4,0	1,05	$5,17*10^5$
7,8 – 8,3	152	5,0	0,25	$2,32*10^6$
9,1 – 9,4	54	1,6	0,26	$2,74*10^5$
	dHA 0,1 M			
4,9 – 5,4	33	4,5	1,51	$1,43*10^6$
7,8 – 8,3	171	19,4	0,47	$3,20*10^7$
9,1 – 9,4	59	1,5	0,28	$8,54*10^5$
	kHA 0,1 M			
4,9 – 5,4	39	1,8	0,90	$3,77*10^5$
7,8 – 8,3	29	2,5	0,65	$2,03*10^5$
8,9 – 9,2	74	4,7	0,52	$4,16*10^5$
	dHA 0,5 M			
4,9 – 5,4	1366	259,7	1,54	$7,62*10^9$
7,8 – 8,3	484	68,7	0,77	$7,15*10^8$
9,1 – 9,4	171	2,1	0,55	$7,64*10^6$

4.8. táblázat A kétféle huminsav adszorpciós paramétereinek pH- és ionerősség-függése

A különböző pH-jú rendszerek eredményeit összehasonlítva látható, hogy a K_L átlagos egyensúlyi állandó értéke a lúgos sorozatoknál kisebb, mint a PZC-nek megfelelő pH-n. Mivel az alacsony pH-jú adszorpciós sorozatok esetén nagy affinitású (H-típusú) izotermák adódtak, a Langmuir-féle értékelési módszer nem hozott kielégítő eredményeket. Erre utalnak a várakozással ellentétes viszonylag kis egyensúlyi állandó-értékek, amelyek csak az izotermák nagy affinitású tartománya (ahol nem volt mérhető humát mennyiség az egyensúlyi folyadékfázisban) feletti mérési pontokra, ahol már a huminsavval borított felületen történik az adszorpció, jellemzőek. Ezeknél a nagy affinitású izotermáknál, a telítési szakasz hiányában az adszorpciós kapacitások is csak becsülhetők. Mindezt az is alátámasztja, hogy a Henry-tartomány értékelésekor meghatározott Q_V-paraméter értékei a pH csökkenésével egyre nagyobbak. Az adszorpciós kapacitások a pH növekedésével egyértelműen csökkennek. A megoszlási hányados a pH növekedésével jelentősen csökken, a különböző kémhatású és azonos ionerősségű rendszerek $[P]_S/[P]$ értékei között akár több nagyságrendbeli eltérés is lehetséges. Az általam alkalmazott izoterma értékelési módszerrel nyert eredményeket összehasonlítottam más adszorpciós rendszerek (alumínium-oxid illetve más vas-oxid és huminsav kölcsönhatása) esetén számoltakkal [11,88]. Ennek alapján megállapítottam, hogy mind a négy adszorpciós paraméter nagyságrendekkel nagyobb a magnetit esetén. Ez arra utal, hogy az általam vizsgált vas-oxid, a magnetit nagy affinitású partnerként vesz részt a huminsav-humát megkötésben.

Az adszorbeálódott humát magnetit felületi töltéstulajdonságaira gyakorolt hatás vizsgálata érdekében az előző mérések alapján kiválasztottam néhány olyan rendszert, amelyek különféle humát borítást eredményeznek (az adszorpciós kapacitásnak megfelelő, ez alatti illetve feletti értékek). A hozzáadott szerves anyag koncentrációja rendre 0,02, 0,09, 0,14, 0,18, 0,90 és 1,8 mmol/g (a funkciós csoportok mennyisége mmol-ban a magnetit tömegére vonatkoztatva). Az így összeállított adszorpciós sorozatokban mérhető megkötött humátmennyiség pH-függését a 4.38. ábrán mutatom be. A magnetit kis mennyiségű huminsav hozzáadáskor a szerves anyagot teljes mértékben megköti, ám a magasabb HA koncentrációknál (0,9 mmol/g fajlagos HA mennyiség esetén és az ennél magasabb értékeknél) az adszorbeált humát mennyisége csökken a pH emelésével [50,79,81,84,94]. Számos példa található az irodalomban, amely szerint a szerves molekulák vas-oxidok felületén történő adszorpciója pH-függő [50,81,84]. Ezt a jelenséget tapasztalták benzilkarboxilátok 0,1 M $NaNO_3$-ban [84], fulvosav és polimaleinsav 0,01 M NaCl-ban [81] goethiten történő adszorpciójakor továbbá szubsztituált benzoesavak illetve NOM hematittal 0,01 M NaCl jelenlétében lejátszódó kölcsönhatásakor is [50].



4.38. ábra A huminsav-humát adszorpció pH-függése 0,002 M NaCl-ban, a magnetithez adott huminsav különböző fajlagos mennyiségeinél (mmol HA / 1 g magnetit)

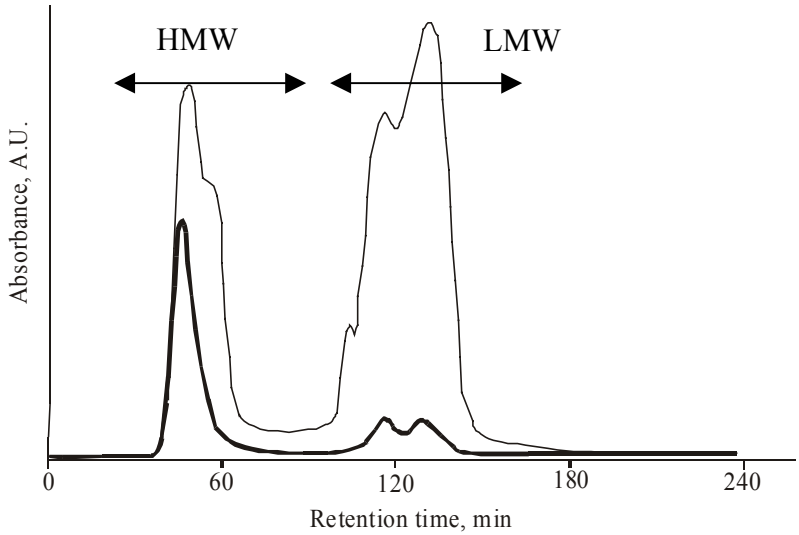
Érdekes az a tény, hogy pH~3 esetén kisebb az adszorbeált mennyiség, mint pH~4-en (lásd 4.38. ábra). Igaz, hogy a vas-oxid töltése magasabb pH~3-on (0,17 mmol/g), mint pH~4 esetén (0,13 mmol/g), ám a huminsav töltéssel rendelkező funkciós csoportjainak mennyisége az alacsonyabb pH-n csupán ~5%, addig egy pH egységgel magasabb értéken ez a mennyiség már 10%. Elektrosztatikai megfontolások alapján tehát a pH~3-as sorozatban kevesebb

megkötött humát várható, mint pH~4 esetén. Hasonló jelenséget Gu és munkatársai ftálsav illetve *p*-hidroxibenzoesav hematiton történő adszorpciójakor szintén tapasztaltak [50].

4.3.2. Huminsavak adszorpció során bekövetkező kémiai minőség és méret szerint frakcionálódása

4.3.2.1. Adszorptív frakcionálódás vizsgálata I.: folyadékkromatográfia (HPLC-SEC)

A huminsavak makromolekulás, természetesen polidiszperz rendszerek, így felvetődött a kérdés, hogy a lineáris makromolekulák adszorpciójánál általában tapasztalt, a lánchossz növekedésével növekvő affinitás jellemző-e a huminsavakra is. Ezért néhány válogatott sorozatban összehasonlítottam az eredeti és az adszorpció után az egyensúlyi felülúszóban maradt huminsav molekulatömeg-eloszlását, azzal a céllal, hogy tisztázzam, létezik-e molekulatömeg szerinti frakcionálódás a megkötődési folyamatok során. A 4.39. ábrán példaként a SEC-oszlopra felvitt eredeti (vékony vonal) és egy adszorpció utáni (vastag vonal) minta kromatogramját mutatom be.



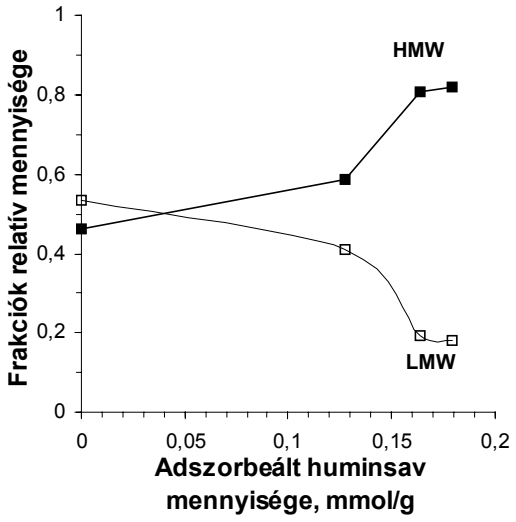
4.39. ábra A barnaszén huminsav-oldat SEC elúciós görbéi a magnetiten történő adszorpció előtt (vékony vonal) és az adszorpció után (vastag vonal), pH = 7,3, I = 0, 025 M (HMW: High Molecular Weight = nagy molekulatömegű frakció; LMW: Low Molecular Weight = kis molekulatömegű frakció)

Az eredeti huminsav-oldat esetén két széles csúcs jelent meg, melyekhez hasonló abszorbancia-értékek tartoznak (vékony vonal). Az első csúcs (50 perces retenciós idővel) a

nagyobb molekulatömegű-frakcióhoz (HMW: High Molecular Weight) rendelhető, míg a második (142 perces retenciós idővel) a kisebbekhez (LMW: Low Molecular Weight). A kiindulási HA oldat elúciós görbéje egyértelműen azt mutatja, hogy a minta nagyjából egyforma mennyiségű kisebb illetve nagyobb méretű molekulát tartalmaz. Fontos megjegyezni, hogy a két fő csúcson láthatóak kisebb „vállak" is, amelyek arra utalnak, hogy a mintában két-három más frakció is található, melyek hasonló mérettel rendelkeznek (ezért nem alkotnak önálló csúcsot a kromatogramon). Mindezek alapján elmondható, hogy az általam vizsgált huminsavak valóban különböző méretű szerves makromolekulák keverékéből állnak, ugyanúgy, mint a humuszanyagok általában [2,45].

Az egyensúlyi felúszóból vett minta elúciós görbéje (vastagabb vonal) láthatóan különbözik az eredeti huminsavétól. Ez a kromatogram is két csúccsal rendelkezik, ám ezek magasság és az alak tekintetében is különböznek a vékony vonallal jelölt kiindulási mintától. A HMW frakcióhoz rendelhető csúcs ebben az esetben is viszonylag magas, az LMW-hez tartozó viszont jelentősen kisebb intenzitású. Mivel a mért abszorbancia arányos a huminsav koncentrációjával, az elúciós görbe azt mutatja, hogy a kisebb HA molekulák folyadékfázisbeli mennyisége csökkent a nagyobbakéhoz képest. Ez az összehasonlítási mód (adszorpció előtt illetve után) arra enged következtetni, hogy a kisebb HA molekulák kedvezményezetten kötődnek meg a magnetit felületén.

Azt is vizsgáltam, hogyan változik a kisebb és a nagyobb molekulák határfelületi eloszlása az egyensúlyi koncentráció növekedésével. Ezért az adszorpciós sorozatokból kiválasztottam néhány mintát és összehasonlítottam a HMW és az LMW frakciók mennyiségét a hozzájuk rendelhető abszorbancia-értékek segítségével. A frakció egymáshoz viszonyított mennyiségét különböző felületi borítottságok esetén számítottam ki, majd ábrázoltam az adszorbeált huminsav mennyiségének függvényében (4.40. ábra). Megfigyelhető, hogy a kiindulási oldatban a HMW és az LMW frakciók mennyisége majdnem egyforma. A 4.40. ábrán jól látható az is, hogy az adszorbeált mennyiség növekedésével a két eltérő molekulatömegű frakció egymáshoz viszonyított mennyisége is változik. Kis mennyiségben hozzáadott huminsav esetén a nagyobb molekulák is megkötődnek, ám a kiindulási koncentráció növelésével (vizsgálataim során 0,5-0,75 felületi borítottság eléréséig) adszorpciójuk mértéke visszaszorul, ugyanis az egyensúlyi folyadékfázisban ez a frakció magasabb arányban van jelen, mint a kisebbek. Ez azt jelenti, hogy a kisebb és a nagyobb huminsav molekulák az adszorpció során versengenek a magnetit felületi helyeiért.



4.40. ábra A frakciók egymáshoz viszonyított arányának változása az adszorpció utáni egyensúlyi felúszókban

Kémiai szempontból a huminsavak többé-kevésbé hasonló aromás polisavaknak tekinthetők. Ismeretes, hogy az ultraszűréssel elválasztott különböző méretű frakciók nemcsak kémiai összetételben különböznek, hanem mind az aromás jelleg, mind az oxigéntartalmú funkciós csoportok mennyisége is nagyobb a kisebb méretű molekulák esetén [5,38]. Feltételezzük azt, hogy a kisebb HA molekulák gazdagabbak funkciós csoportokban és a vas-oxid felülethez nagyobb affinitással bírnak, mint az alifásabb, kevésbé savas jellegű nagyobbak. A polimerek adszorpciójában jellemző méret szerinti preferencia helyett a huminsavak adszorpciójában a kémiai preferencia a domináns. Nagyobb felületi borítottságok esetén elképzelhető, hogy a kedvezményezetten adszorbeálódó kisebb molekulák kicserélhetik a nagyobbakat.

A természetes szerves anyagok (NOM), közöttük a humuszanyagok, adszorptív frakcionálódását már régóta vizsgálják. Az irodalomban található korábbi eredmények [50,51,79,82] azt mutatják, hogy a nagyobb mérettel illetve aromás jelleggel rendelkező frakciók kötődnek kedvezményezetten a vas-oxid felületén. Ezek a megfigyelések a polimeradszorpció általános jellegével vannak összhangban és nagyrészt ellentétben állnak az általam tapasztaltakkal. Fontos megjegyezni azt, hogy ezekben az írásokban az adszorbeált NOM mennyiségét a minta széntartalma alapján számítják, pedig a megkötődés a felületi komplexképződési folyamat eredménye, az pedig a funkciós csoportokhoz kötött. Szintén fontos, hogy a savas csoportok mennyisége a huminsav molekulák méretének növekedésével általában csökken [5]. A polimeradszorpció során egy polidiszperz mintánál csak a polimerláncok mérete változik, a monomer(ek) szerinti kémiai összetétel ugyanaz, így itt a huminsavak kémiai heterogenitása miatti problémák nem fordulhatnak elő.

Gu és munkatársai NOM és különböző szubsztituált bemzoesav illetve fenol hematiton történő adszorpcióját vizsgálta [50,51]. A ^{13}C-NMR és FT-IR vizsgálatokból az derült ki, hogy a szerves molekulák karboxil- és a hidroxil-csoportjainak mennyisége és térbeli elhelyezkedése határozza meg döntően az adszorpciós folyamatokat. Koopal és munkatársai [89] a huminsav hematiton bekövetkező adszorptív frakcionálódásának kinetikáját vizsgálták. Azt tapasztalták, hogy a kisebb molekulák kötődnek meg elsőként, majd ezeket a nagyobbak lecserélik és 25 óra elteltével alakulnak ki a végleges megoszlási viszonyok. Kísérleteim során a magnetit és a humát közötti reakció egyensúlyi állapotának eléréséhez az előzetes tapasztalatok alapján 24 órányi időt biztosítottam, a SEC vizsgálatokat ezt követően végeztem el. Ugyanis a 4.3.1. fejezetben szereplő adszorpciós kinetikai mérések eredményei szerint a humát megkötődése már két óra alatt lejátszódik; és a 4.3.2.2. fejezetben bemutatandó spektrális paraméterek időfüggése is azt mutatja, hogy az alkalmazott 24 óra bőven elegendő az egyensúly beállásához, ezután a határfelületben változás nem történik.

A huminsav magnetiten történő adszorpciójára, illetve annak mértékére az egyensúlyi folyadékfázis koncentrációjának változásából következtettem. Az adszorpció utáni felülúszó huminsav-tartalmának csökkenése két okra vezethető vissza: az egyik az adszorpció (elsősorban felületi komplexálás, de alacsonyabb pH-kon elektrosztatikus vonzás is hozzájárul), a másik pedig az oldatbeli körülményektől függően bekövetkező homo- és/vagy heterokoaguláció [88, 112]. A felületi Fe-OH-helyek és a huminsav funkciós csoportjai (karboxil-, alkoholos és fenolos-hidroxil) között lejátszódó ligandumcsere esetében a kisebb huminsav-molekulák a kedvezményezettek a megkötődés szempontjából, ugyanis azok gazdagabbak funkciós csoportokban és ezáltal nagyobb a valószínűség a komplexképzésre, mint a nagyobbaknak.

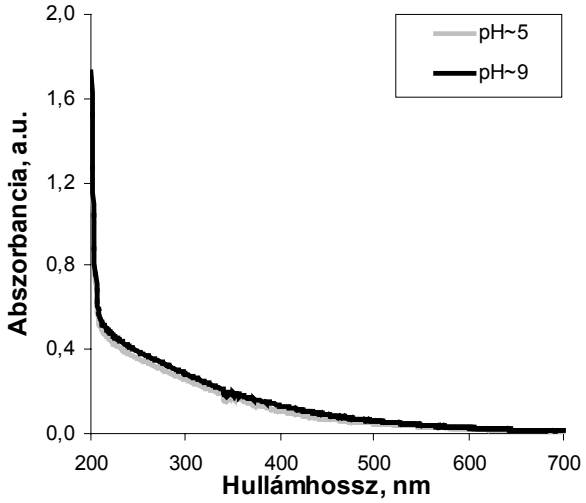
Az egyensúlyi koncentráció csökkenését a huminsav aggregációja (koagulációja) is okozhatja. A funkciós csoportok pH- és ionerősség-függő disszociációjának eredményeként a részecskék különböző konformációs állapotban lehetnek jelen az oldatban. Magas pH és alacsony elektrolitkoncentráció esetén a funkciós csoportok teljesen disszociáltak; a negatív töltésű molekularészek úgy igyekeznek elhelyezkedni, hogy a lehető legtávolabb legyenek egymástól, ekkor a huminsav expandált állapotban van. Ezzel ellentétben a pH csökkenésével illetve az ionerősség növekedésével a molekula kontrakciója játszódik le, szélsőséges esetekben a huminsav fázisszeparációja (kicsapódása) is bekövetkezhet [38]. Fontos tényező az, hogy a nagyobb molekulák érzékenyebbek a kémhatás illetve az elektrolitkoncentráció változására, mint a kisebbek, amelyek gazdagabbak funkciós csoportokban. Azaz a pH

csökkenésével és az ionerősség növekedésével először a nagyobb részecskék aggregálódnak és ezáltal el is tűnnek az egyensúlyi folyadékfázisból [5].

Tehát mindezek alapján elmondható, hogy a megkötődési folyamatok során a különböző molekulatömegű komponensek versengenek a felületi aktív-helyekért (kompetitív adszorpció) és a kisebb molekulatömeggel rendelkező részecskék a nagyobbakhoz képest preferáltan adszorbeálódnak a magnetit felületén, azaz a huminsavak magnetit felületen való adszorpciójában nem érvényesül a méret szerinti preferencia.

4.3.2.2. Adszorptív frakcionálódás vizsgálata II.: UV-látható spektroszkópia

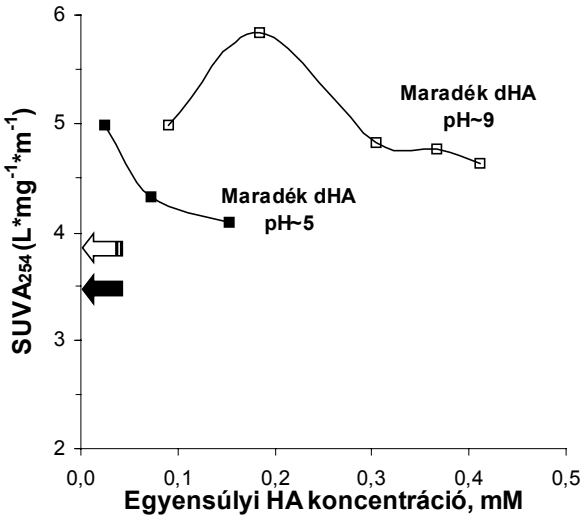
Mint azt már korábban említettem, a huminsavak spektrumai alapvetően jellegtelenek (lásd a 4.41. ábrát), ám az UV-tartományban egy jellemző abszorbancianövekedés figyelhető meg. Így csak a huminsavak illetve az adszorpció utáni egyensúlyi felülúszók spektrumainak alapján eléggé nehézkes bármiféle következtetést levonni. Ezért a 2.5. fejezetben bemutatott spektroszkópiai paraméterek ($SUVA_{254}$, E_3/E_4- és E_4/E_6-arányok) adszorpció előtti és utáni értékeinek összehasonlításával értékeltem ezeket a kísérleti adatokat.



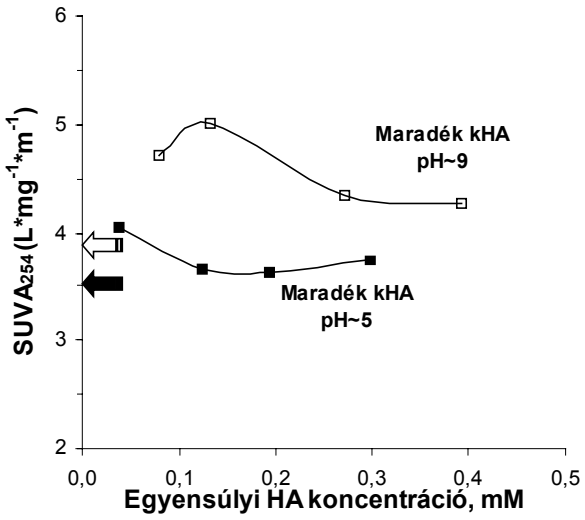
4.41. ábra Barnaszén huminsav UV-látható spektruma ~5 és ~9 pH-jú oldatokban

A kétféle huminsav spektrális paramétereinek összevetésével megállapítható, hogy a barnaszénből kinyert huminsav $SUVA_{254}$-értékei magasabbak, mint a tőzeg-mintáé (lásd a nyilakkal jelölt kiindulási oldatok adatait a 4.42. és a 43. ábrán), amely azt jelenti, hogy a dHA aromásabb jellegű. Ez a megfigyelés összhangban van az irodalomban közöltekkel [2].

A kiindulási oldatok $SUVA_{254}$-értékeit az egyensúlyi felülúszókéval összevetve azt láthatjuk, hogy azok mindkét huminsav esetén kezdetben jóval magasabbak az adszorpció utáni mintákban. Ennek a megfigyelésnek több magyarázata lehetséges; az egyik az, hogy a felülúszóban maradó huminsav aromásabb jellegű. A másik az, hogy a szilárd mátrixból kioldódott Fe-ionok lehetnek jelen a folyadékfázisban (erről később, a 4.3.3. fejezetben) és az ott létrejövő vas-humát komplexek okozzák a megnövekedett fényabszorpciót. Az egyensúlyi koncentráció növekedésével a $SUVA_{254}$-értékek fokozatosan csökkennek, azaz a felülúszóban maradó huminsav aromaticitása is jelentősen csökken.



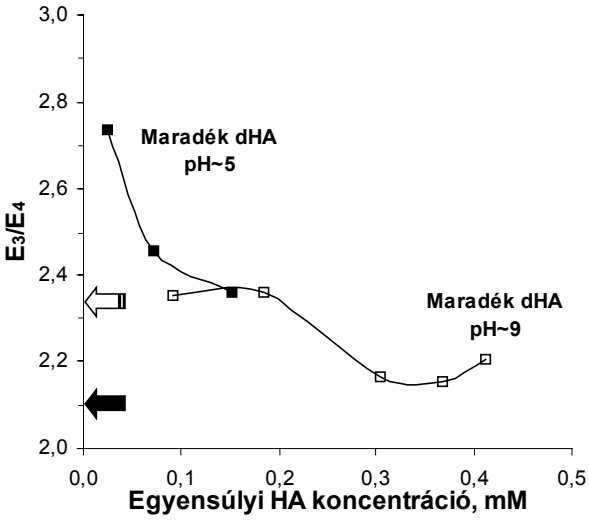
4.42. ábra A barnaszén huminsav (nyilakkal jelölve) és a pH~5 és ~9 adszorpciós sorozatok egyensúlyi felülúszóinak $SUVA_{254}$-értékei



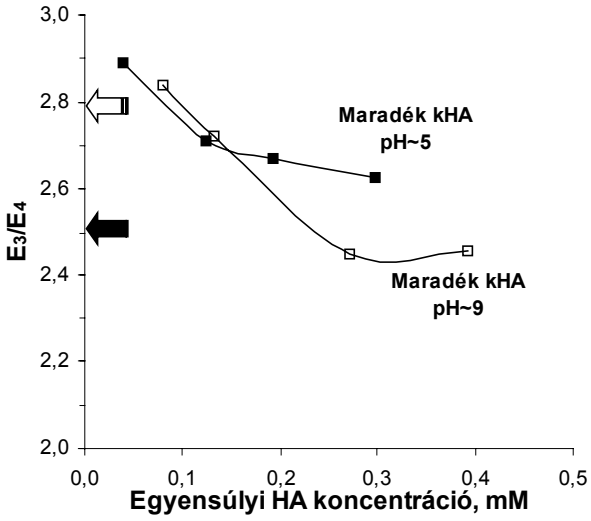
4.43. ábra A tőzeghuminsav (nyilakkal jelölve) és a pH~5 és ~9 adszorpciós sorozatok egyensúlyi felülúszóinak $SUVA_{254}$-értékei

Az E_3/E_4 arányok változásának vizsgálata is érdekes eredményt hozott. Ennek a spektrális paraméternek szintén a csökkenése figyelhető meg az egyensúlyi koncentráció növekedésével (lásd az 4.44. és az 45. ábrát). Mivel az E_3/E_4 arány a molekulatömeggel fordítottan arányos [54,55], ez azt jelenti, hogy a felülúszóban maradó huminsav-frakció molekulatömege nagyobbá válik. A méretnövekedésre több lehetséges magyarázat létezik. Az első szerint a kisebb molekulák preferált adszorpciója miatt a nagyobbak maradnak az egyensúlyi felülúszóban, amelyek kisebb E_3/E_4 arányt eredményeznek. A másik elképzelés a magnetit humátok jelenlétében és/vagy adszorpciójának eredményeként bekövetkező részleges oldódásával függ össze. Feltételezésünk szerint ugyanis a folyadékfázisba kerülő Fe-ionok az ott lévő humát makroionokkal komplexeket képeznek, így nagyobb asszociátumok jönnek létre, ezáltal növekszik az átlagos méret. A kísérleti eredmények

alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a fentebb említett frakcionálódási és a szilárd mátrixból kioldódó vasionokkal történő komplexképződés valószínűleg együttesen okozza az egyensúlyi felülúszókban lévő huminsav-humát méretének növekedését.

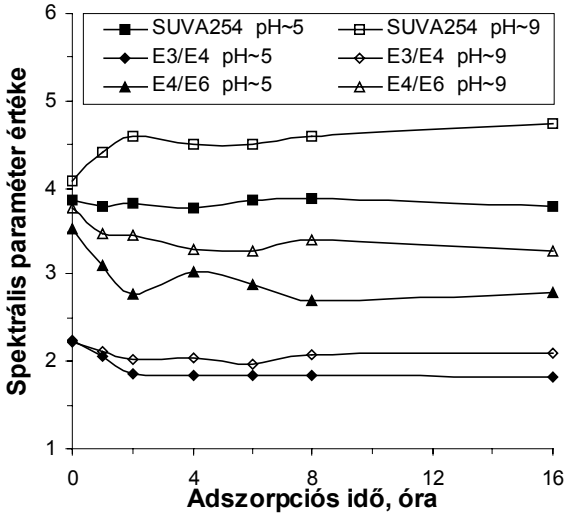


4.44. ábra A barnaszén huminsav (nyilakkal jelölve) és a pH~5 és ~9 adszorpciós sorozatok egyensúlyi felülúszóinak E_3/E_4 arány-értékei



4.45. ábra A tőzeghuminsav (nyilakkal jelölve) és a pH~5 és ~9 adszorpciós sorozatok egyensúlyi felülúszóinak E_3/E_4 arány-értékei

Az adszorpciós kinetikai vizsgálatokhoz (lásd a 4.3.1. fejezetben) elkészített minták UV-látható spektrumainak értékelését is elvégeztem. A következő (4.46.) ábrán a különböző adszorpciós időkhöz tartozó számított spektrális paramétereket ($SUVA_{254}$-értékek, E_3/E_4- és E_4/E_6-arányok) mutatom be.

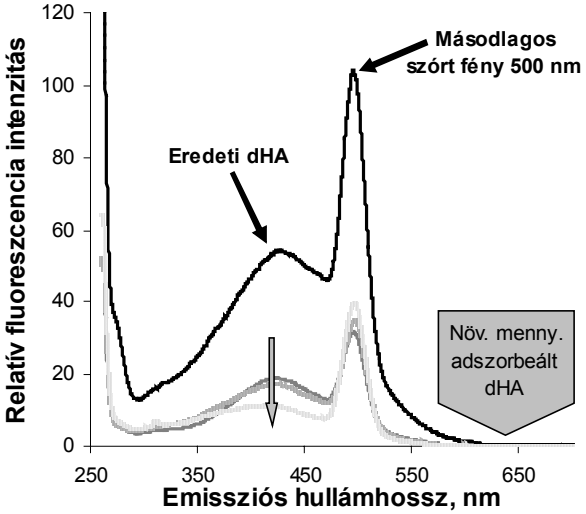


4.46. ábra A magnetiten adszorbeálódó tőzeg huminsav vizes fázisban maradó részének $SUVA_{254}$-, E_3/E_4- és E_4/E_6-arány értékei pH~5 és ~9-en az adszorpciós idő függvényében

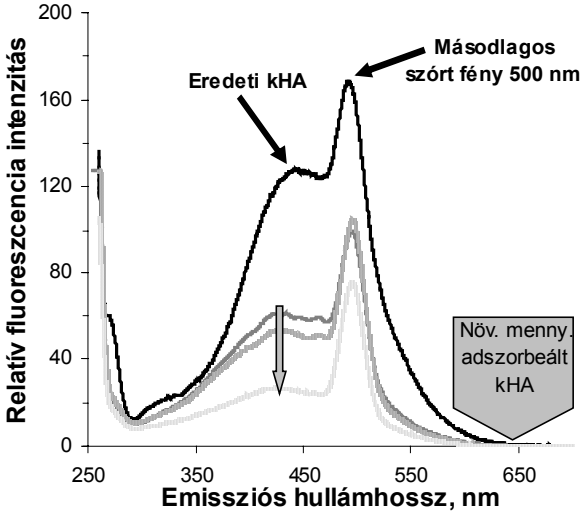
A $SUVA_{254}$-értékek a savas sorozatok esetén nagyjából állandóak, míg a lúgos tartományba esőké kis mértékű növekedést mutat. A grafikonokon látható, hogy ezek az értékek mindkét E-arány esetében pH~5-nél kisebb, pH~9-nél pedig nagyobb mértékű csökkenés figyelhető meg. Mivel ez a paraméter fordítottan arányos a molekulatömeggel, a kisebb értékek arra utalnak, hogy az egyensúlyi felülúszóban több nagyobb méretű huminsav molekula található, azaz a kisebbek megkötődtek a magnetit felületén. A spektrális paraméterek értékei kb. két órányi adszorpciós idő után állandóvá válnak, ami azt jelzi, hogy a frakcionálódás már az adszorpció kezdetén megtörténik és ezt követően nincs jelentős változás, kiszorítás, helyettesítés a határfelületi rétegben. Azaz a kisméretű molekulák kötődnek meg elsőként és nem történik kicserélődés az idő előrehaladtával. Ez a megfigyelés nem egyezik az irodalomban található egyik eredménnyel [89], de összhangban van a méretkizárásos kromatográfiával (HPLC-SEC) nyert eredményeimmel (lásd 4.3.2.1. fejezet), amelyek alátámasztják a kisméretű frakciók preferált adszorciójára vonatkozó feltételezést.

4.3.2.3. Adszorptív frakcionálódás vizsgálata III.: fluoreszcencia spektroszkópia

A huminsavak méretben illetve kémiai tulajdonságokban eltérő frakcióinak fluoreszcencia spektrumai is jelentős eltérést mutatnak [2,112], ezért az eredeti huminsav-oldat és az egyensúlyi felülúszók vele megegyező koncentrációjú hígításainak emissziós spektrumait is felvettem, melyek a 4.47. és a 48. ábrákon láthatók.



4.47. ábra A barnaszén huminsav és a pH~5 adszorpciós sorozatok egyensúlyi felülúszóinak emissziós spektruma 250 nm-es gerjesztésnél



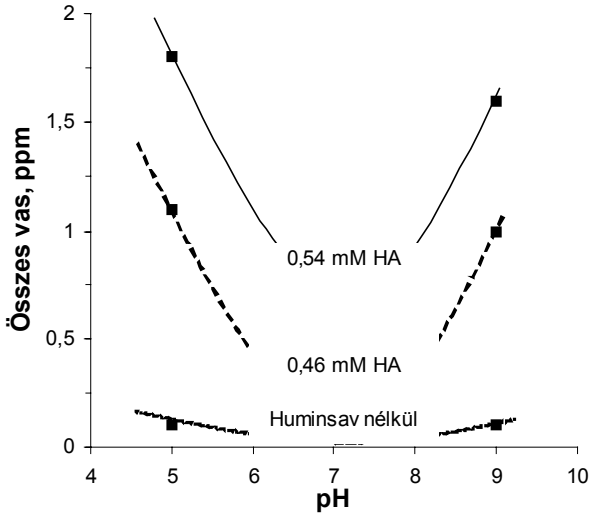
4.48. ábra A tőzeghuminsav és a pH~5 adszorpciós sorozatok egyensúlyi felülúszóinak emissziós spektruma 250 nm-es gerjesztésnél

Mindkét huminsav esetén két fő csúcsot figyelhetünk meg. Az első egy széles csúcs, a 400-450 nm-es hullámhosszhoz rendelhető és jellemző a humuszanyagokra [2]. Az 500 nm-nél megjelenő csúcs pedig a 250 nm-es gerjesztés eredményeként bekövetkező másodlagos szóráshoz tartozik. A relatív fluoreszcencia intenzitás az adszorbeált mennyiség növekedésével csökken mindkét huminsav esetén. Ez a változás arra utalhat, hogy a felülúszóban maradó huminsav-frakció fluoreszcencia-aktivitása kisebb. Az irodalmi források szerint a kisebb méretű HA frakciók fluoreszcencia emissziója intenzívebb, ugyanis magasabb a fluorofór-csoport tartalmuk, mint a nagyobbaké [2,112]. Ezek a mérések is azt mutatják, hogy a felülúszóban az adszorpciót követően megnövekszik a nagyobb molekulatömegű-frakció relatív mennyisége. Ez a megfigyelés összhangban a 4.3.2.1-2 pontokban bemutatott és már publikált eredményekkel [94], azt a feltételezést támasztják alá, miszerint főként a kisebb molekulák kötődnek meg a magnetit részecskék felületén.

4.3.3. Magnetit adszorptív oldódásának vizsgálata

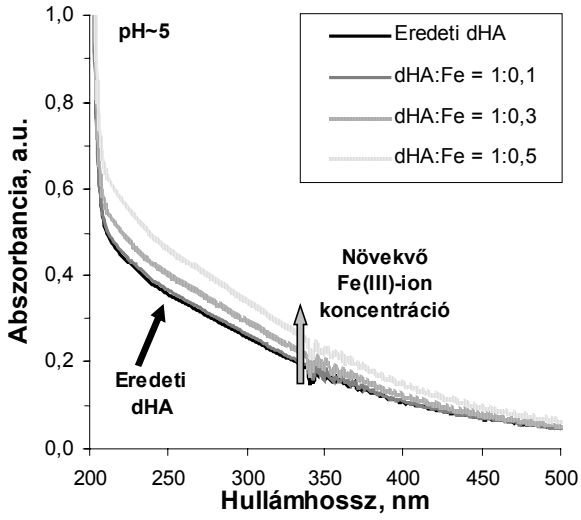
Az előző (4.3.2.2.) fejezetben bemutatott kísérleti eredmények értékelésekor felvetődött, hogy az adszorpció során a szilárd mátrix a humátok jelenlétében valószínűleg részlegesen oldódik. Ennek a kérdésnek a tisztázására az egyensúlyi felülúszókból néhány mintát kiválasztva azokban ICP-mérésekkel meghatároztuk a folyadékfázisban található teljes vasmennyiséget. A vizsgálatok az SZTE Analitikai és Szervetlen Kémiai Tanszékén dr. Galbács Gábor segítségével történtek. Referenciaként a tiszta magnetit minták felülúszójának teljes vastartalmát is meghatároztuk pH~5 és ~9 esetén. Azt tapasztaltuk, hogy a csak vas-oxidot tartalmazó minták folyadékfázisában a vas mennyisége mindkét esetben 0,1 ppm-nél kisebb (ez a vas ICP-s kimutatási határának felel meg), azaz humát nélkül ebben a pH-tartományban nem történik meg a szilárd fázis oldódása, összhangban az irodalmi forrásokkal [14]. Ám a huminsavat is tartalmazó rendszerekben jelentős vasmennyiségeket mértünk az egyensúlyi felülúszókban. A pH-függvényében a folyadékfázisban lévő vas-mennyiséget ábrázolva azt kaptam (4.49. ábra), hogy a magnetit PZC-je körüli pH-kon a szilárd mátrix oldódása csak kismértékű, ám attól távoli pH-kon a hozzáadott humát koncentrációjának növelésével egyre több (néhány ppm-nyi) vas kerül oldatba. Ezek a kísérleti tények igazolják azt a feltételezést, miszerint a humát jelenléte/adszorpciója elősegíti a szilárd magnetit oldódását. A vas-oxid adszorptív oldódásának többféle következményével lehet számolni. Egyik ilyen lehet az, hogy a kioldódott vasionok a folyadékfázisban található humát

makroionokkal komplexeket képezhetnek. Azt sem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy a humátanionok és vas-kationok közötti kölcsönhatás során a szerves anyag szerkezete illetve tulajdonságai is megváltozhatnak. Mind a komplexképződést, mind a humátok lehetséges átalakulását tekintve azt mondhatjuk, hogy az adszorptív frakcionálódás mellett részben a folyadékfázisban lévő vasionok is felelősek a spektrális tulajdonságok változásáért.

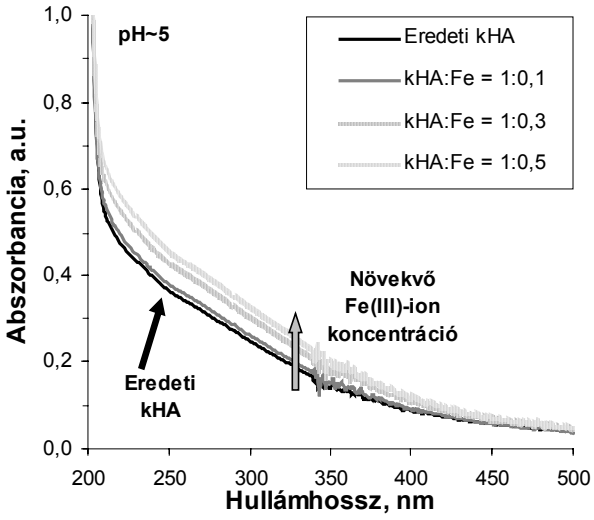


4.49. ábra A magnetit szuszpenzió és a különböző mennyiségű barnaszén huminsavat is tartalmazó minták folyadékfázisában található összes vas mennyisége a pH függvényében

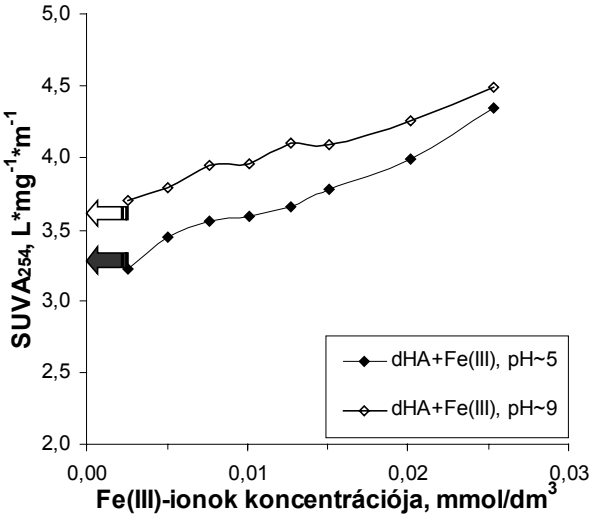
Ezért a következőkben azt vizsgáltam, hogy a humátoldatokhoz ismert mennyiségben hozzáadott vas-ionok milyen változásokat okoznak a spektrális paraméterekben. A 4.50.-51. ábrákon példaként a kétféle huminsav UV-látható spektrumai láthatóak különböző humát-vas arányoknál pH~5 esetén. Mindkét huminsavnál megfigyelhető, hogy a vasion mennyiségének növelésével növekszik a minta abszorpciója, így az azonos humátkoncentrációk miatt várhatóan a $SUVA_{254}$-értékek is növekednek, amely a 4.52. és 53. ábrákon jól látszik. Ez az eredmény igazolja azt a feltételezést, miszerint a folyadékfázisban jelenlévő vasionok is hozzájárulnak az adszorpció után a felülúszókban mért $SUVA_{254}$-értékek jelentős megnövekedéséhez (lsd. 4.3.2.2. fejezet). A kioldódott vasionok hatása mellett természetesen az egyensúlyi felülúszókban mért spektrális paraméterek változásának iránya az adszorpció során bekövetkező méret szerinti frakcionálódás tényét támasztja alá, ám ezeket a párhuzamosan zajló folyamatokat nem lehet egymástól különválasztva tárgyalni. Az E_3/E_4 arány-értékei is mutatnak egy kismértékű eltérést Fe-ionok jelenlétében az eredeti oldatokra vonatkozó adatokhoz képest, de ez a változás nem olyan mértékű, mint a $SUVA_{254}$-értékek esetén.



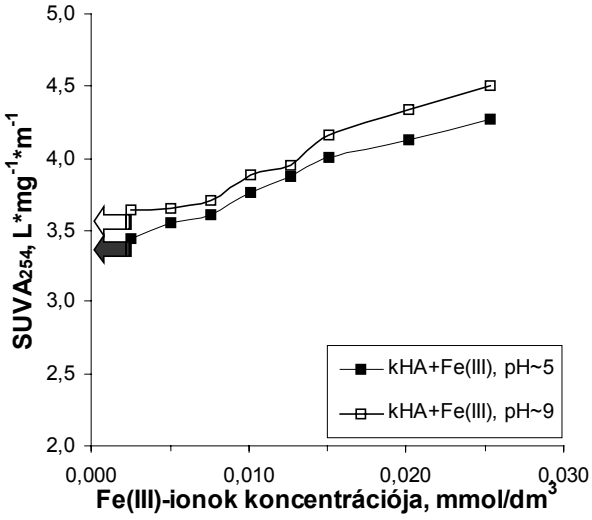
4.50. ábra Barnaszén HA UV-látható spektrumai különböző humát-vas arányoknál pH~5 esetén



4.51. ábra A tőzeg HA UV-látható spektrumai különböző humát-vas arányoknál pH~5 esetén



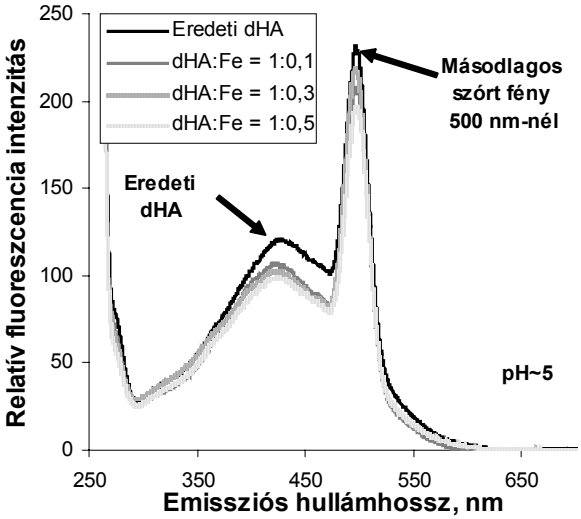
4.52. ábra $SUVA_{254}$-értékek barnaszén huminsavra vas-ionok jelenlétében (nyilak az eredeti HA-ra vonatkoznak)



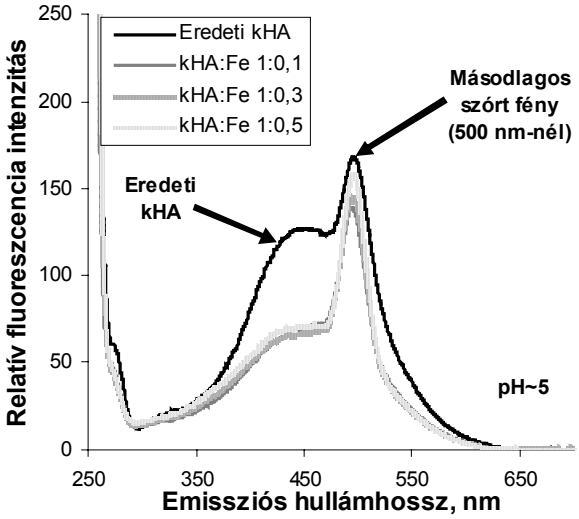
4.53. ábra $SUVA_{254}$-értékek a tőzeg huminsavra vas-ion jelenlétében (nyilak az eredeti HA-ra vonatkoznak)

A vas-ionok hatását fluoreszcencia spektroszkópia alkalmazásával is megvizsgáltam. A kétféle huminsav 250 nm-nél történő gerjesztés esetén kapott emissziós spektrumai közül néhányat a 4.54. és 55. ábrákon mutatok be. A különböző humát-vas arányoknál felvett spektrumokon jól látszik, hogy az eredeti huminsavhoz képest a vasionokat is tartalmazó rendszerek fluoreszcenciaintenzitása kisebb. Ennek a jelenségnek a fentebb említett oldott vasionok és humátanionok közötti komplexképződés és a szerves anyag lehetséges konformációs illetve kémiai tulajdonságainak megváltozása lehet a magyarázata. A vasionok

mindkét esetben gátolják a huminsav fluoreszcenciáját, azaz kioltó hatással bírnak, ami más fémionok (Mn^{2+}, Cu^{2+}) esetében már ismeretes [2].

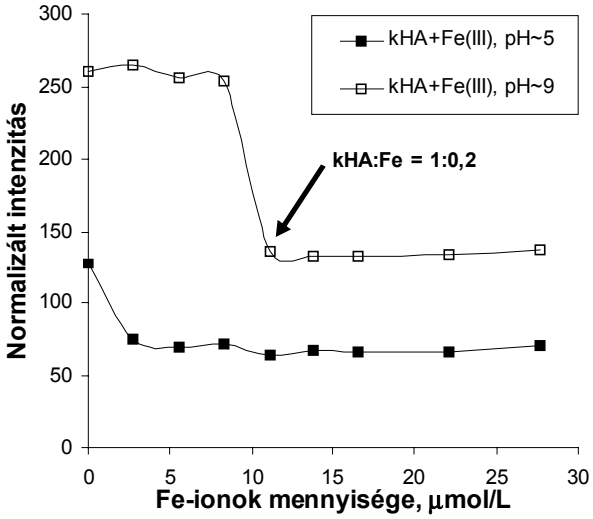


4.54. ábra A barnaszén huminsav emissziós spektruma Fe-ionok jelenlétében pH~5 esetén 250 nm-es gerjesztésnél



4.55. ábra A tőzeg huminsav emissziós spektruma Fe-ionok jelenlétében pH~5 esetén 250 nm-es gerjesztésnél

A 4.56. ábrán a 450 nm-nél mért fluoreszcencia emisszió intenzitásokat a hozzáadott vasionok mennyiségének függvényében ábrázoltam.



4.56. ábra Fe-ionok fluoreszcencia-kioltó hatásának jellemzése a tőzeg huminsav esetén

A pH~9-es minták esetén pedig ~11 µmol/dm^3 vasion (ami 1:0,20 HA savas csoport:Fe(III) moláris aránynak felel meg) hozzáadása szükséges ahhoz, hogy a

fluoreszcenciaintenzitás csökkenése bekövetkezzen. Ezt feltehetően az okozza, hogy míg a savas tartományban a funkciós csoportok csak kismértékben disszociáltak, addig a magasabb pH-kon a csoportok szinte teljesen deprotonáltak, így ott az elektrosztatikus kölcsönhatások is elősegítik a humát-anionok és vas-kationok közötti komplexek létrejöttét.

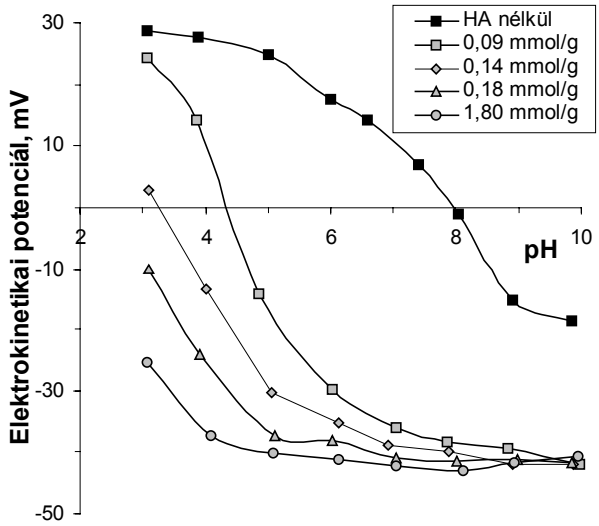
4.4. A humátadszorpció hatása-felületmódosítás

4.4.1. A magnetit nanorészecskék töltésállapota huminsav jelenlétében

Az irodalomban számos közlemény található arról, hogy a különböző fém-oxidok felületén megkötődött szerves anyag módosítja az ásványi részecskék felületi töltéstulajdonságait [13,50,76,83,86,87,89]. Ezért az adszorbeálódott huminsav magnetit felületi töltéstulajdonságaira gyakorolt hatását négy különböző huminsav-koncentráció esetén vizsgáltam. Ezeket a mennyiségeket az adszorpciós eredmények alapján választottam ki úgy, hogy azok különböző felületi borítottságoknak feleljenek meg. A hozzáadott huminsav koncentrációját itt is a savas csoportokra vonatkoztatott egységben adtam meg: mmol funkciós csoport / 1 g magnetit.

A magnetit részecskék zéta-potenciáljának pH-függését humátot nem tartalmazó oldatokban illetve növekvő mennyiségű humát jelenlétében a 4.57. ábrán mutatom be. A grafikon legfelső görbéje a magnetitre vonatkozik; savas tartományban a zéta-potenciál értéke pozitív (a felület protonálódik, és pozitív töltésű $\underline{Fe}$-OH_2^+-helyek alakulnak ki). A pH növekedésével a zéta-potenciál értéke folyamatosan csökken, majd negatívvá válik (a felületen deprotonálódás játszódik le és negatív töltésű Fe-O^--helyek jönnek létre). Az IEP-nek megfelelő pH 8-as körüli érték. Ahogyan az ábrán is jól látszik, a vas-oxid részecskék zéta-potenciálja már nyomnyi mennyiségű (0,09 mmol/g magnetit, amely 1,4 mg/L HA koncentrációnak felel meg; az adszorpciós izoterma nagy affinitású szakaszához tartozó érték) humát hozzáadásának hatására jelentősen csökken a teljes pH-tartományban. A hozzáadott polianion koncentrációjának növekedésével a zéta-potenciál értéke csökkent, majd negatívvá vált a savas tartományban is, az izoelektromos pont helye az alacsonyabb pH-értékek felé tolódott el, majd eltűnt. Az IEP-nél kisebb pH-kon pozitív felületi helyek a humát adszorpciójának következtében semlegesítődtek, majd a polianion feleslegének hatására negatívvá váltak, lejátszódott a felület áttöltése. A lúgos tartományban jellemző zéta-

potenciálok pedig a növekvő mennyiségű humát hatására egyre nagyobb negatív értékeket vettek fel.



4.57. ábra A magnetit részecskék zéta-potenciáljának változása a pH függvényében növekvő mennyiségű huminsav/humát jelenlétében, állandó ionerősségnél (0,002 M)

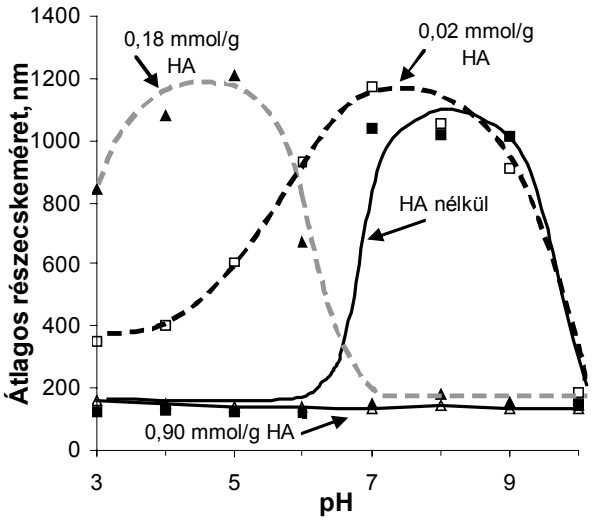
A huminsav adszorpció során a vas-oxid felületi aktív helyein lejátszódó ligandumcsere folyamatokban (felületi kompexképzésben) geometriai okokból nem vehet részt a szerves anyag összes funkciós csoportja. A kötések kialakításakor a savas csoportok csak egy adott, kedvező térbeli helyzetben található hányada kapcsolódik a magnetit felületéhez. A kötésben részt nem vevő, de a „molekulahálózathoz" rögzített, anionos formában lévő csoportok pedig az adszorpciós kapacitásnak (~0,25 mmol HA/1 g magnetit, a magasabb pH-kon 0,01 M NaCl-ban, lásd 4.3.1. fejezetet) megfelelő huminsav koncentrációknál kisebb mennyiségek esetén (az izotermák nagy affinitású szakaszán) csak a magnetit pozitív töltéseinek semlegesítéséhez elegendőek (így a felületen pozitív és negatív töltésű foltok találhatók). A hozzáadott szerves anyag mennyiségét növelve egy-egy huminsav molekula egyre kevesebb ponton kötődik a vas-oxidhoz és így a humátanionok egy negatív töltésű réteget képeznek a vas-oxid részecskéken. Ez a negatív töltésű védőburok pedig növeli a humáttal borított magnetit nanorészecskék közötti taszítást.

A humát felületmódosító hatását hematit esetén is tapasztalták [83,86]. pH~4-en a hematit zéta-potenciálja kezdetben pozitív (~40 mV), ám 2 mg/L humát jelenlétében jelentősen lecsökken (–40 mV-ra). Amal és munkatársai [83] vizsgálták a fulvosav hematit részecskék felületi töltéstulajdonságaira gyakorolt hatását pH~3-nál és azt találták, hogy ~1 mg/L szerves sav már jelentősen (–30 mV-ra) csökkenti a vas-oxid kolloidok zéta-

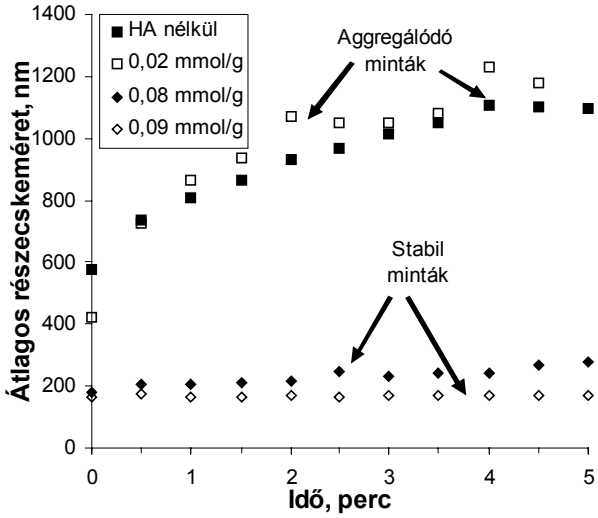
potenciálját. Az irodalomban közölt tendenciával összhangban lévő mérési eredményeim alapján megállapítható, hogy a humát a polianionos jellegének köszönhetően megfelelő (az adszorpciós telítettségnél, 0,01 M NaCl-ban ~0,25 mmol HA/1 g magnetit, azaz ~4 mg/L HA koncentrációnál nagyobb) mennyiségben adagolva képes elektrosztatikusan stabilizálni a magnetit nanorészecskéket.

4.4.2. A magnetit részecskék aggregációja huminsav jelenlétében

Ahogyan az előző fejezetben bemutattam, az adszorbeálódott polianion jelentősen megváltoztatja a magnetit nanorészecskék felületi töltéstulajdonságait. Ezért a következőkben azt vizsgáltam, hogy a megkötött szerves anyag hogyan befolyásolja a vas-oxid részecskék pH-függő aggregációs viselkedését. A magnetit részecskék különböző mennyiségű huminsav jelenlétében mért átlagos mérete a pH függvényében, adott kinetikai állapotokat összehasonlítva a 4.58. ábrán látható. Az ábrán jól látszik, hogy már igen kis mennyiségű mennyiségű szerves anyag is jelentősen befolyásolja a vas-oxid részecskék aggregációját. Nyomnyi mennyiségű (0,02 mmol HA/g magnetit) huminsav jelenlétében a magnetit nanorészecskék a teljes pH-tartományban aggregálódnak, további szerves anyag hozzáadására pedig maximummal rendelkező görbék jelennek meg.



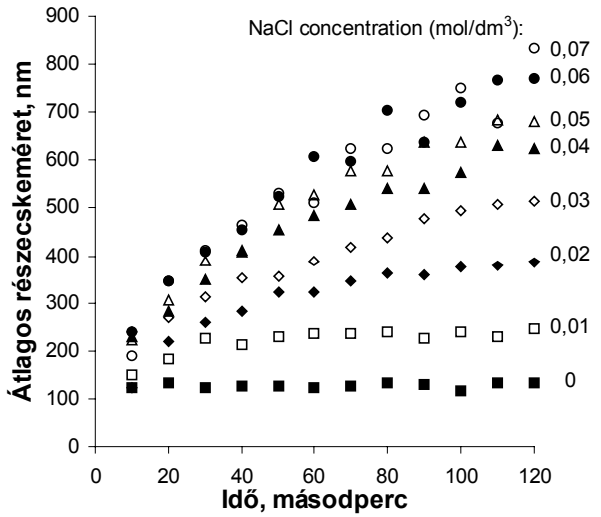
4.58. ábra A magnetit pH-függő aggregációja HA nélkül (■) és huminsav-humát jelenlétében 0,002 mol/L NaCl koncentrációnál



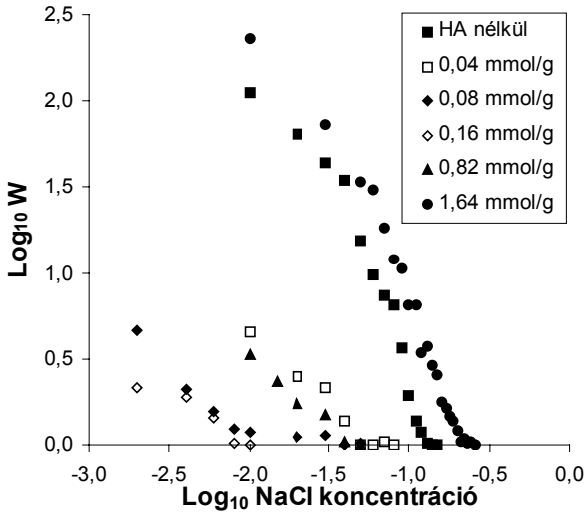
4.59. ábra A magnetit részecskék átlagos méretének időbeli változása különböző mennyiségű huminsav jelenlétében pH~8-on, 0,002 mol/L NaCl koncentráció esetén

Mivel a részecskék aggregációja az IEP-nek megfelelő pH közelében játszódik le, nem meglepő, hogy a részecskeméret maximumának helye az alacsonyabb pH-k felé tolódik el, a zéta-potenciál mérések alapján meghatározott pH_{IEP} eltolódásával összhangban (lásd a 4.58. ábrát). A magnetit részecskék átlagos mérete a nem-koaguláló tartományban a szerves anyag koncentrációjának növelésével kis mértékben növekszik (~120 nm-ről ~140 nm-re), azaz a humát-ionok, mintegy 10 nm-s rétegben, beborítják a magnetit részecskék felületét. A huminsav polianionos rétege megvédi a vas-oxid részecskéket az aggregációtól, ugyanis az adszorpció eredményeként kialakuló kombinált sztérikus és elektrosztatikus stabilizálás gátolja a részecskék közeledését [86,87].

A koaguláló mintákban a magnetithez hasonlóan a humátot tartalmazó rendszerek esetén is azt tapasztaltam, hogy az idő előrehaladtával az aggregátumok mérete növekszik (lásd a 4.59. ábrát), míg a stabil mintákban az átlagos méret nem változik. A hidrodinamikai sugár szögfüggésének vizsgálata a magnetit/humát rendszerek esetén az (lsd. 3.2.5. pont $\Gamma = D_t q^{\alpha}$ összefüggését) α értékére 2,67-et eredményezett. Ez a nagy kitevő érték azt mutatja, hogy a minta polidiszperz és fraktál jelleggel bír a jelenlévő humátnak köszönhetően. A nagyobb méretek tartományában a meghatározás egyre bizonytalanabbá válik, ezért az azonos kinetikai állapot eléréséhez a vizsgálat előtt minden mintát drasztikusan diszpergáltam (egy percig ultrahanggal kezeltem), majd a lehető legrövidebb azonos idő eltelte után kezdtem el a mérést.

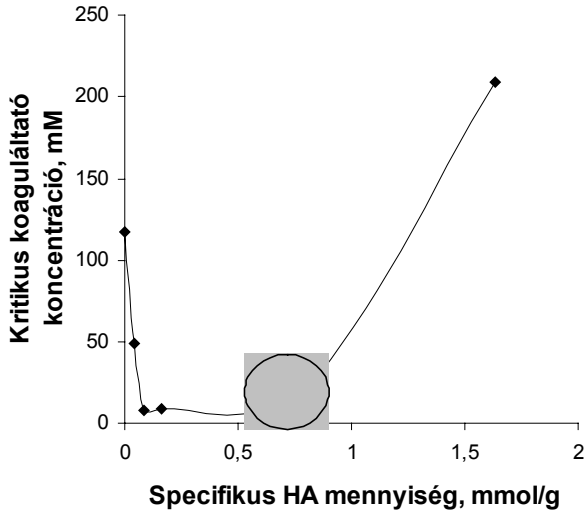


4.60. ábra A magnetit részecskék átlagos méretének időbeli változása 0,0025 mmol/L huminsav jelenlétében pH~4-en különböző NaCl koncentrációk esetén



4.61. ábra A magnetit szol stabilitási tényezőinek logaritmusa az elektrolitkoncentráció logaritmusának függvényében pH~4-en különböző mennyiségű huminsav jelenlétében

Az adszorbeálódott huminsav stabilizáló hatásának mennyiségi jellemzéséhez koaguláláskinetikai méréseket végeztem. Az aggregátumok méretének időbeli változását dinamikus fényszórás mérésekkel követtem. Példaként a 0,0025 mM huminsav jelenlétében pH~4-en különböző NaCl koncentrációk esetén mért átlagos méretet a 4.60. ábrán mutatom be. A koaguláláskinetikai mérések eredményei alapján meghatároztam a $\log_{10}$ W-$\log_{10}$ elektrolit koncentráció függvényeket, amelyek a 4.61. ábrán láthatóak. A 4.2.4. fejezetben leírtaknak megfelelően a humátot tartalmazó rendszerekre is kiszámítottam a CCC értékeket, amelyek a huminsav mennyiségének a függvényében ábrázolva a 4.62. ábrán tüntettem fel.



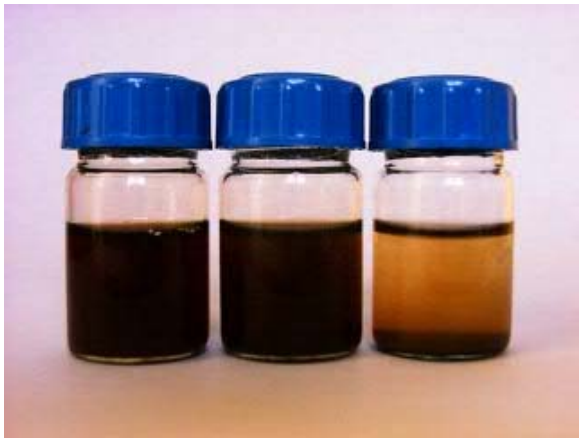
4.62. ábra A hozzáadott huminsav hatása magnetit szol stabilitására pH~4-en

A grafikonon jól látszik, hogy a tiszta magnetit szol CCC-je ~120 mmol/L, amely érték a hozzáadott humát mennyiségének növelésével eleinte csökken, majd nagyobb szerves anyag koncentrációknál növekszik. Az adszorpciós izoterma kezdeti, nagy affinitású szakaszához tartozó mennyiségű huminsav (0-0,16 mmol HA/1 g magnetit, pH~4-en) jelenlétében a vas-oxid szol stabilitása csökken. Az igen kicsi koncentrációban (az adszorpciós telítettségnél kisebb mennyiségben) jelenlévő huminsav a pozitív töltésű vas-oxid felületének csak egy részét képes lefedni, így a magnetit nanorészecskéken kisebb-nagyobb „foltokban” elhelyezkedő huminsav molekulák a pozitív töltéseknek csak egy adott hányadát képesek semlegesíteni. Ám a makromolekulák kötésben részt nem vevő anionos láncrészletei és a vas-oxid részecskék le nem fedett részeinek pozitív töltései között kialakuló elektrosztatikus vonzás eredményeként a rendszer koagulál („töltésfolt-mechanizmus”). Az adszorpciós kapacitásnál nagyobb mennyiségű huminsav jelenlétében nem történik meg a fentebb említett „töltésfolt-mechanizmus” alapján lejátszódó aggregálódás, ugyanis a

humáttal teljesen beborított vas-oxid részecskék egységesen negatív töltésűvé válnak, amelyek között elektrosztatikus taszítás érvényesül. Így nagyobb mennyiségű szerves anyag (~0,8 mmol HA/1 g magnetit) hozzáadásakor a CCC értéke növekszik, azaz a felületmódosított magnetit szolok újrastabilizálása játszódik le. Hasonló jelenséget tapasztaltak más vas-oxidok, mint például hematit és goethit esetén [13,50,76,83,86,87,89].

Figyelemre méltó az a tapasztalat, hogy az ~1,6 mmol HA/1 g magnetit értéknél nagyobb mennyiségben humátot tartalmazó rendszerek CCC-je magasabb (~200 mmol/L), mint a tiszta vas-oxid szolhoz tartozó érték. Ez a megfigyelés azt jelzi, hogy az adszorpciós kapacitásnál nagyobb mennyiségű huminsav jelenlétében a kombinált sztérikus és elektrosztatikus stabilizálásnak köszönhetően az eredetinél stabilabb (jobb elektrolit-tűrőképességű) szol keletkezik.

A különböző kolloidállapotú magnetit szol aggregációs viselkedését vizuális megfigyeléssel is tanulmányoztam. A változó mennyiségben elektrolitot illetve huminsavat tartalmazó minták kolloidstabilitása közötti jelentős különbségek egyértelműen megmutatkoztak (lsd a 4.63. ábra a) és b) részeit). Az összemérést követően a rendszereket homogenizáltam, majd a különböző aggregációs állapotú mintákról fényképeket készítettünk.



4.63. ábra (a) Magnetit szolok kolloidstabilitása pH~4-en HA nélkül, 10, 50 és 100 mmol/dm^3 NaCl koncentrációnál (balról jobbra)

(b) 0,167, 0,833 és 1,667 mmol HA/g fajlagos mennyiségeknél (balról jobbra) 100 mmol/dm^3 NaCl jelenlétében

Az első sorozatban (lsd. 4.63. ábra (a) része) a NaCl koncentrációja 10, 50 és 100 mmol/dm^3 volt, a minták huminsavat nem tartalmaztak. A magnetit szolok 10 és 50 mmol/dm^3 NaCl mellett stabilak maradtak pH~4-en, azaz a sötétbarna részecskék térbeli eloszlása nem változott. Az összerázás után 30 perccel a legnagyobb (100 mmol/dm^3)

elektrolitkoncentrációjú mintánál szeparálódás indult meg: a koagulált részecskék leülepedtek az edény aljára és egy világosbarna felülúszó maradt vissza.

A második sorozat (lsd. 4.63. ábra (b) része) esetén ehhez a destabilizált mintához (a NaCl koncentrációja 100 mmol/dm^3) különböző mennyiségű huminsavat adagoltam. Azt tapasztaltam, hogy az adszorpciós kapacitásnál (~1,1 mmol HA/1 g magnetit) kisebb mennyiségű szerves anyag a szolt destabilizálta, ám az ennél nagyobb mennyiségek (~1,67 mmol HA/1 g magnetit) esetén a minták homogének maradtak, még 100 mmol/dm^3-nél nagyobb ionerősségnél is. Míg a nyomnyi mennyiségű (~0,17 mmol HA/1 g magnetit) polianion a vas-oxid szol koagulását eredményezi, addig a magasabb koncentrációjú (~1,67 mmol HA/1 g magnetit) huminsav teljesen beborítja a magnetit felületét és elektrosztérikus stabilizálással megakadályozza a részecskék aggregációját, biztosítja azok homogén térbeli eloszlását.

Az elektroforetikus mobilitás-mérések és a kolloidstabilitás vizsgálata azt mutatják, hogy az adszorpciós kapacitásnál kisebb mennyiségű HA a magnetit részecskék töltéseinek csak részleges fedését okozzák. Az ilyen kicsi mennyiségű szerves anyag adszorpciója azt eredményezi, hogy a vas-oxid felületén ellentétes töltésű helyek jönnek létre, melyek között elektrosztatikus vonzás alakulhat ki. Ez a foltszerű töltés-heterogenitás vezet a nagyméretű humát-magnetit aggregátumok képződéséhez. Az ilyen nagy HA/vas-oxid egységeket tartalmazó minták nem stabilak, ezekben az esetekben ülepedés tapasztalható. Ám a nagyobb mennyiségű huminsav teljesen semlegesíti a magnetit pozitív töltéseit, a szerves anion további adszorpciója pedig a vas-oxid felületének áttöltését (negatívvá válását) eredményezi. Az egyformán negatívan töltött HA/magnetit egységek nem tudják egymást megközelíteni, így ezek a rendszerek stabilak maradnak, szeparálódás nem tapasztalható. Kísérleti eredményeim alapján azt állíthatom, hogy a teljes humát-borítás a magnetit nanorészecskék sztérikus illetve elektrosztatikus stabilizációját, sőt az eredeti szolnál stabilabbá válását eredményezi ezen szerves anyag makromolekulás és poliionos jellegének köszönhetően.

Hasonló folyamat játszódik le a természetes vizes közegben, ahol az állandóan jelenlévő oldott szerves anyag (DOM) a körülményektől (pH, sókoncentráció, a szerves anyag mennyisége) függően képes részlegesen vagy teljesen befedni az ásványi részecskék felületét. A szerves fedés mértéke szerint pedig módosulnak illetve jelentősen megváltoznak a folyókban, tavakban található ásványi részecskék (vas- és alumínium-oxidok) felületi töltéstulajdonságai és ennek megfelelően az aggregációs viselkedésük is.

4.5. Mágneses tulajdonságok, új típusú vizes mágneses folyadékok

Mivel a magnetit ferromágneses tulajdonságú vas-oxid, így érdekesnek ígérkezett a különböző kolloidállapotú szolok mágneses térben mutatott viselkedésének tanulmányozása. A vizsgálat során két különböző kolloidállapotú mintapár összehasonlítást végeztem el; az ionerősség illetve a hozzáadott huminsav koncentrációjának a mágneses térben való szeparálhatóságra gyakorolt hatását figyeltem meg. Minden mintánál megegyezett a magnetit mennyisége és a kémhatás (pH~4), az első esetben az elektrolit-, a másiknál a huminsav koncentrációja volt különböző. A koagulált rendszerekben lévő aggregátumok az inhomogén mágneses térben szeparálódnak, a permanens mágnes közelében az edény falánál halmozódnak fel. Ezek a kísérletek a mágneses erővonalak szemléltetésére is felhasználhatók, ugyanis megfelelő nagyításban mindkét esetben megfigyelhető a részecskék irányított elhelyezkedése.

4.64. ábra (a) Magnetit szolok kolloidstabilitása mágneses térben (permanens mágnes középen) pH~4-en HA nélkül, 10 (balról) és 100 (jobbról) mmol/dm^3 NaCl koncentrációnál

(b) nyomnyi (0,167 mmol/g, jobbról) és nagy mennyiségű (1,667 mmol/g, balról) HA jelenlétében, ionerősség 100 mmol/dm^3 NaCl

Az első mintapár (4.64. ábra (a) része) esetén a hozzáadott elektrolit mennyiségének hatását tanulmányoztam. Mindkét minta csak magnetit nanorészecskéket tartalmazott pH~4-en, közöttük csak a NaCl koncentrációjában (10 és 100 mmol/dm^3) volt különbség. A szolokat mágneses térbe helyezve a kisebb mennyiségű elektrolitot tartalmazó minta stabil maradt (a primer részecskék eloszlásában változás nem történt), míg a nagyobb mennyiségű NaCl hatására koagulált rendszerben található nagyméretű aggregátumok néhány perc alatt a mágnes közelében, az edény falánál halmozódtak fel. A második esetben (4.64. ábra (b)

része) a magasabb NaCl koncentrációnál a hozzáadott HA mennyiségének de- illetve újrastabilizáló hatását vizsgáltam. A nyomnyi, az adszorpciós kapacitásnál kisebb mennyiségű huminsavat tartalmazó magnetit szol ezeknél a körülményeknél a részleges töltéssemlegesítés eredményeként koagulál. A nagyobb mennyiségű huminsav viszont még ennél a magasabb elektrolitkoncentrációnál is képes stabilizálni a magnetit szolt a részecske felület áttöltésének köszönhetően.

A koagulált mintákból a szilárd fázis szétválása mágnes használatakor gyorsabban történt, jelezvén, hogy a mágneses tér elősegíti a szeparálódást. Ez a megfigyelés összhangban van az irodalomban közölt tapasztalatokkal, mely szerint mágneses tulajdonságú részecskék kölcsönhatásakor a van der Waals-féle vonzás (V_A) és az elektrosztatikus taszítás (V_R) mellett egy mágneses vonzási tagot (V_M) is figyelembe kell venni [33]: $V_T = V_A + V_R + V_M$.

$$V_M = -\frac{32\pi^2 \chi^2 a^6 B_0^2}{9\mu_0 s^3}$$

Ez a mágneses tag (V_M) arányos a mágneses tér erősségével (B), a mágneses szuszceptibilitással (χ), a részecskék távolságával (s) és a részecskeméretttel (a, a képletben szereplő méret hatványkitevője a részecske geometriájától függ, 2 és 6 közötti érték [113]). Míg a stabil szolokban a részecskék mérete 120 illetve huminsav-humát jelenlétében 140 nm körüli, addig a hidrodinamikai sugár a koagulált rendszerekben 1000 nm-nél is nagyobb (lsd. a 4.28. és 4.58. ábrákat). Így a mágneses tag hozzájárulása, azaz a részecskék közötti mágneses vonzás nagyságrendekkel erősebb a nagy aggregátumokat tartalmazó koagulált minták esetén, mint az egyedi részecskékből álló stabil szolokban.

A kolloidstabilitási vizsgálatokat összegezve elmondható, hogy mágneses térben, a gravitációs mezőben tapasztaltakhoz hasonlóan, kis mennyiségű huminsav még kis elektrolitkoncentrációnál is destabilizálódást okoz, így a minta szeparálódása játszódik le. Ám a hozzáadott szerves anyag mennyiségét növelve a magnetit részecskék diszpergálódnak, és a rendszer stabillá válik, még magasabb elektrolitkoncentráció esetén is. Ez a tapasztalat felveti ezen rendszerek egy újfajta, vizes közegű mágneses folyadékként való alkalmazásának lehetőségét, különösen a jó elektrolit tűrőképességet tekintve. A hozzáadott huminsav minőségét és mennyiségét megfelelően kiválasztva egy könnyen előállítható, izotóniás körülmények (pH~7, 0,15 M NaCl) között is stabil, vizes alapú mágneses folyadékhoz juthatunk. A gyakorlati felhasználáshoz természetesen még további kísérletek szükségesek, de az eddigi eredmények nagyon ígéretesek.

A magnetit más gyakorlati alkalmazásaként a humátadszorpcióban főként alacsonyabb pH-kon mutatott nagy affinitását illetve mágneses tulajdonságait kihasználva a szerves anyag ivóvizekből történő eltávolítása is elképzelhető. Az adszorpciós izotermák nagy affinitású szakaszán tapasztalt nulla egyensúlyi humátkoncentráció elérése ugyanis a körülmények (magnetit tömege, pH, ionerősség) megfelelő változtatásával megvalósítható. A szerves anyag megkötődése a vas-oxid mágneses tulajdonságait pedig nem befolyásolja, azaz az adszorpciós kapacitásnál kisebb mennyiségű humáttal borított nanorészecskék folyadékfázisból történő eltávolítása még viszonylag gyenge mágneses tér alkalmazásával is könnyen elvégezhető.

5. ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTÉKELÉS

A barnaszénből illetve a tőzegből kinyert huminsavak negatív töltésűek a vizsgált pH-tartományban a savas funkciós csoportok disszociációjának eredményeként. A huminsavak negatív töltése növekszik a pH illetve az ionerősség növelésével. A barnaszén huminsav teljes aciditása (a nettó felületi protontöbblet értéke pH~10-en a legnagyobb elektrolitkoncentrációnál) 3,9 mmol/g, a tőzeg huminsavé pedig 5,3 mmol/g. A huminsavak esetén kétféle aktív helyet különböztetünk meg, egy erős (L_1: karboxil) és egy gyenge (L_2: fenolos hidroxil) savas csoportot. A titrálási eredmények alapján elvégzett modellszámítások szerint a barnaszén HS-ra (L_1 70 %) pK_1= 3,7 ± 0,2 és (L_2 30 %) pK_2= 6,2 ± 0,4, míg a tőzeg HS-ra (L_1 ~80 %) pK_1= 3,1 ± 0,3 és (L_2 ~20 %) pK_2= 5,9 ± 0,6. Alacsony pH-kon (3-6 között) a karboxilát és a disszociálatlan OH-csoportok a jellemzőek, míg a pH növelésével (pH~6-tól) a hidroxilok deprotonálódása is elkezdődik.

A huminsavak és fémionok között lejátszódó komplexképződési folyamatok vizsgálatát a Cu^{2+} és Fe^{2+}-ionok hidrolízisének jellemzésével kezdtem. A számított egyensúlyi állandók alapján kiderült, hogy a vizsgált pH-tartományban elegendő csak a Cu^{2+} és $Cu(OH)_2$ illetve Fe^{2+}, $FeOH^+$ és $Fe(OH)_2$ formák jelenlétével számolni, a többi spécies koncentrációja elhanyagolható (1-2 %). Feltételeztem, hogy a humátok fémionokkal nem sztöchiometrikus összetételű komplexeket alkotnak, így $Cu(L_1)$ és $Cu(L_2)$ illetve $Fe(L_1)$ és $Fe(L_2)$ képződésével számoltam. Mindkét huminsav esetén a Cu^{2+}-ionok a hidroxil- (1,4 és 2,4), míg a Fe^{2+}-ionok a karboxil- csoportokkal alkotott komplexeire vonatkozó logK-értékek (4,8 és 5,2) adódtak nagyobbnak. A kétféle huminsavat összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a tőzegből származó szerves anyag kötődésére nagyobb logK értékek adódnak mindkét fémion esetében. A huminsavak jelenléte mindkét rendszerben jelentősen befolyásolja a fémionok hidrolízisét és a hidroxo-formák megoszlását. A $Cu(OH)_2$ képződését a humát csak kismértékben csökkenti (100 %-ról ~70 %-ra), míg a természetes polisav jelenléte a $Fe(OH)_2$ létrejöttét teljesen visszaszorítja, viszont az eredetileg kis mennyiségben kialakuló $Fe(OH)^+$-komplex humát jelenlétében pH~7-től uralkodóvá válik. Ezzel együtt a humát karboxil- és hidroxilcsoportjaival alkotott asszociátum mennyisége csökken mindkét fémion esetében és pH~8-tól kezdve elhanyagolhatóvá válik, kivéve a $Cu(L_2)$ formát, melynek mennyisége szinte végig állandó (~30 %).

A rézion-szelektív elektród mellett elvégzett potenciometriás titrálások azt mutatják, hogy a humátanionok és a Cu^{2+}-ionok közötti komplexképződés pH-függő folyamat. A

mérési ereményeket kiértékelését a gyenge savak illetve bázisok titrálási adatainak értékelésére kidolgozott Burger-Pethő módszer rézionokkal történő komplexképződésre adaptált változatával végeztem el. Azt tapasztaltam, hogy a pH növelésével a huminsavak több fémionnal képeznek asszociátumot, ám a fentebb említett módszerrel meghatározott komplexképző kapacitás értéke a disszociált funkciós csoportok mennyiségénél kevesebb. A pH~7-n növekvő huminsav mennyiségeknél mért pontokra illesztett egyenesek alapján kapott átlagos komplexképzési kapacitás-érték a barnaszén mintára ~1,0, a tőzegből kinyertre pedig ~1,6 mmol Cu^{2+}/g huminsav-nak felel meg, melyek ~2,0 és ~3,2 mmol/g savas funkciós csoport mennyiséggel ekvivalensek, ám kisebbek, mint a potenciometriás sav-bázis titrálások alapján az adott pH-n meghatározott értékek. A kísérleti eredmények alapján elmondható, hogy a kiindulási formától (oldat illetve szilárd) függetlenül a komplexkéződési kapacitás értékekkel a rézionok és huminsavak között lejátszódó kölcsönhatás mennyiségileg jellemezhető, ám ez a módszer nem alkalmas sem az aromásabb jellegű barnaszénből kinyert huminsav (dHA), sem az alifás komponensekben gazdagabb tőzegből származó szerves anyag (kHA) teljes savas funkciós csoport-tartalmának meghatározására.

A huminsavak és a kationos tenzidek közötti kölcsönhatás ionszelektív elektróddal történő vizsgálata azt mutatta, hogy a különböző elektrolitkoncentrációhoz tartozó fajlagos CTA^{+}-mennyiséget (mmol tenzid/g huminsav) az elektromotoros erő (EME, mV) függvényében ábrázolva a görbék egy pontban metszik egymást (CIP: common intersection point). A különböző pH-kon meghatározott CIP-hez tartozó fajlagos tenzidmennyiség a szerves anyag funkciós csoportjainak disszociált állapotban lévő hányadával kvantitatív egyezést mutat. Ez igazolja, hogy a humát anionok és tenzid-kationok közötti kölcsönhatás tisztán elektrosztatikus jellegű, melynek során az ellentétes töltésű partnerek 1:1 összetételű ionpár-asszociátumokat alkotnak A titrálandó mintához adagolt, a természetben a huminsavakat igen gyakran kísérő kismolekulájú szerves vegyületek (szalicilsav, oxálsav, glicin) a CIP helyét nem változtatják meg, azaz a humátok és tenzidmolekulák közötti ionpár-képződési folyamatot ezek az anyagok nem befolyásolják. Ez a titrálási módszer a savas funkciós csoportok disszociációjából származó negatív töltésmennyiség kvantitatív mérése alapján az oldott humuszanyagok mennyiségi meghatározására alkalmas.

Fe(II)- és Fe(III)-sók keverékének lúgos hidrolízisével magnetit nanorészecskéket állítottam elő, melyeket röntgendiffrakciós módszerrel azonosítottam. A szintetikus vas-oxid nanorészecskéket transzmissziós elektronmikrószkópos (TEM) vizsgálattal, N_2-gázadszorpciós méréssel (BET-módszer), potenciometriás sav-bázis titrálással, lézer Doppler elektroforézissel, dinamikus fényszórással és reológiával jellemeztem. A TEM felvételek

analízise alapján a nanorészecskék átlagos mérete 8,9 ± 2,0 nm, a BET-módszerrel meghatározott fajlagos felület nagysága 95,2 m^2/g. Az amfoter magnetit részecskék pH-függő felületi töltésének potenciometriás sav-bázis titrálásai alapján a zérustöltés pontnak (PZC) megfelelő pH 7,9 ± 0,1. Savas tartományban a $\underline{Fe}$-OH_2^+ helyek a dominánsak, míg a PZC-nél magasabb pH-kon a $\underline{Fe}$-O^--helyek kerülnek túlsúlyba. A vizsgált pH-tartományban jelentős a töltéssel nem rendelkező $\underline{Fe}$-OH-helyek száma, főként a PZC-nek megfelelő pH (~8) környezetében. A felületi aktív helyek protonálódási és deprotonálódási reakcióira FITEQL szoftverrel számított egyensúlyi állandók értékeire $\log K_{a,1}^{\text{int}}$=6,6 ± 0,1 és $\log K_{a,2}^{\text{int}}$= -9,1 ± 0,1 adódott. A PZC-nek megfelelő számított pH = 7,9 ± 0,1, összhangban van a titrálásokból kapott pH~8-as értékkel.

Elektrokinetikai mérésekkel meghatározott izoelektromos pont (IEP) pH-ja (~8) a potenciometriás sav-bázis titrálásokból nyert pH_{PZC}-val jó egyezést mutat. A töltésviszonyoknak megfelelően a magnetit részecskék pH~8 körül aggregálódnak, ettől távolabbi pH-kon stabilak, átlagos méretük ekkor ~120 nm. A tömény szuszpenziók reológiai vizsgálatai alapján elmondható, hogy a stabil rendszerek newton-i viselkedést mutatnak (a részecskék közötti taszítás miatt nincs szerkezetképzés), míg az aggregálódott minták a kialakuló részecskehálózat eredményeként plasztikussá válnak.

A huminsavak magnetiten lejátszódó adszorpciója a pH csökkenésével és az ionerősség növelésével növekszik, a savas tartományban ill. nagyobb elektrolitkoncentrációk esetén az izotermákon egy nagy affinitású kezdeti szakasz figyelhető meg. A humátok vas-oxidon történő megkötődése főként felületi ligandumcsere folyamatok eredménye, ám az oxid PZC-jénél kisebb pH-kon ellentétes töltésű partnerek között érvényesülő az elektrosztatikus vonzás is hozzájárul az adszorpcióhoz. A kinetikai vizsgálatok szerint a szerves anyag megkötődése igen gyorsan bekövetkezik már kb. két óra elteltével kialakul az adszorpciós egyensúly.

A kémiailag heterogén és méret szerint polidiszperz huminsavak magnetiten történő adszorpciója során a szerves anyag kémiai minőség és méret szerint frakcionálódása játszódik le. Az adszorptív frakcionálódást folyadékkromatográfiás (HPLC-SEC) és spektroszkópiai (UV-látható ~ és fluoreszcencia ~) módszerekkel bizonyitottam. A HPLC-SEC vizsgálatok azt mutatták, hogy az adszorpciós kapacitásnál kisebb felületi borítottságok esetén minden jelenlévő huminsav molekula megkötődik a magnetit felületén, a kiindulási koncentráció növelésével viszont a kisebb méretű, funkciós csoportokban gazdagabb molekulák adszorbeálódnak kedvezményezetten. Ezt a HPLC-SEC mérések eredményeiből származó

feltételezést az egyensúlyi felülúszók UV-látható spektrumai alapján meghatározott fajlagos abszorbancia ($SUVA_{254}$) ill. az E_3/E_4 és E_4/E_6 arányok értékeinek, továbbá a fluoreszcencia emissziónak az adszorbeált huminsav mennyiségének növekedésével mutatott csökkenő tendenciája is alátámasztja. Ezen spektrális paraméterek ($SUVA_{254}$, E_3/E_4 és E_4/E_6) illetve az emissziós fluoreszcencia intenzitás kisebb értékei a felülúszóban maradó huminsav molekulatömegének nagyobbá válását jelzik.

Az egyensúlyi felülúszók spektrális paramétereinek az eredeti huminsav-oldathoz viszonyított nagymértékű változását a magnetit adszorptív oldódása okozza, melyet a felülúszók teljes vastartalmának mérésével (ICP) bizonyítottam. A huminsavak adszorpciója során lejátszódó ligandumcsere folyamatok következményeként a szilárd mátrixból vas-ionok kerültek a folyadékfázisba növekvő mennyiségben a huminsav koncentráció növekedésével. Az ismert mennyiségben huminsavat és vasionokat tartalmazó minták spektroszkópiai vizsgálatai (melyekben a HA savas csoportjainak és a vas-ionok moláris aránya 1:0,05 és 1:0,5 közötti volt) azt mutatták, hogy az oldott vas-ionok jelentősen növelik a $SUVA_{254}$-értékeket illetve csökkentik a fluoreszcencia emissziót (kioltó hatás), így részben felelősek az adszorpciós felülúszók esetén mért spektroszkópiai jellemzők változásaiért. A megkötött huminsav mennyiségének növekedésével a spektrális tulajdonságokban bekövetkező változások ($SUVA_{254}$, E_3/E_4 és E_4/E_6 ill. emissziós fluoreszcencia intenzitás csökkenése) viszont azt jelzik, hogy a szerves anyag adszorpciója során a kémiai jellemzők ill. méret szerinti frakcionálódás és a vas-ionok magnetitből humát hatására történő kioldódása párhuzamosan, egymástól külön nem választhatóan zajlik le.

A lézer Doppler elektroforézissel meghatározott zéta-potenciál értékeiből kiderült, hogy az adszorbeálódott polianionos jellegű humát mennyiségétől függően módosította a magnetit felületi töltéstulajdonságait, az IEP alacsonyabb pH-értékek felé tolódott el. A huminsav mennyiségének növekedésével részlegesen vagy teljesen beborítja a vas-oxid részecskéket, ennek megfelelően a magnetit pozitív töltéseit semlegesíti, vagy áttölti a részecskék felületét. A humáttal különböző mértékben fedett nanorészecskék kisebb pozitív illetve negatív töltéshordozóvá válnak a vizsgált pH tartományban, így az IEP helye a szerves anyag mennyiségének növelésével a kisebb pH-k felé tolódik el. A magnetit-humát egységek aggregációja az IEP-nek megfelelő pH-n következik be, ettől távolabbi pH-kon a rendszer stabil marad. Az adszorpciós kapacitásnál nagyobb mennyiségű huminsav jelenlétében a szerves anyaggal borított magnetit nanorészecskék a pH-tól függetlenül nem koagulálnak, ugyanis a vizsgált pH-tartományban (pH~3 és ~10 között) egységesen negatívan töltöttek, így közöttük elektrosztatikus taszítás érvényesül. A humáttal borított részecskék átlagos mérete

nagyobb (~140 nm), mint a csupasz magnetit kolloidoké, azaz a szerves anyag ~10 nm-es rétegben fedi a nanorészecskéket, tehát a huminsav nemcsak elektrosztatikusan, hanem sztérikusan is stabilizálja a vas-oxid részecskéket. A koaguláláskinetikai vizsgálatok bizonyították, hogy az adszorpciós kapacitásnál nagyobb mennyiségű huminsavat is tartalmazó minta az eredeti magnetit szolhoz képest pH-független és megnövekedett kolloidstabilitást (jobb elektrolit-tűrőképességet) mutat.

A mágneses térben elvégzett kolloidstabilitási vizsgálatok azt mutatták, hogy kis mennyiségű huminsav jelenléte még alacsony elektrolitkoncentrációnál is destabilizálódást okoz, így a minta szeparálódása játszódik le. Ám a hozzáadott huminsav mennyiségét növelve a magnetit részecskék diszpergálódnak, és a rendszer stabillá válik. Ez a tapasztalat felveti ezen rendszerek egy újfajta, vizes közegű mágneses folyadékként való alkalmazásának lehetőségét. A hozzáadott huminsav minőségét és mennyiségét megfelelően kiválasztva egy könnyen előállítható, izotóniás körülmények (pH~7, 0,15 M NaCl) között is stabil, vizes alapú mágneses folyadékhoz juthatunk.

A magnetit-humát kölcsönhatásról szerzett egyéb ismereteim alapján ez a vas-oxid az ivóvizekben előforduló huminsav klórozás előtti eltávolítására is alkalmas lehet. Az alacsonyabb pH-kon a kisebb kezdeti huminsav mennyiségeknél tapasztalt nulla egyensúlyi koncentráció elérése a kísérleti körülmények (pH, ionerősség, adszorbens mennyisége) alkalmas megválasztásával elérhető. A szükséges vas-oxid tömege a vízben található huminsav mennyiségének ismeretében a nagy affinitású izotermák adatai alapján tervezhető. Az adszorpciós kapacitásnál kisebb mennyiségű humáttal borított vas-oxid nanorészecskék „töltésfolt-mechanizmus” alapján lejátszódó aggregációjának eredményeként a mágneses kölcsönhatások erősebbé válnak, így a nagyméretű magnetit-humát egységek eltávolítása viszonylag gyenge mágnes alkalmazásával is könnyen megvalósítható.

6. SUMMARY

Humic acids obtained from brown coal and peat are negatively charged even at lower pHs due to the dissociation of their acidic (mainly carboxylic and phenolic hydroxyl) groups. Increasing pH and electrolyte addition enhance the dissociation of humic macroions. The pH and ionic strength-dependent charging process of humic acids were characterized by potentiometric acid-base titration. The value of the net proton excess attained at pH~10 can be considered as the total acidity obtained 3.9 mmol/g for brown coal HA and 5.3 mmol/g for the peat sample. Two kinds of acidic groups of HA are assumed, such as strong acidic (L_1: carboxyl) and weak acidic (L_2: phenolic hydroxyl) groups. The acid-base titration data at different electrolyte concentrations were fitted using the FITEQL software. The calculated dissociation constants are $pK_1 = 3.7 \pm 0.2$ (L_1 ~70 %), $pK_2 = 6.2 \pm 0.4$ (L_2 ~30 %) for brown coal HA; and $pK_1 = 3.1 \pm 0.3$ (L_1 ~80 %), $pK_2 = 5.9 \pm 0.6$ (L_2 ~20 %) for peat HA. At low pHs carboxylate and undissociated hydroxyl groups are the dominant, while an increase in pH induces deprotonation of hydroxyl groups from pH~6, and leads to the complete dissociation of acidic functional groups.

The interaction between humic acids and different metal ions (Cu^{2+} and Fe^{2+}) was studied by potentiometric acid-base titration. The titration data were evaluated using a numerical data-fitting program FITEQL. The model calculations revealed that only the presence of Cu^{2+} and $Cu(OH)_2$ and Fe^{2+}, $FeOH^+$ and $Fe(OH)_2$ species has to be assumed among the numerous hydrolysis products of metal ions, the concentration of other species is negligible (1-2 %). It was supposed that the humic acids and metal ions formed non-stoichiometric complexes $Cu(L_1)$ and $Cu(L_2)$, as well as $Fe(L_1)$ and $Fe(L_2)$. Significantly different equilibrium constants (logK) were calculated for Cu^{2+} and Fe^{2+} ions. The logK values were higher for hydroxyl-complexes (10.5 and 10.5) than the carboxylate ones (1.4 and 2.4) in the case of Cu^{2+} ions. The logK values obtained for humate-Fe^{2+} system seemed to be just the opposite, since the carboxylate complexes had higher logKs (4.8 és 5.2) than hydroxyl ones (2.1 and 3.8). In comparison of the logK values for brown coal and peat HA samples, it can be stated that organic matter originated from peat has higher equilibrium constants. The presence of humic acids essentially influences the hydrolysis and the pH-dependent distribution of hydroxo-complexes of these metal ions. While the formation of $Cu(OH)_2$ is hindered in a certain degree (from 100 % down to ~70 %), the $Fe(OH)^+$-complex forms in large amount instead of the $Fe(OH)_2$ at higher pHs in the presence of humic acids.

The amount of humate-metal ion complexes decreases with increasing pH, except the copper-humate hydroxyl species, since its fraction (~30 %) does not change in the studied pH range.

The interaction of humic acids with Cu^{2+} ions was studied by potentiometric titration using ionselective electrode (ISE) as well. The complex formation showed strong pH-dependence. Based on the data measured at pH~7, complexation capacities were determined using the modified Burger-Pethő method. The average values are ~1.0 Cu^{2+}/g HA for brown coal and ~1.6 mmol Cu^{2+}/g HA for peat sample, which are equivalent to ~2.0, and ~3.2 mmol/g, respectively, of dissociated functional groups. These values are significantly lower than the amounts of dissociated acidic groups at pH~7 obtained from potentiometric acid-base titrations. The results show that independently of the form of the original sample (dissolved or solid), this method results in the complexation capacity, which is proportional to the amount of humic acid, but it is not suited for determining the amount of acidic functional groups of both humic acids.

The study on the interaction of humate anions with CTA^{+}-ions using ionic surfactant selective electrode, revealed that the EMF vs. specific surfactant amount (mmol CTABr/1 g of HA) functions measured at different NaCl concentrations showed a common intersection point (CIP) at each pH (~4, ~7, ~9). The specific amounts of CTABr related to the CIP are in good harmony with the pH-dependent amount of dissociated functional groups determined by acid-base titration. This observation indicates that pure electrostatic interaction takes place between the humate anions and surfactant cations, which results in ion-pairs forming with a stoichiometric ratio of 1:1. Relatively large amount (~0.01 mmol) of small organic molecules (salicylic acid, glycine, oxalic acid) was added to the HA sample (~0.01 mmol) and titrated with CTABr solution. The position of CIP appeared in the EMF vs. specific CTABr amount function does not change in the presence of these organic molecules. The results of test measurements are promising for a new analytical method to quantify the existing charged sites of dissolved macromolecular organic acids even in environmental samples.

Synthetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles were prepared by alkaline hydrolysis of iron(II)- and iron(III)-salts. The iron oxide product was identified by X-Ray diffraction (XRD) method. The average size of nanoparticles determined by transmission electronmicroscopy (TEM) is ~9 nm. The specific surface area of magnetite is 95 m^2/g (BET-method, N_2 adsorption). In aqueous medium magnetite behaves as amphoteric solid developing charges in the protonation and deprotonation reactions of Fe-OH sites on the surface. The surface charge formation was measured by potentiometric acid-base titration. The experimental net proton surface excess vs. pH functions were evaluated using FITEQL

software. The intrinsic equilibrium constants of protonation and deprotonation reactions were $\log K_{a,1}^{\text{int}} = 6.6 \pm 0.1$ and $\log K_{a,2}^{\text{int}} = -9.1 \pm 0.1$, and the point of zero charge (PZC) was at pH 7.9 ± 0.1. At pHs lower than the PZC the surface charge is positive due to the accumulation of the H^+-ions on the surface, while oxide particles are negatively charged above the pH of PZC.

The pH-dependent charge state of magnetite nanoparticles was characterized by means of electrophoresis as well. The zeta-potential decreases significantly over the whole range of pH showing charge reversal at pH~8, which may be identified as isoelectric point (IEP) in good agreement with the pH of PZC. The dynamic light scattering measurements showed that the pH-dependent particle aggregation accords well with the charge state characterization. In well-stabilized systems far from the PZC, at low NaCl concentration (0.002 mol/dm^3) the average size of colloid magnets measured by DLS was about 120 nm. Rheological investigation of dense (1.09 g/cm^3) suspensions at different pHs revealed, that liquid-like Newtonian behavior was characteristic of the well-stabilized state (pH~4), while plastic feature appeared at pH~8 due to the formation of particle network.

Adsorption of humic acid molecules on magnetite surface showed strong pH- and ionic strength-dependence. At higher pHs and at lower ionic strengths the isotherms are of L-type, but an initial high-affinity character (H-type isotherms) appears under acidic conditions. The dominant interaction is a ligand exchange reaction (surface complexation) between the functional groups of HA and the active sites on surface of magnetite. The Coulombic contribution to the interaction between oppositely charged partners becomes significant with decreasing pH below the pH of PZC of iron oxide. The adsorption kinetics measurements revealed that the binding of organic molecules takes place in ~120 minutes, after this period no changes can be observed in the adsorption layer on the surface of magnetite.

HPLC-SEC analysis showed that the adsorptive fractionation takes place on the surface of iron oxide during humic acid adsorption. The more aromatic, smaller HA molecules probable enriched in acidic functional groups have higher affinity to the iron oxide surface than the larger more aliphatic, less acidic molecules. At lower surface coverage (smaller than the adsorption capacity) both fractions are bound to the magnetite particles, but at higher humate loadings smaller molecules adsorb preferentially on the surface. The trend of change in the spectral parameters (calculated specific absorbance at 254 nm ($SUVA_{254}$), the ratio of absorptions at 300 and 400 nm (called as E_3/E_4 ratio) and the emission fluorescence spectra) of the residual HA in the adsorption supernatants is indicative of an

increasing molecular weight of humic substances, so it may allude to the preferential binding of smaller HA molecules on magnetite surface.

ICP measurements revealed that dissolved Fe(III)-ions get into the bulk phase from the surface of magnetite due to the ligand exchange reactions between the humic acids and the surface sites of iron oxide. The amount of dissolved Fe(III)-ions increases with increasing of humic acid concentration. The UV-VIS and fluorescence spectra of humic acid solutions contained various trace amounts of Fe(III)-ions were recorded. The values of $SUVA_{254}$ obtained for mixed humate-Fe solutions were relative high, which alludes to that the presence of dissolved Fe(III)-ions in the equilibrium supernatants caused an increase of this spectral parameter. The relative fluorescence emission decreases even after adding Fe(III)-ions in the smallest amount at pH~5, which indicates their quenching effect. The results of adsorptive fractionation and adsorptive dissolution of magnetite showed, that these processes take place parallel in the adsorption of humic acid on iron oxide surface, and they together lead to the change of spectral parameters of equilibrium supernatants.

The experimental results revealed that the humic acid modifies the surface charge properties of magnetite entirely or in a certain degree depending on the amount of adsorbed polyanions. The zeta-potential of iron oxide particles decreases significantly over the whole range of pH after adsorption of trace amount (0.09 mmol/g magnetite, which corresponds to 1.4 mg/dm^3 HA concentration, in the high affinity region of the isotherm) of humic acid. The IEP shifts to lower pH values with increasing amount of added humic acid and the zeta-potential of magnetite nanoparticles becomes negative even at low pHs. The trace amount of HA neutralizes the positively charged $\underline{Fe}$-OH_2^+-sites below the pH_{PZC} of oxide, so promotes the aggregation of magnetite particles. However, the larger amount of the adsorbed HA covers completely the particle surface, therefore the particles become highly negatively charged. Forasmuch as the aggregation can occur near the pH_{IEP} of the particles, the humate-coated magnetite nanoparticles form stable colloidal dispersion far from this pHs. The average size of the magnetite particles measured in the non-coagulating region increases in a small compass, it rises to ~140 nm with increasing amount of humic acid, so about 10 nm layer of humic anions cover the iron oxide surface. The polyanionic layer of HA prevents the aggregation of magnetite particles, because it causes unfavourable conditions for close approach due to the combined steric and electrostatic stabilization of the iron oxide particles. Coagulation kinetics measurements revealed that the systems containing humic acid in larger amount (greater than the adsorption capacity) are more stable in colloidal point of view regarding the pH independency and greater electrolyte-resistance than the pure magnetite sol.

Small amount of HA can enhance the sedimentation of magnetite sols even at low salt concentration, which results the separation of the samples. However, increasing amount of added HA can disperse iron oxide particles, and it leads to the stabilization of magnetite sol. This phenomenon leads to a possible application of this system as a new kind of magnetic fluids. With the selection of the appropriate composition of samples (pH, electrolyte concentration, the quality and quantity of humic acid) a stable, water-based magnetic fluid can be prepared.

The adsorption experiments showed that the binding of trace amount of HA results in high affinity type adsorption isotherm under slightly acidic conditions. This means that the aqueous phase does not contain any dissolved organic matter (DOM), the equilibrium concentration of HA is practically zero. This observation indicates that the elimination of HA in drinking water is possible using magnetite particles, if the amount of iron oxide is high enough. Based on the high affinity region of the adsorption isotherms at given pH and ionic strength, the sufficient amount of magnetite can be determined. So the present HA can be eliminated succesfully from the drinking water sources using magnet, if iron oxide particles are added in required mass.

IRODALOMJEGYZÉK

1. G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy, *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*, Interscience, New York (1985)
2. M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm, R.S. Swift (eds), *Humic Substances II., In Search of Structure*, England (1989)
3. M. Schnitzer, S.U. Khan, *Humic substances in the environment*, Marcel Dekker Inc., New York (1972)
4. B.K.G. Theng, *Formation and properities of clay-polymer complexes*, Elsevier, Amsterdam (1979)
5. E. Tombácz, *Soil Science* 164:814 (1999); *Magyar Kémikusok Lapja* 57(8):306-313 (2002); *Magyar Kémiai Folyóirat* 108(10):435-443 (2002)
6. Gy. Filep, *Talajkémia*, Akadémiai Kiadó, Budapest (1988)
7. I.H. Suffet P. MacCharthy (eds.) *Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of pollutants*, ACS, Washington (1989)
8. A.A. Stevens, L.A. Moore, C.J. Slocum, B.L. Smith, D.R. Seeger, J.C. Ireland, in I.H. Suffet P. MacCharthy (eds.) *Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of pollutants*, ACS, Washington, 681-696. old. (1989)
9. J.C. Kruithof, M.A. van der Gaag, D. van der Kooy, in I.H. Suffet P. MacCharthy (eds.) *Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of pollutants*, ACS, Washington, 663-680. old. (1989)
10. G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York (1984)
11. J. Buffle, *Complexation Reactions in Aquatic systems: An analytical Approach*, Wiley, New York (1988)
12. C.F. Johnston, E. Tombácz, in J.B. Dixon and D.G. Schulze (eds.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, SSSA, Madison, Wisconsin, USA, Ch.2. (2002)
13. Y. Deng, J.B. Dixon, in J.B. Dixon, D.G. Schulze, (eds.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, SSSA, Madison, Wisconsin, USA, Ch.3. (2002)
14. R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides*, VCH, Weinheim (1996)
15. J.M. Bigham, R.W. Fritzpatrick, D.G. Schulze in J.B. Dixon and D.G. Schulze (eds.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, SSSA, Madison, Wisconsin, USA, Ch.10. (2002)

16. D. Portet, B. Denizot, E. Rump, J. Lejeune, P. Jallet, *J. Colloid Interface Sci.* 238:37 (2001)
17. P.A. Dresco, V.S. Zaitsev, R.J. Gambino, B. Chu, *Langmuir* 15:1945 (1999)
18. Gómez-Lopera, S.A., Plaza, R.C., Delgado, A.V., *J. Colloid Interface Sci*. 240:40 (2001)
19. M. Zrínyi, L. Barsi, A. Büki, *Polymer Gels and Networks*, 5:415 (1997)
20. E. Tombácz, in J. Tóth (ed.) *Adsorption: Theory, Modeling and Analysis*, Marcel Dekker, New York, Ch. 12. (2002)
21. J. Lyklema, *Pure Appl. Chem*. 63:895 (1991)
22. G. Sposito, in J. Buffle, and H.P. van Leeuwen (eds.), *Environmental Particles Vol.1*, Lewis, Boca Raton, Ch. 7. (1992)
23. J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol.II.*, Academic Press, London (1995)
24. J. Lyklema, in G.D. Parfitt, C.H. Rochester (eds.) *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, Academic Press, London (1983)
25. J. Lyklema, in Th.F. Tadros (ed.) *Solid/liquid dispersions*, Academic Press, London (1987)
26. F. Szántó, *A kolloidkémia alapjai*, JATEPress, Szeged (1998)
27. D.H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, RSC, London (1988)
28. R.J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Vol. I. Oxford University Press, Oxford (1987)
29. D.J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London (1966)
30. R.O. James, G.A. Parks, in E. Matijevic (ed.), *Surface and Colloid Science Vol. 12*., Plenum, New York Ch. 2. (1982)
31. M. Elimelech, J. Gregory, J. Xand, R.A. Williams, *Particle deposition and aggregation*, Butterworth-Heinemann, Oxford Chap. 3. (1995)
32. P.W.Atkins, *Fizikai kémia II.*, Tankkönyvkiadó, Budapest (1992)
33. J. Svoboda, J. Zofka, *J. Colloid Interface Sci.* 94:37 (1983)
34. T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* 225: 94 (2000)
35. R.P.J.J. Rietra, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.* 229:199 (2000)
36. L.G.J. Fokkink, A. de Keizer, J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.* 118:454 (1987)
37. R.S. Swift, in D.L. Sparks et al (eds) *Methods of soil analysis, Part3. Chemical methods*, SSSA, Madison, WI, 1018. old. (1996)

38. E. Tombácz, J.A. Rice in E. Ghabbour and G. Davies (eds.) *Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications*, RSC, Cambridge, 69-78. old. (1999)
39. H.R. Schulten and M. Schnitzer, *Naturwissenschaften* 82:487 (1995)
40. K. Ghosh, M. Schnitzer, *Soil Sci.* 129(5) (1980)
41. A. Liu and R.D. Gonzalez, *Langmuir* 16:3902 (2000)
42. E. Tipping, *Cation Binding by Humic Substances, 15*. Cambridge University Press, Cambridge, UK (2002)
43. J.C. Westall, J.D. Jones, G.D. Turner, J.M. Zachara, *Environmental Sci. Technol.* 29:951 (1995)
44. B. Varga, Gy. Kiss, I. Galambos, A. Gelencsér, J. Hlavay and Z. Krivácsy, *Environmental Sci. Technol.* 34:3303 (2000)
45. M. de Nobili, Y. Chen, *Soil Sci.* 164:825 (1999)
46. M. Schnitzer in M. Schnitzer S.U. Khan (eds.) *Soil Organic Matter*, Elsevier, Amsterdam (1978)
47. F.J. Stevenson, *Humus chemistry – Genesis, composition, reactions*, Wiley, Canada (1982)
48. P. MacCarthy, J.A. Rice, in G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy (eds.), *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*, Interscience, New York (1985)
49. S.J. Traina, J. Novak, N.E. Smeck, *J. Environ. Quality*, 19:151 (1990)
50. B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang, J.F. McCarthy, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59:219 (1995)
51. B. Gu, T.L. Mehlhorn, L. Liang, J.J. McCarthy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:1943 (1996)
52. K. Ghosh, M. Schnitzer, *J. Soil Sci.* 30:735 (1979)
53. G.V. Korshin, J-P. Croue, C-W. Li, M.M. Benjamin in E. Ghabbour and G. Davies (eds.) *Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications*, RSC, Cambridge, 147. old. (1999)
54. R. Artinger, G. Buckau, S. Geyer, P. Fritz, M. Wolf, J.I. Kim, *Appl. Geochem.* 15:97 (2000)
55. J. Chen, B. Gu, E.J. LeBoeuf, H. Pan, S. Dai, *Chemospehere* 48:59 (2002)
56. L. Rao, G.R. Choppin, *Radiochimica Acta* 69:87 (1995)
57. J. Hur, M.A. Schlautman, *Environ. Sci. Technol.* 37:880 (2003)
58. Y. Chen, N. Senesi, M. Schnitzer, *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 41:352 (1977)

59. R.L. Malcolm, *Anal. Chim. Acta* 232:19 (1990)
60. V.P. Evangelou, M. Marsi, M.A. Chappell, *Spectrochimica Acta A*, 58:2159 (2002)
61. J. Cao, K.C. Lam, R.W. Dawson, W.X. Liu, S. Tao, *Chemospehere* 54:507 (2004)
62. P. Zhou, h. Yan, B. Gu, *Chemospehere* 58:1327 (2005)
63. E.M. Perdue, in I.H. Suffet P. MacCharthy (eds.) *Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of pollutants*, ACS, Washington, DC, 282. old. (1989)
64. M.R. Provenzano, V. D'Orazio, M, Jerzykiewicz, N. Senesi, *Chemospehere* 55:885 (2004)
65. S.E. Manahan, in I.H. Suffet P. MacCharthy (eds.) *Aquatic Humic Substances, Influence on Fate and Treatment of pollutants*, ACS, Washington, DC, 83. old. (1989)
66. W.G. Sunda, D.J. Kieber, *Nature*, 367:62 (1994)
67. J. Chen, B. Gu, R.A. Royer, W.D. Burgos, *The Science of the Total Environment*, 307:167 (2003)
68. M. de Nobili, M. Contin, L. Leita, *The Science of the Total Environment*, 81:635 (1989)
69. M. de Nobili, M. Contin, in N. Senesi and T.M. Miano (eds.) *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*, Elsevier, Amsterdam, 263. o. (1994)
70. W.H. Otto, D.J. Britten, C.K. Larive, *J. Colloid Interface Sci*. 261:508 (2003)
71. L. Pápay, *Kristálytani, ásványtani, kőzettani ismeretek*, JATEPress, Szeged 52. o. (1994)
72. E. Tombácz, Cs. Csanaky, E. Illés, *Colloid Polym. Sci.* 279:484 (2001)
73. Z. Sun, F. Su, W. Forsling, P. Samskog, *J. Colloid Interface Sci*. 197:151 (1998)
74. N. Marmier, A. Delisée, F. Fromage, *J. Colloid Interface Sci*. 211:54 (1999)
75. A.E. Reggazzoni, M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, *J. Colloid Interface Sci.* 91:560 (1983)
76. E. Tombácz, G. Filipcsei, M. Szekeres, Z. Gingl, *Colloids Surf. A* 151:233 (1999)
77. J. Schmitt, B. Gu, M. Schorer, H.C. Flemming, J.J. McCarthy, *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* 47:315 (1994)
78. J. Hur, M.A. Schlautman, *J. Colloid Interface Sci*. 264:313 (2003)
79. A.W.P. Vermeer, L.K. Koopal, *Langmuir* 14:2810 (1998)
80. Q. Zhou, P.A. Maurice, S.E. Cabaniss, *Geochim. Cosmochim. Acta* 65:803 (2001)
81. L. Wang, Y.-P. Chin, S.J. Traina, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61:5313 (1997)
82. J. Chorover, M.K. Amistadi, *Geochim. Cosmochim. Acta* 65:95 (2001)
83. R. Amal, J.A. Raper, T.D. Waite, *J. Colloid Interface Sci*. 151:244 (1992)
84. J.-F. Boily, P. Persson, S. Sjöberg, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64:3453 (2000)

85. J.D. Filius, D.G. Lumsdon, J.C.L. Melussen, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64:51 (2000)
86. K.E. Verrall, P. Warwick, A.J. Fairhurst, *Colloids Surf. A* 150:261 (1999)
87. C.L. Tiller, C.R. O'Melia, *Colloids Surf. A* 73:89 (1993)
88. E. Tombácz, Á. Dobos, M. Szekeres, H.D. Narres, E. Klumpp, I. Dékány, *Colloid Polym. Sci.* 278:373 (2000)
89. A.W.P. Vermeer, L.K. Koopal, *Langmuir* 14:4210 (1998)
90. N. Buske, H. Sonntag, T. Götze, *Colloids Surf. A* 12:195 (1984)
91. S. Santra, R. Tapec, N. Theodorpoulou, J. Dobson, A. Hebard, W. Tan, *Langmuir* 17:2900 (2001)
92. D.D. Stark, R. Weissleder, *Radiology* 168:297 (1988)
93. W.C. Elmore, *Phys. Rev*. 54:309 (1934), Zrínyi Miklós és Barsi László (BME) módosításával
94. E. Illés, E. Tombácz, *Colloids Surf. A* 230:99 (2003)
95. D.H. Everett, *Pure Appl. Chem*. 58:967 (1986)
96. K. Burger, *A mennyiségi analízis alapjai: kémiai és műszeres elemzés*, Semmelweis Kiadó, Budapest (1992)
97. E. Schulek. és Z.L. Szabó, *A kvantitatív analitikai kémia elvi alapjai és módszerei*, Tankönyvkiadó, Budapest (1971)
98. *ZetaSizer 4 User's Manual*, Malvern Instr. Ltd, UK
99. L. Fischer, *An Introduction to Gel Chromatography, Laboratory techniques in Biochemistry and Molecular Biology,* Elsevier, Amsterdam (1980)
100. J.C.M. de Wit, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, *Environ. Sci. Technol*. 27:2005(1993)
101. C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, J.C.M. de Wit, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59:1101 (1995)
102. J.H. Ephraim, C. Petterson, M. Nordén, B. Allard, *Environ. Sci. Technol*. 29:622 (1995)
103. A.L. Herbelin, J.C. Westall, *FITEQL, version 3.2.* Oregon State University, Corvallis, Oregon, USA (1996)
104. J. van der Bergh, B. Jakubowski, P. Burba, *Talanta* 55:587 (2001)
105. D.G. Kinninburgh, C.J. Milne, M.F. Benedetti, J.P. Pinheiro, J. Filius, J.P. Koopal, W.H. van Riemsdijk, *Environ. Sci. Technol*. 30:1687 (1996)
106. J. Hamilton-Taylor, A.S. Postill, E. Tipping, M.P. Harper, *Geochim. Cosmochim. Acta* 66:403 (2002)

107. M.F. Benedetti, W.H. van Riemsdijk, J.P. Koopal, *Environ. Sci. Technol.* 30:1805 (1996)
108. R.F.C. Mantoura, A. Dickson, J.P. Riley, *Est. Coastal Mar. Sci*. 6:387 (1978)
109. Kretzschmar, J., Holthoff, H., Sticher, H., *J. Colloid Interface Sci*. 202:95 (1998)
110. C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci*. 47:755 (1974)
111. F. Elfarissi, L. Nabzar, E. Ringenbach, E. Pefferkorn E, *Colloids Surf. A* 131:281 (1998)
112. E. Tombácz, É. Mádi, M. Szekeres, J.A. Rice, in R.S. Swift and K.M. Spark (eds.), *Understanding and managing organic matter in soils, sediments and waters*, Hyde Park Press, Adelaide, 53-60. old. (2001)
113. J. Svoboda, *Int. J. Min. Proc*. 8:377 (1981)

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki dr. Dékány Imre Professzor Úrnak, hogy a Kolloidkémiai Tanszéken lehetővé tette számomra disszertációm elkészítését.

Külön köszönet illeti közvetlen témavezetőmet, dr. Tombácz Etelka egyetemi docenst, aki munkám során a felmerült elméleti illetve gyakorlati problémák megoldásához tanácsokkal látott el. Köszönöm mind a szakmai, mind a személyes támogatását amellyel segítette értekezésem elkészítését.

Köszönöm férjemnek, Tibornak, hogy disszertációm elkészítése során szeretetével mindvégig mellettem állt és biztatott.

Végül köszönetemet fejezem ki a Kolloidkémiai Tanszék minden munkatársának szakmai segítségéért és barátságáért.