



**Pannon Egyetem
Országos Tudományos Diákköri
Konferencia
2012.**



**Az alginit szerepének vizsgálata egyes környezeti szennyezők
eltávolításában**

Szerző: Huszka Márta

Környezetmérnök BSc

Témavezető: Szakácsné Dr. Földényi Rita, egyetemi docens

Intézmény: PE-MK, Föld- és Környezettudományi Tanszék

2012-12-28

Absztrakt

Az alginít az olajpalák csoportjába tartozó kőzet, amely összetételét, fizikai-kémiai jellemzőit, s az ezekből adódó felhasználhatóságát tekintve egyedülálló tulajdonságokkal bír. Olyan magas szerves anyag tartalmú kőzet, amely mesterségesen nem állítható elő, és jelenlegi ismereteink szerint jelentős mennyiségben egyedül a Kárpát-medencében fordul elő. Ezen előnyös tulajdonságaiból adódik, hogy széles körben alkalmazható a környezetvédelem területén, de ez egyelőre talajjavítószerként való felhasználására korlátozódik.

Kutatómunkám során annak lehetőségét vizsgálom, hogy a kőzet sajátosságai milyen egyéb felhasználási módot tesznek lehetővé. Ennek kapcsán az alginítet számos fizikai vizsgálatnak vetem alá. Vizsgálom többek között a kőzet szemcseméret-eloszlását lézer-diffrakciós módszerrel különféle közegekben, továbbá méréseket végzek a kőzet duzzadási, szivárgási tulajdonságainak meghatározása céljából. Munkám további fontos részét képezi az anyag adszorpciós jellemzőinek tanulmányozása, amely során a Supragil (anionos formázószer) és a cetil-piridínium-klorid (CPC) nevű kationos tenzid alginiten való megkötődését vizsgálom. Ez utóbbi vegyület adszorpciós izotermájának logaritmikus ábrázolása egyértelműen jelzi a kationos felületaktív anyagokra jellemző adszorpciós mechanizmust.

A szakmai munkámhoz kapcsolódóan elvégzett kísérletek igen sokrétűek, így a kapott eredmények és tapasztalatok alapján számos továbblépési lehetőséget kínálnak az alginít gyakorlati alkalmazásának tanulmányozását illetően.

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	5
2	Irodalmi áttekintés	6
2.1	Az alginít.....	6
2.1.1	Az alginít keletkezése	6
2.1.2	Magyarországi alginít telepek előfordulása.....	7
2.1.3	Az alginít közettani jellemzői.....	8
2.1.4	Az alginít jelenlegi felhasználási módjai.....	8
2.2	Az adszorpció.....	9
2.2.1	A kemisorpció és a fizisorpció jelensége	9
2.2.2	Adszorpció híg oldatokból.....	9
2.2.3	Adszorpciós izotermaegyenletek	10
2.2.4	Tenzidek adszorpciója	13
3	Kísérleti rész	14
3.1	Duzzasztási és szivárgási vizsgálatok.....	14
3.2	Szemcseméret eloszlás vizsgálata.....	15
3.2.1	A mérés elméleti háttere	15
3.2.2	A mérés gyakorlati kivitelezése.....	16
3.3	Adszorpciós kísérletek	16
3.3.1	A vizsgált adszorptívumok jellemzése	16
3.3.2	A mérés kivitelezése	17
3.4	UV-VIS spektroszkópia	18
3.4.1	A mérés elméleti háttere	18
3.4.2	A módszer gyakorlati alkalmazása	19
3.4.3	CPC analízis	19
3.4.4	Supragil analízis	21
4	Eredmények bemutatása	23
4.1	Duzzasztási és szivárgási vizsgálatok.....	23
4.2	Alginít szemcseméret-eloszlásának vizsgálata	24
4.3	Morfológiai jellemzők tanulmányozása.....	26
4.4	Adszorpciós kísérletek	27
4.4.1	CPC szorpciója alginiten	27
4.4.2	Supragil szorpciója alginiten	30

4.4.3	Szorpciós eredmények összehasonlítása	31
5	Összefoglalás	32
	Irodalomjegyzék	34

1 Bevezetés

Az elmúlt évszázad felfokozott ipari termelése ráirányította a figyelmet a természeti erőforrások túlzott igénybevételére, s az egyes környezeti elemek minőségében bekövetkezett negatív változásokra. A termelési folyamatok során kibocsátott káros anyagok jelentős része a talajt terheli, amelyben a szennyezés tovaterjed, s eléri a talajvizet, veszélyeztetve ezzel az ivóvízbázist. A talaj, mint meghatározó környezeti elem fokozott védelmet igényel, a bekerülő szennyezők eltávolítására, a talaj és a talajvíz megtisztítására számos új technológia született az elmúlt egy-két évtizedben. A szennyezés mentesítés új irányát jelentheti a Magyarországon bányászott alginitnek, mint speciális olajpalának környezetvédelmi célú hasznosítása.

Az alginit az olajpalák csoportjába tartozó, magas szervesanyag-tartalmú kőzet, amely fizikai és kémiai tulajdonságait tekintve egyedülálló a Földön. Az alginit a jelenleg ismert formájában kizárólag a Kárpát-medencében fordul elő nagyobb mennyiségben. Természetes eredetéből és kedvező fizikai-kémiai tulajdonságaiból adódóan eredményesen lehetne hasznosítani bizonyos környezetvédelmi eljárásokban, ennek ellenére jelenlegi alkalmazása talajjavítószerként történő felhasználásra korlátozódik.

Kutatómunkám elsődleges célja az alginit fizikai-kémiai tulajdonságainak tanulmányozása, s ezzel összhangban olyan laboratóriumi kísérletek elvégzése, melyek segítségével a kőzet gyakorlati környezetvédelmi hasznosítása alátámasztható.

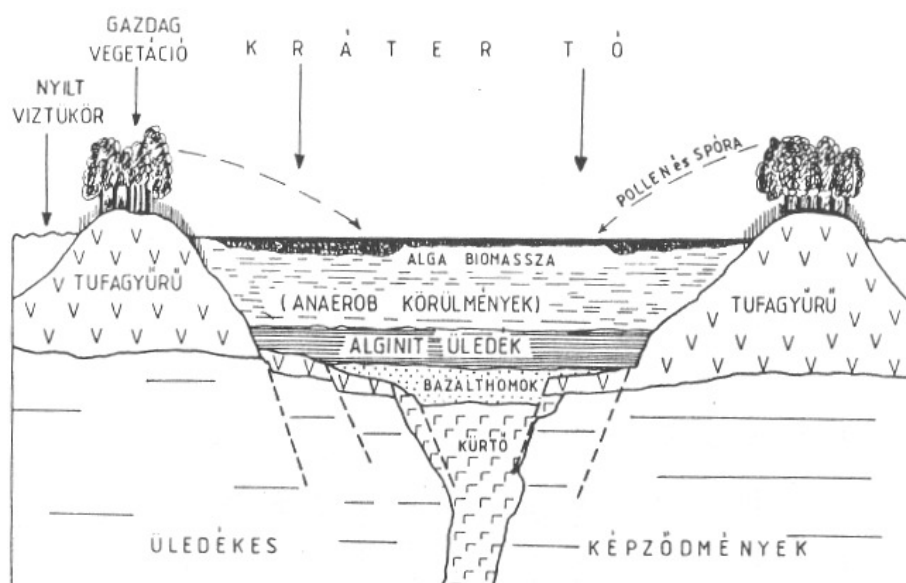
Munkám hangsúlyos részét képezik két különböző felületaktív anyaggal, a kationos CPC-vel és az anionos Supragillel végzett adszorpciós kísérletek. Ezek alapvető célja azon fajlagos tenzidmennyiség meghatározása, amellyel az alginitet kezelve, a molekulák adszorpciója során kialakuló új réteg a felületnek hidrofób jelleget kölcsönöz. Azt vizsgálom tehát, hogy az adszorbensként alkalmazott alginit adott mennyiségét mekkora tenzidtartalmú oldattal kell kezelni ahhoz, hogy az adszorpció lejátszódásával a felületaktív anyag víztaszító tulajdonsággal lássa el az adszorbenst. A mérések gyakorlati kivitelezésével az említett tenzidekre jellemző adszorpciós izotermát igyekszem meghatározni.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 Az alginit

2.1.1 Az alginit keletkezése

A pliocén időszakában, mintegy 3-5 millió évvel ezelőtt az akkori Kárpát-medencét uraló tőrendszert intenzív vulkáni működés és lávakitörések jellemezték. Ennek köszönhetően a területen a máig fennmaradt jellegzetes bazalthegyek és különleges tufagyűrűk alakultak ki. Ez utóbbiak belsejében a vulkáni tevékenység megszűnésével édesvíz halmozódott fel, s krátertavak, ún. maar-ok keletkeztek. Ezen tavak vizét a feltörő hévízforrások felmelegítették, és a mélyebb rétegekből származó, ásványi sókban, oldott mikroelemekben gazdag vízzel gazdagították. A tufák üveganyagának bomlásából származó szervetlen ásványi kolloidok bemosódása tovább növelte a kráterek vizének tápanyag ellátottságát. A meleg vizű, külvilágtól jól elzárt tavak megfelelő körülményeket teremtettek az alacsonyrendű, lebegve élő vagy úszó szervezetek megtelepedéséhez, így megjelentek az algák is, elsősorban a *Botriococcus braunii* nevű zöldalga faj. A tömegesen elszaporodott állati és növényi szervezetek elhalva összekeveredtek a vízben található egyéb szerves anyagokkal, mint például a sűrű parti növényzetből származó maradványokkal, melyekkel együtt leülepedtek a tavak aljára. Ebben az oxigénhiányos környezetben rothadó (szapropél) iszapként halmozódtak fel tufamálladékkal és planktonszervezetek maradványaival együtt. A krátertő iszapját foszforral gazdagították azon nagyobb testű állatok elbomlott tetemei, melyek a tó feltöltődési szakaszában a meleg iszapban dagonyáztak. Évmilliók során ez a változatos összetételű biomassza leülepedve, összesűrűsödve speciális fizikai-kémiai átalakuláson esett át, míg végül kialakult belőle mai állapota, az alginit nevű kőzet. Az elnevezés az algákból való közvetett képződésre utal, a magas szervesanyag-tartalom pedig annak köszönhető, hogy redukzív körülmények között nem bomlottak el a szerves részek, csak átalakultak. Egy méter vastag alginitréteg közel 15-20 ezer év alatt jött létre [1][2].



1. ábra: Alginit keletkezése maar-tufakráterben [1]

2.1.2 Magyarországi alginít telepek előfordulása

Pula

Az első alginít telepet a Balaton-felvidéken, a Veszprém és Tapolca között húzódó főút mentén elhelyezkedő Pula község határában fedezték fel az 1970-es években. Az északkelet-délnyugat tengelyű, egykori bazalttufa kráter helyén mintegy 0,445 km²-nyi kiterjedésű telepet sikerült feltárni, melynek ásványvagya kb. 12,1 millió tonnára tehető. Az alginítet 1985-ben talajjavító ásványi anyaggá minősítették, majd egy évvel később megkezdték a pulai bánya üzemeltetését. A telep jellegzetessége, hogy benne két, minőségében különböző anyag található: a lemezesen-levelesen rétegzett, szürke (helyenként barnásszürke) színű alginít magas agyagásvány-tartalommal rendelkezik, szervesanyag-tartalma ugyanakkor kisebb, mint az ún. tömeges alginíté. Ez utóbbi típus jellemzően zöld-sárgászöld színű, laza szerkezetű, könnyen porló és rétegzetlen, magas szervesanyag-tartalma a benne található többféle elhalt algakolóniából származik. A telepen a két típus váltakozva fordul elő, mintegy 2-3 méteres fedőréteg alatt, a leveles típust szemlélteti a 2.b.) ábra [1][3].



2.a.) ábra: Alginítbánya Pulán



2.b.) ábra: Pulai leveles alginít

Gérce

A nyugat-magyarországi Kemenesháton, Gérce község északi szélén fekszik a legnagyobb magyarországi bazalttufa gyűrű, melynek legnagyobb mélysége a 100 métert is eléri. A 2,1 km²-nyi területen 4-15 m laza pleisztocén homok, illetve kavics fedőréteg alatt 123 millió tonna alginít található, melyet döntően a leveles-lemezes típus alkot, míg a pulai telepen meghatározó tömeges típus nem fordul elő ezen a területen. A gércei telep a pulainál kedvezőtlenebb bányászati adottságokkal rendelkezik, mert a kitermelendő anyag jelentős része a talaj mélyebb rétegeiben, a nyugalmi vízszint alatt helyezkedik el, ami megnehezíti a kitermelést. A bánya 1984-ben nyitott meg egy közel 5 hektárnyi, részletesen feltérképezett területen, mellette pedig őrlő és feldolgozó üzem létesült. A gércei alginít elsősorban mezőgazdasági célokra, őrölt formában kerül forgalomba [1][3].

Egyházaskesző-Várkesző

Ugyancsak a Kemenesháton, a Rába mentén, Egyházaskesző és Várkesző községek között bentonit és alginit kettős réteg helyezkedik el. A mintegy $0,3 \text{ km}^2$ -nyi kiterjedésű területen lévő maar-típusú bazalttufa kráter legnagyobb mélysége 75 m: az alsó kb. 30 méteren az alginit terül el, fölötte közel 40 méteres vastagságban bazaltbentonit, melyet 1-2 m agyagosodott talaj, illetve kavicsos homokréteg fed. Egyházaskeszőtől délnyugati irányban, közel 64 km^2 -en is található egy alginit telep, amely adottságait tekintve igen hasonló a térségben található másik telephez, bár itt a 36 méteres átlagos vastagságú bentonit réteg alatt mindössze 4 méter mélyen húzódik alginit. A két telep adottságai igen hasonlóak a nyersanyag minőségét és a kitermelési körülményeket tekintve: az alginit viszonylag mély elhelyezkedése és a magas talajvízszint miatt a kitermelés nem gazdaságos, így jelenleg egyik telepen sem folyik bányászati tevékenység [1][3].

2.1.3 Az alginit közettani jellemzői

Bár nehéz egyértelműen kategorizálni, közettani szempontból az alginit finomszemű, üledékes kőzetnek tekinthető. Főként lemezes-leveles szerkezetű, mikrorétegzett, a párhuzamos és ritkán hullámos felületű lemezek mentén jól elválík. A kőzet színe a földrajzi elhelyezkedésből adódóan nem egységes, de többségében a szürke, a sárgás-zöld, szürkés-zöld, zöld színek jellemzik, de oxidatív környezet hatására barna, barnásvörös, fekete színben is előfordulhat. Elsődleges alkotói az agyagásványok (montmorillonit, illit), különböző szilikátásványok, karbonátok (főként dolomit, kalcit, aragonit), valamint nagy mennyiségben szerves anyagok. Ezek mellett jóval kisebb mennyiségben gipsz, káliföldpát, plagioklász, sziderit, goethit, magnezit, pirit ásványok is előfordulhatnak benne.

Az alginitban lévő szerves anyag teljes mértékben átalakult és finom diszperz állapotban található meg. Az algamaradványok, spórák, pollenek a legtöbb rétegben azonos mennyiségűek és minőségűek. Csekély mennyiségben alakos növénymaradványok, elhalt puhatestűek, halpikkelyek is felfedezhetőek a kőzetben. Ezek a szervezetek igen sok olajat és zsírt tartalmaztak (feltételezhetően kék és sárga algák, egysejtű növények és kovavázak állatok lehettek), és belőlük keletkezett a pala szerves anyagának túlnyomó része. A szervesanyag-tartalom széles határok között változik: általában 5-50 % közötti érték, de egyes esetekben elérheti a 80-90%-ot is. A mésztartalom CaCO_3 formájában átlagosan 33 %-ot tesz ki, de helyenként elérheti a 40%-ot is.

Az alginit rendkívül gazdag mikro- és makroelemekben, eddig összesen 64 elemet sikerült kimutatni belőle (ezek hármas rétegszilikátokban szervesen kötötten vannak jelen, míg humuszanyagokkal, huminsavakkal szerves vagy kelát kötésben). A kőzetből kimutatott jelentősebb mikroelemek a vas (Fe), mangán (Mn), réz (Cu), cink (Zn), króm (Cr), nikkel (Ni), kobalt (Co), titán (Ti) és a kadmium (Cd) [1][2].

2.1.4 Az alginit jelenlegi felhasználási módjai

Napjainkban az alginit felhasználása főként a mezőgazdaság területére korlátozódik. Szervesanyag-tartalma igen magas, még a magas humusztartalmú talajokhoz képest is közel háromszoros mennyiségben tartalmaz szerves összetevőket (1 t alginitben 170 kg humusz

található). Ezen kedvező tulajdonságából adódik, hogy a talajba kerülve megváltoztatja annak szerkezetét és vízháztartását, így például laza homoktalajok esetében kiváló talajjavítószernek bizonyul. Alkalmazásával jelentős terméstebblet érhető el, s akár a műtrágyázás is kiváltható (hatását 4-6 évig fejti ki). 1 kg alginít 1,0-1,3 liter vizet képes megkötni, s a növények számára fokozatosan átadni, magas makro- és mikroelem tartalmának köszönhetően pedig fejlődésüket is elősegíti. Komposzttal keverve már 15%-os arány mellett is nagyban növeli a komposzt ásványi anyag tartalmát, emellett elősegíti az érlelődést, és javítja a komposzt vízmegkötő képességét.

Faültetés során ún. starterként (indító tápanyagként) alkalmazva a cserjéknek biztosabb megeredést, gyorsabb növekedést biztosít, továbbá csökkenti a kipusztulás mértékét. Szőlőtelepítés során ugyancsak jól hasznosítható, s tapasztalatok szerint permetezőszerként alkalmazva a peronoszpóra fertőzés ellen is hatásos.

Nagyfokú adszorpciók képességeinek köszönhetően állattartó telepeken is érdemes használni, elsősorban az ammónia, valamint a bomló szerves anyagok révén felszabaduló egyéb gázok megkötésére, a környezet levegőjének tisztítására [4].

2.2 Az adszorpció

2.2.1 A kemisorpció és a fizisorpció jelensége

Az adszorpció jelensége során felületi felhalmozódás, megkötődés megy végbe valamely szilárd anyag határfelületi részecskéi és a vele érintkező gáz halmazállapotú anyag molekulái között. A szilárd anyag (adszorbens) azért képes a gázmolekulákkal kölcsönhatásba lépni, mert a határfelület rácselemeinek erőtere a felületre merőlegesen kiegyensúlyozatlan. A felületen felhalmozódó, többnyire gáz halmazállapotú komponenst adszorptívumnak nevezzük, amely az adszorbenssel együtt alkotja az adszorbeátumot. Az adszorpció exoterm folyamat, azaz a lejátszódás során energia szabadul fel, melyet adszorpciós hőnek nevezünk.

Az adszorpciós jelenségek során a felületi erők és az ezek következtében kialakuló kölcsönhatások igen különbözőek lehetnek. Mindezek alapján – ha nem is éles határvonalak mentén, de – két alapvető típus különböztethető meg: a fizikai és a kémiai adszorpció. A fizikai adszorpció esetében a gázfázis molekulái és az adszorbens felületi részecskéi között különböző van der Waals-kölcsönhatások (elektrosztatikus, dipólus-dipólus, diszperziós erők) révén megy végbe a megkötődés, s a folyamat dinamikus egyensúlyra vezet. Ezzel szemben a kemisorpció során kémiai kölcsönhatás (többnyire kovalens kötés) létesül az adszorbeálódó molekulák és a szilárd anyag felületi részecskéi között, így ebben az esetben dinamikus egyensúly nem alakul ki [5][7].

2.2.2 Adszorpció híg oldatokból

Az adszorpció egy bonyolultabb típusát képviseli a folyadékfázisból történő megkötődés, amely több, összetett határfelületi jelenség együtteseként alakul ki. Ebben az esetben ugyanis az alkalmazott oldatból az oldószer és az oldott anyagok egyaránt felhalmozódhatnak a szilárd adszorbens felületén, ami így teljes mértékben borított lesz. Ehhez hozzájárul az is, hogy a különböző felületi erőhatások révén megváltozik a komponensek aránya a határfelületi

fázisban a vele egyensúlyban lévő folyadék fázishoz képest. Mindez az adszorpciós körülmények bonyolultságát eredményezi.

A folyamat jóval egyszerűbb, ha az oldószer nem, vagy csak nagyon kis mértékben képes adszorbeálódni a felületen, mivel ekkor nem alakul ki kompetitív gátlás az oldott anyagok és a velük szemben lényegesen nagyobb mennyiségben jelenlévő oldószer molekulái között. Az említett jelenség tipikus formája a híg oldatokban bekövetkező adszorpció, amikor az adott oldószer nehezen kötődik meg az adszorbens felületén. Ilyen esetben a végbemenő folyamat meghatározó tényezői az egyensúlyi koncentráció, az adszorbeált mennyiség és a hőmérséklet. Állandó hőmérséklet mellett felvehetőek a jelenséget leíró adszorpciós izotermák.

Híg oldatok esetében végbemenő adszorpció során az egységnyi (1 g) adszorbensen adszorbeált anyagmennyiség az alábbi (1) egyenlettel számolható ki [5][6]:

1. egyenlet

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

ahol:

c₀: a vizsgálandó oldat kezdeti koncentrációja [μmol/l]

c: a vizsgálandó oldat meghatározott egyensúlyi koncentrációja [μmol/l]

V: a vizsgálandó oldat térfogata [l]

q: a fajlagos adszorbeált anyagmennyiség [μmol/g adszorbens]

m: az adszorbens tömege [g]

2.2.3 Adszorpciós izotermaegyenletek

Az adszorpciót leíró izotermaegyenletek meghatározására számos elmélet született. A matematikai modellek többsége tartalmaz bizonyos egyszerűsítést, ezért alkalmazásuknál figyelembe kell venni, hogy a modellnek megfelelő egyenletek gyakran csak a görbe egy-egy szakaszára érvényesek.

A Freundlich-izoterma

A Freundlich által megalkotott izotermaegyenletet az alábbi összefüggés írja le:

2. egyenlet

$$q = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

ahol:

q: a fajlagos adszorbeált mennyiség [μmol/g]

k, n: adott adszorbens párja jellemző, hőmérséklettől függő állandók

c: az egyensúlyi oldatkoncentráció [μmol/l]

Az egyenlet a telítési típusú izotermák középső, nem túl hirtelen áthajló szakaszát jellemzi [5].

A Langmuir-elmélet

Az adszorpciós izotermák matematikai leírását Langmuir alapozta meg, aki modelljének megalkotásakor az alábbi egyszerűsítésekből indult ki:

- az adszorbens centrumai azonos erősségűek, ebből adódóan az adszorpciós felület homogén;
- a kialakuló adszorpciós réteg monomolekuláris és lokalizált;
- az adszorpciós egyensúly dinamikus;
- egy aktív helyen csak egy adszorptívum kötődik meg, az adszorbeált rétegben a molekulák nem hatnak egymásra;
- az adszorpció hőfelszabadulással járó folyamat [7].

A fenti peremfeltételek alapján meghatározott izotermaegyenlet híg oldatból történő adszorpció esetén is jól alkalmazható:

3. egyenlet

$$q = \frac{q_T \cdot K \cdot c}{1 + K \cdot c}$$

ahol:

q: fajlagos adszorbeált mennyiség [$\mu\text{mol/g}$]

K: Langmuir-állandó [$\text{l}/\mu\text{mol}$]

q_T : monomolekulás adszorpciós kapacitás [$\mu\text{mol/g}$ adszorbens]

c: az oldat egyensúlyi koncentrációja [$\mu\text{mol/l}$]

A modell gyakorlati alkalmazását korlátozza, hogy a kompetícióra vonatkozó kikötés legtöbbször nem teljesül, ezért számolni kell az oldószer (többkomponensű elegy esetén más komponensek) adszorpciójával is [6][7].

Giles és munkatársai behatóbban foglalkoztak a híg oldatokra vonatkozó adszorpciós izotermák meghatározásával. Kutatásaik során arra a megállapításra jutottak, hogy az izotermák alakja az adszorpció mechanizmusát jellemzi, míg besorolásuk az adszorbenshez való kötődés affinitására utal. Az izotermák kezdeti szakasza alapján négy típust (S-, L-, H- és C- típust) különböztettek meg (3. ábra) [11]:

S-típus:

S-típus esetén erős a versengés az adszorptívum és az oldószer között, a kialakuló réteg pedig meglehetősen szabályos, mivel az adszorptívum csak kis felületen érintkezik az adszorbenssel.

L-típus („Langmuir”-típus):

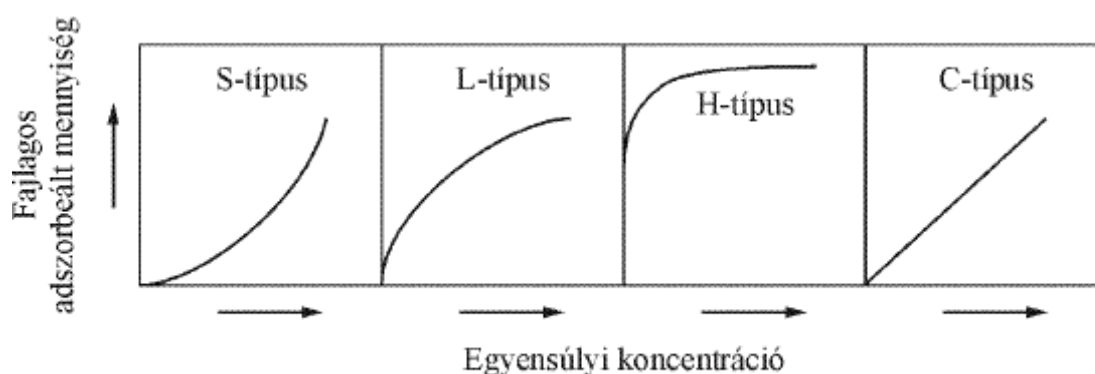
L-típus esetén nincs az S-típusra jellemző erős versengés az oldószer és az adszorptívum között. Ebből adódóan a kezdeti megkötődések könnyen lezajlanak, s ezt követően az adszorbens felülete fokozatosan telítődik.

H-típus („high affinity”):

A H-típus elsősorban az ioncserére képes anyagok jellemzője. Itt a kezdeti megkötődés nagy mennyiségben megy végbe, ezért az adszorptívum molekulái gyorsan fogynak az oldatból. A felület gyorsan telítődik, majd a görbe vízszintessé válik, és ebben a tartományban az adszorbeált mennyiség szinte állandónak tekinthető.

C-típus („constant partition”):

A C-típus esetén az adszorptívumnak az oldószer és a felület közötti megoszlása állandó, így minél több részecske adszorbeálódik, annál több kötőhely fog kialakulni.



3. ábra: Giles és munkatársai által meghatározott adszorpciós izoterma típusok [12]

Többlépcsős izotermaegyenletek

A Czinkota és munkatársai által megfogalmazott többlépcsős izotermaegyenlet vizes fázisban oldott hidrofíl és hidrofób molekularésszel rendelkező adszorptívumra vonatkozik. A molekulák elhelyezkedésére az jellemző, hogy az apoláris felületek a vizet kizárva egymáshoz kötődnek, mert ezzel a hidrofób részek és a vízmolekulák közti kölcsönhatások minimalizálhatóak. A hidrofób kölcsönhatás révén tehát az adszorptívum molekulák jobban kötődnek egymáshoz, s ezzel ún. asszociátumokat hoznak létre. Ha egy bizonyos kritikus határkoncentráció felett is képződnek még asszociátumok, illetve több, adszorpciós kapacitásában és affinitásában eltérő kötőhely létezik, akkor konszekutív egyensúlyi egyenletek és az adszorpciós kötőhelyekre vonatkozó mérlegegyenletek révén levezethető a adszorpciós egyenlet [10]. Ennek segítségével leírhatjuk különféle szerves molekulák többlépcsős izotermáit környezeti vagy egyéb kolloid rendszerekben:

4. egyenlet

$$q = \sum_{i=1}^s \left\{ \frac{q_{Ti} \cdot K_i \cdot (c - b_i + |c - b_i|)^{n_i}}{2n_i + K_i \cdot (c - b_i + |c - b_i|)^{n_i}} \right\}$$

ahol:

q: a fajlagos adszorbeált mennyiség [mol/g]

c: egyensúlyi koncentráció [μmol/L]

q_{Ti} : a kötőhelyek adszorpciós kapacitása [$\mu\text{mol/g}$]

K_i : az adott kötőhely adszorpciós aktivitását jellemző egyensúlyi állandók [$(1/\mu\text{mol})n_i$]

b_i : az i -edik lépcsőre jellemző kritikus adszorptívum koncentráció [$\mu\text{mol/l}$]

n_i : az i -edik lépcsőszakaszt jellemző átlagos asszociációfok

s : a lépcsők száma

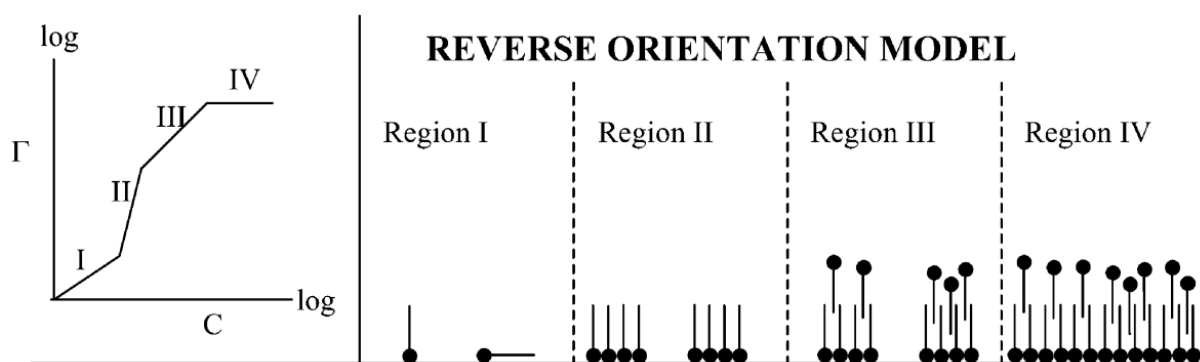
Elegendő koncentráció esetén létrejönnek a rendszerben a hidrofób asszociátumok, azaz $b > 0$, akkor a transzformált változó révén az asszociátumok koncentrációja automatikusan bekerül az egyenletbe. Ezzel szemben, ha a rendszerben nincs kritikus koncentrációhatár, akkor $b = 0$, tehát az egyenletben ezzel nem kell számolnunk. A többlépcsős modell nem tesz különbséget abban, hogy elsőként asszociátumok keletkeznek, és csak ezután adszorbeálódnak, vagy pedig az adszorbeálódott molekulák alakítanak ki asszociátumokat. A $b = 0$ és $n > 1$ teljesülése azonban a felület és az adszorptívum kölcsönhatása következtében kialakuló felületi komplexre utal, tehát ekkor csak a felületen alakulnak ki asszociátumok [10][12].

2.2.4 Tenzidek adszorpciója

Az általam elvégzett adszorpciós kísérletek során egy kationos és egy anionos tenzid alginiten való megkötődését vizsgáltam, ezért mindenképp említést kell tennem a tenzidek adszorpciós tulajdonságairól.

Az ionos felületaktív anyagok esetében az adszorpció lejátszódásában elsősorban az ionos (negatív vagy pozitív) töltés a meghatározó. Ha az ionos tenzid a vele ellentétes töltésű ionos felülettel találkozik, akkor az adszorbens irányába nagy affinitást mutat. Ebből adódóan az izoterma lefutása H- vagy L-típusú lesz. Összeillő ionpárok esetén az adszorpció kezdeti szakaszában ioncsere reakció megy végbe, ami alapján összefüggés állapítható meg a kationos tenzid és az adszorbens kationcserélő tulajdonsága között. Dolgozatomban – többek között ilyen esetet is – vizsgálom, azaz egy kationos tenzidnek természetes adszorbens negatív felületén való megkötődését.

Ionos tenzidek esetén az adszorpciós mechanizmus az ún. fordított orientációjú modellel írható le, ezt szemlélteti a 4. ábra:



4. ábra: Ionos tenzidek fordított orientációs adszorpciós modellje [13]

A modell lényegi változtatása abban rejlik, hogy az izotermát logaritmikus skálán ábrázolja. Erre azért van szükség, mert a H-típusú izoterma kezdeti szakaszának változásai normál skálán nem követhetőek, s így nehéz belőlük érdemi információt kinyerni. Ezzel szemben a logaritmizált skálán négy, jól elkülöníthető szakasz helyezkedik el, ami jelentősen megkönnyíti az egyes részek értelmezését. A logaritmizálást sokszor elegendő az egyensúlyi koncentrációt ábrázoló tengelyen megtenni.

Az I. szakaszban az adszorpciót döntően az elektrosztatikus kölcsönhatás határozza meg. A kevés jelenlévő molekula elszórtan helyezkedik el a felületen, így a köztük kialakuló kölcsönhatás is igen csekély mértékű. Ezzel szemben a II. szakaszban az egyre nagyobb számú tenzidmolekula orientációra kényszeríti a szomszédos helyeken megkötődött molekulákat, melynek köszönhetően meglehetősen egységes felület alakul ki, amely egyben a tenzid hatására töltésszemlegesítésen is átesik. Bár ebben a szakaszban már jelen vannak bizonyos kölcsönhatások az adszorbeált anyag molekulái között, a molekulák még elsősorban monomereként léteznek. A III. szakaszban a folyadékfázisban található nagy mennyiségű tenzidmolekula kölcsönhatásba lép az adszorbeálódott molekulákkal, amelynek köszönhetően adszorbeálódott micellák alakulnak ki a felületen. Ekkor az ellentétes orientáció következtében a felületen elkezd kialakulni a tenzidre jellemző töltés egyenletes eloszlása. Az utolsó szakaszban ez az ellentétes adszorbeált tenzidréteg is záródik, ami az izoterma telítődött részében egy ellentétes állású kettős tenzidréteget hoz létre [13].

3 Kísérleti rész

3.1 Duzzasztási és szivárgási vizsgálatok

Az alginit fizikai tulajdonságainak behatóbb megismerése végett a szilárd anyagon duzzasztási és szivárgási vizsgálatokat végeztem. A duzzasztás meghatározására megfelelő szűrőkapacitású edényeket alkalmaztam, amelyekbe a vizsgált alginitből analitikai mérlegen kimért mennyiségeket adagoltam. A duzzasztásra használt edényeket előzetesen szűrőpapírral kibéleltem, hogy az 1 mm-nél kisebb méretűre őrölt alginit szemcséi ne mosódjanak ki a vízzel való duzzasztás során. Az edények tömegét a szűrőpapírral együtt minden esetben lemértem és feljegyeztem. Az 1,000 g szilárd anyagot tartalmazó edényeket kristályosító poharakba helyeztem, majd ezekbe 8-8 ml desztillált vizet adagoltam. A mintákat így módon 24 óráig duzzasztottam, s a következő napon lemértem az alginitet tartalmazó edények tömegét. Mivel bizonyos mértékig maga a szűrőpapír is felvesz vizet, ezért 24 órán keresztül tiszta szűrőpapírokat is desztillált vízzel, majd a megnövekedett tömegüket feljegyeztem. A szivárgási tényező „sebesség” dimenziójú mennyiség $[l/t]$, amely egyaránt jellemzi a fluidumot és azt a közeget, amelyben a folyadék áramlik. Az áramlási közeget ilyen szempontból az anyagi minőség határozza meg, így a benne található szemcsék alakja és mérete, míg az áramló közeget elsősorban a fajsúly (a sűrűség és a nehézségi gyorsulás) és a viszkozitása.

Az alginit szivárgási tényezőjének megállapítására desztillált vizet vezettem keresztül alginittel töltött szűrőoszlopon, s az átnedvesedést követően számoltam a lecsöpögő cseppek számát. A vizsgálat során 10 cm hosszúságú, 2 cm átmérőjű szűrőbetétes üvegoszlopot

töltöttem meg alginittel oly módon, hogy a vizsgált anyag 5 cm magasságú legyen. A töltet alján méretre vágott szűrőpapírt helyeztem el, ennek tetejére kevéske vattát, majd újabb szűrőpapírt, megakadályozva ezzel az esetleges átfolyást. Az alginit töltet tetejére is szűrőpapírt tettem, ezzel együtt az oszlop teljes magassága 5,5 cm lett. A szilárd anyag tetejére 2,5 cm magasan desztillált vizet öntöttem, az üvegoszlop tetejére pedig vízzel töltött választótölcsért erősítettem, a későbbi adagolás végett. A felöntést követően az anyag lassan nedvesedni kezdett. A pontos időt a rátöltéskor is feljegyeztem, valamint akkor is, mikor a víz elérte az alginit oszlop alját. Az átnedvesedést követően megnyitottam az üvegoszlop alján elhelyezkedő csapot, s megszámláltam, hogy egy óra alatt hány csepp folyt ki az oszlop kivezető nyílásán. A csepegéssel párhuzamosan csökkent az alginitre töltött vízoszlop magassága, melynek pótlására a fenti választótölcsérből folyamatosan vizet adagoltam.

3.2 Szemcseméret eloszlás vizsgálata

3.2.1 A mérés elméleti háttere

Valamely szilárd anyag szemcseméret eloszlásának meghatározása lézerdiffrakciós úton történhet. A módszer azon az elven alapul, hogy a vizsgálandó mintát megfelelő koncentrációban, egy arra alkalmas közegben diszpergálva monokromatikus fény hatásának teszik ki. A lézersugáron áthaladó minta részecskéi többféle szögben szórják a fényt, melyet egy többelemű detektor érzékel. Az így kapott numerikus értékeket a rendszer regisztrálja, majd megfelelő optikai modell és matematikai transzformálás alkalmazásával diffrakciós képet hoz létre. Ez a kép a teljes térfogat részeit diszkrét számú méretosztályba sorolva térfogati részecskeméret-eloszlást eredményez.

A készülék alapvetően egy lézerefény-forrásból, fényfeldolgozó optikából, egy mintamérő cellából, egy Fourier- lencséből és egy többelemes detektorból épül fel (ez utóbbi szolgáltatja a diffrakciós képet). A berendezésben ezeken kívül szükség van egy adatfeldolgozó egységre is, ami a diffrakciós adatok átalakítása révén megadja a térfogati részecske eloszlást.

A részecskék alapvetően kétféleképpen léphetnek a lézersugár útjába. Hagyományos esetben a gyűjtőlencse előtt érik őket a párhuzamos sugárnyalábok, a lencse munkatávolságán belül. Az ún. fordított Fourier-optika esetében a részecskék a lencse mögött kerülnek a fénysugár útjába, azaz konvergens nyalábba jutnak. A hagyományos felépítéssel szemben ennek az az előnye, hogy a mintának csak igen kicsi úthosszt enged meg, ugyanakkor szélesebb körű szórást tesz lehetővé, így akár szubmikron méretű részecskék is detektálhatóak vele.

Az elsődleges szemcsék méreteloszlásának kimutatásához az aggregátumokat tartalmazó mintát megfelelő közegben diszpergálni kell. Az ehhez használt folyadékoknak, felületaktív anyagoknak bizonyos feltételeknek eleget kell tenniük, így például:

- ne befolyásolja a vizsgált minta részecskeméretét (pl. oldódással, az oldékonyság növelésével);
- az alkalmazott lézer hullámhosszának átlátszónak, valamint szennyezéstől és buborékoktól mentesnek kell lennie;
- a vizsgált anyagéhoz képest eltérő törésmutatóval kel rendelkeznie;
- megfelelő viszkozitású legyen a keringtetés és keverés megkönnyítése érdekében.

Ahhoz, hogy a detektoron elfogadható jel/zaj viszonyt kapjunk, a diszperzióban lévő részecskék koncentrációjának meg kell haladnia egy bizonyos minimális értéket, ugyanakkor egy maximális érték alatt kell maradni, hogy elkerüljük a többszörös szóródást. Az alkalmazott koncentrációtartományt a részecskék optikai tulajdonságain túl befolyásolja az adott berendezés detektorelemeinek érzékenysége, lézernyaláb szélessége, a mérési zónában az úthossz stb. Mindezek figyelembevételével érdemes több mérést is végezni a megfelelő koncentrációtartomány beállítása végett [8][9].

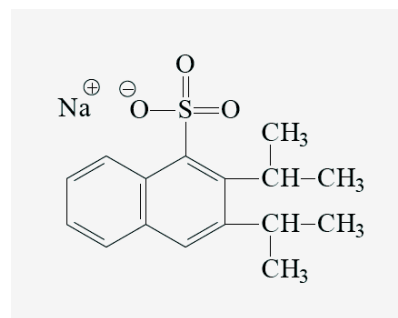
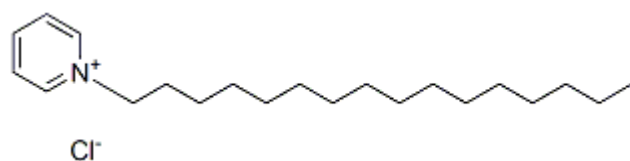
3.2.2 A mérés gyakorlati kivitelezése

Az alginít szemcseméret eloszlásának megállapítására Malvern Mastersizer 2000 típusú lézerdiffrakciós készüléket használtam. A vizsgált őrlt alginít minta az <1 mm mérettartományba esett. A kivitelezéshez mérésenként 100 ml diszpergáló közegre volt szükség, amelyen először elvégeztem az un. háttérmérést, majd hozzáadtam ~ 0,1 g alginit. Diszpergáló közegként elsőként desztillált vizet, majd különböző koncentrációjú CPC, valamint nemionos tenzid oldatokat használtam. Ezekben a közetminta hidrofób tulajdonságaiból adódóan nehezen keveredett. A bevitel elősegítése érdekében a mérésnél használatos 1500 fordulat/perc sebességet 2000-2500 fordulat/perc értékre emeltem. Az elkeveredést követően a fordulatszámot az eredeti szintre csökkentettem, majd néhány percet vártam a mérés megkezdéséig, hogy az esetlegesen bekevert buborékok eltávozzanak a rendszerből. Ha a folyékony közeg megfelelő koncentrációban tartalmazta a bevitt mintát, a berendezés megkezdte a mérést. Alacsony koncentráció esetén a mintához szilárd anyagot adagoltam, míg túl magas koncentrációnál a mintát hígítanom kellett. A különböző koncentrációknál három párhuzamos vizsgálatot végeztem, továbbá a berendezés mérési paramétereit úgy állítottam be, hogy minden minta esetében 5 s elteltével a mérés megismétlődjön.

3.3 Adszorpciók kísérletek

3.3.1 A vizsgált adszorptívumok jellemzése

Az alginittel végzett adszorpciók kísérletek során két különböző ionos tenzid izotermáját kívántam meghatározni. A kationos cetil-piridínium-klorid (továbbiakban: CPC) a Sigma Aldrich Kft. terméke, amelyet főként a gyógyszeriparban használnak fertőtlenítő, illetve gombaölő tulajdonságai miatt. Az anionos nátrium-diizopropil-naftil-szulfonát (továbbiakban: Supragil WP) a RHODIA Geronazzo cégtől származik, melyet a növényvédelem területén elsősorban formázószerként alkalmaznak. Az említett molekulák szerkezeti képletét az 5.a.) és 5.b.) ábra szemlélteti, míg jellemző tulajdonságaik az 1. táblázatban olvashatók.



5. ábra: a.) Cetil-piridínium-klorid (CPC); b.) Nátrium-diizopropil-naftil-szulfonát (Supragil WP)

	CPC	Supragil WP
Molekulatömeg [g/mol]	358,01	314,37
Megjelenés	finom por	finom por
Sűrűség [kg/dm ³]	0,37	0,4
Oldhatóság	vízben nagyon jól oldódik, 50 g/l (20 °C-on)	vízben oldódik, szerves oldószerekben oldhatatlan
Toxikológia, orális LD ₅₀ [mg/kg]	200	1900
Alkalmazás	detergens (kationos), baktérium- és gombaölő	formázószer (anionos)

1. táblázat: Az alkalmazott felületaktív anyagok jellemző adatai [12]

3.3.2 A mérés kivitelezése

Az alginít adszorpciós izotermáinak meghatározásához mérésenként 10 db különböző koncentrációjú CPC, valamint Supragil oldattal kezeltem az adszorbens mintákat. Minden egyes koncentrációnál három párhuzamos mérést végeztem, hogy ezáltal az esetleges mérési pontatlanságból adódó hibákat minimalizálni lehessen. Az első mérés egyfajta tájékozódó mérés volt, amely során azt a koncentrációtartományt igyekeztem meghatározni, melyen az alginít adszorpciós tulajdonságai érdemben vizsgálhatóak. A tartomány kijelölésénél felhasználtam azokat a Tanszéken rendelkezésre álló adatokat, amelyek abból a korábbi méréssorozatból származnak, ahol az említett tenzidek más talajalkotó adszorbenseken (pl. kaolinit, bentonit) való megkötődését vizsgálták [12].

A kísérlet előkészítő lépéseként analitikai mérlegen közelítőleg 5,000 g mennyiségű alginitet mértem légmentesen zárható Erlenmeyer-lombikokba. Az analitikai pontosság érdekében a bemért mennyiséget minden minta esetében feljegyeztem. A kimért adszorbensekre 5-5 ml desztillált vizet töltöttem, majd a lombikokat lezárva a mintákat 24 óráig duzzadni hagytam.

A következő nap a duzzasztott mintákra – a sorszámoknak megfelelően – 45 ml, különböző koncentrációjú tenzid oldatot mértem, majd a kezelt mintákat rázó gépen 60 percig

kevertettem kb. 150 perc⁻¹ fordulat mellett. Az adszorpció egyensúly beállása érdekében a mintákat újabb 24 óráig állni hagytam.

A kísérlet harmadik napján a mintákat 30 percig centrifugáltam 3000 fordulat/perc sebességgel, melynek köszönhetően a minták szilárd és folyadék fázisai elkülönültek egymástól. A folyadék fázisból az esetlegesen benne maradt szilárd szemcséket üvegtölcsérbe helyezett szűrőpapír segítségével távolítottam el. Az átszűrés során a folyadék első 10 ml-ét kiöntöttem, hogy a mennyiségi meghatározást ne befolyásolhassa a szűrőpapírról esetlegesen kioldódó szennyeződések jelenléte. Az így nyert szűrletet kisméretű, lezárható lombikokban fogtam fel, majd spektrofotométer segítségével elvégeztem a minták analitikai vizsgálatát.

3.4 UV-VIS spektroszkópia

3.4.1 A mérés elméleti háttere

A spektrofotometria, mint analitikai módszer azon az elven alapul, hogy a különféle anyagok molekulái a felületükre érkező fény egy jelentős részét elnyelik (abszorbeálják). Az abszorpciós spektrum a fényelnyelés mértékének hullámhossz szerinti megoszlását jelenti, mely elsősorban az anyag minőségére (molekulaszerkezetére) vonatkozóan ad információt. Ezzel szemben bármely hullámhosszú fény abszorpciójának mértéke az adott anyag mennyiségét jellemzi. Környezeti minták analízise során főként az ultraibolya (UV, 200-400 nm) és a látható fény (VIS, 400-800 nm) tartományában tapasztalható fényelnyelésen alapuló analitikai eljárások használatosak, míg az infravörös (IR, 800 nm-nél nagyobb) tartományban a molekulaszerkezet meghatározása az elsődleges. Az UV-VIS spektrofotometriával vizsgált vegyület molekulái az ultraibolya vagy látható fény meghatározott hullámhosszú komponenseit elnyelik, az abszorpció mértéke pedig arányos lesz az adott vegyület, illetve az abban lévő meghatározandó komponens koncentrációjával. Ezt az arányosságot a Lambert-Beer törvény írja le [8][9]:

5. egyenlet

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

ahol:

I_0 : a beeső fénysugár intenzitása

I : a kilépő fénysugár intenzitása

ε : a vizsgált komponens abszorpciós együtthatója

c : a vizsgált komponens koncentrációja

l : az abszorbeáló közeg átlagos vastagsága (abszorpciós úthossz)

A fényelnyelés jellemzésére szolgál továbbá a transzmittancia (T), amely azt fejezi ki, hogy a beeső elektromágneses sugárzásból mennyi halad át a mintán.

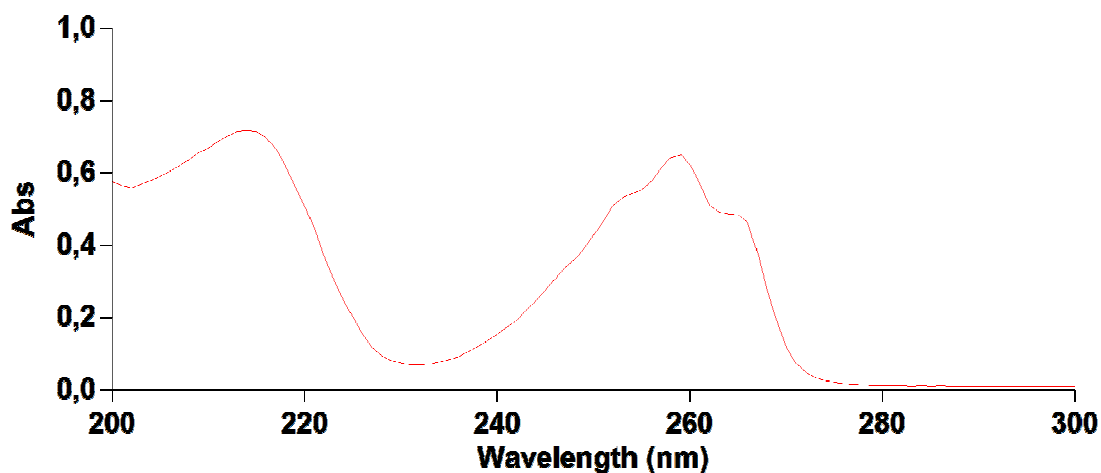
3.4.2 A módszer gyakorlati alkalmazása

A spektrofotométerrel történő mérés elvégzéséhez szükséges a vizsgálni kívánt anyag abszorpciós tulajdonságainak, így elsősorban a fényelnyelési tartományának ismerete. Különösen fontos ez, ha több komponensből álló keverék összetételének meghatározása a cél. A mérést több okból is célszerű az abszorpciós spektrum maximumához tartozó hullámhosszon elvégezni. Egyrészt azért, mert az abszorbancia itt lesz a legnagyobb, másrészt pedig a berendezés esetleges hibája esetén a hullámhossz skálája eltolódhat, így a pontatlan beállításoktól függetlenül is ekkor követjük el a legkisebb mérési hibát. Ha az elnyelési spektrum meredeken felfelé ívelő (vagy éppen zuhanó) ágánál végeznénk el a mérést, akkor már egy kis hullámhossz eltolódás is nagy eltérést mutatna az abszorbanciában. Amennyiben az adott anyagra jellemző abszorbanciánál nagyobbat tapasztalunk egy-egy minta esetében, akkor érdemes hígítással csökkenteni annak koncentrációját, ezáltal elérhető a kívánt mérési tartomány.

A spektrofotometriának a szerves és szervetlen kémiai gyakorlatban egyaránt nagy jelentősége van, gyakorlatilag minden olyan anyag vizsgálható ezzel a módszerrel, amely az UV tartományban fényt képes elnyelni. A módszer alkalmazásával nagy pontossággal és érzékenységgel (kimutatási határa: 10^{-4} - 10^{-6} mol/dm³), gyorsan és meglehetősen kis anyagigény mellett végezhető el a különféle analitikai vizsgálatok. További előnye, hogy legtöbbször akkor is alkalmazható, amikor egy adott anyag egy-egy spektrális területen nem mutat szelektív abszorpciót, de ez sok esetben a megfelelő kémiai beavatkozás révén (oxidáció, redukció, komplexképzés stb.) kiküszöbölhető. Ugyanakkor hátránynak tekinthető, hogy megközelítőleg ismernünk kell a meghatározni kívánt anyag komponenseit, ezért a módszer megbízhatóságát érdemes más analitikai eljárásokkal is ellenőrizni. A spektrofotometria használata sorozatmérések esetében viszont kimondottan előnyösnek mondható [8][9].

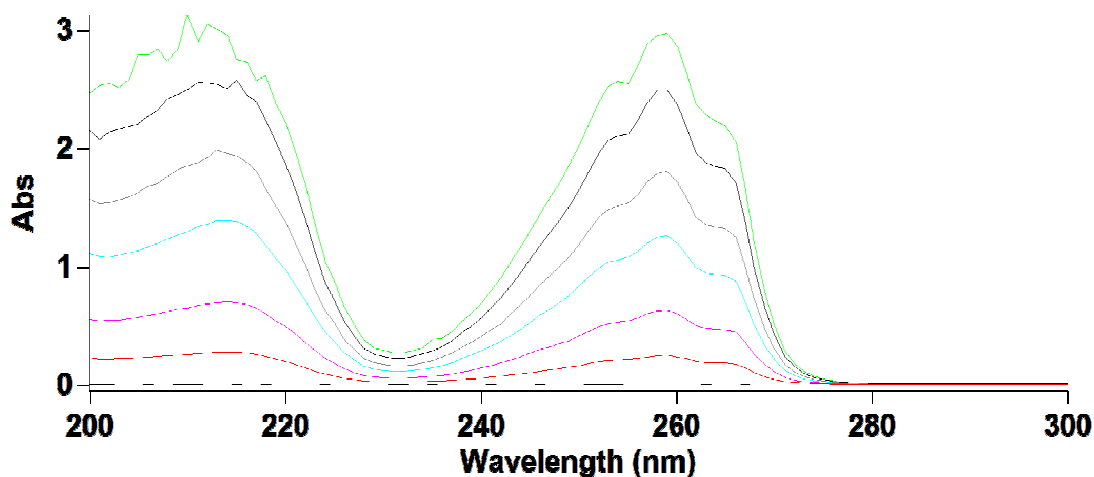
3.4.3 CPC analízis

A CPC-molekulában lévő nitrogéntartalmú aromás gyűrű elnyeli az ultraibolya sugárzást, így a tenzid mennyiségi meghatározásához nagyműszeres analitikai módszerként a spektrofotometria alkalmazható. A méréseket a Pannon Egyetem Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszékén rendelkezésre álló Varian Cary 50 UV-VIS spektrofotométerrel végeztem. A CPC spektrumán (6. ábra) két jelentősebb csúcs található: 214 nm-en feltehetően a C-N kötés, míg 259 nm-en az aromás gyűrű okozza a csúcs megjelenését. A tenzid koncentráció megállapításához ez utóbbi pontot választottam.



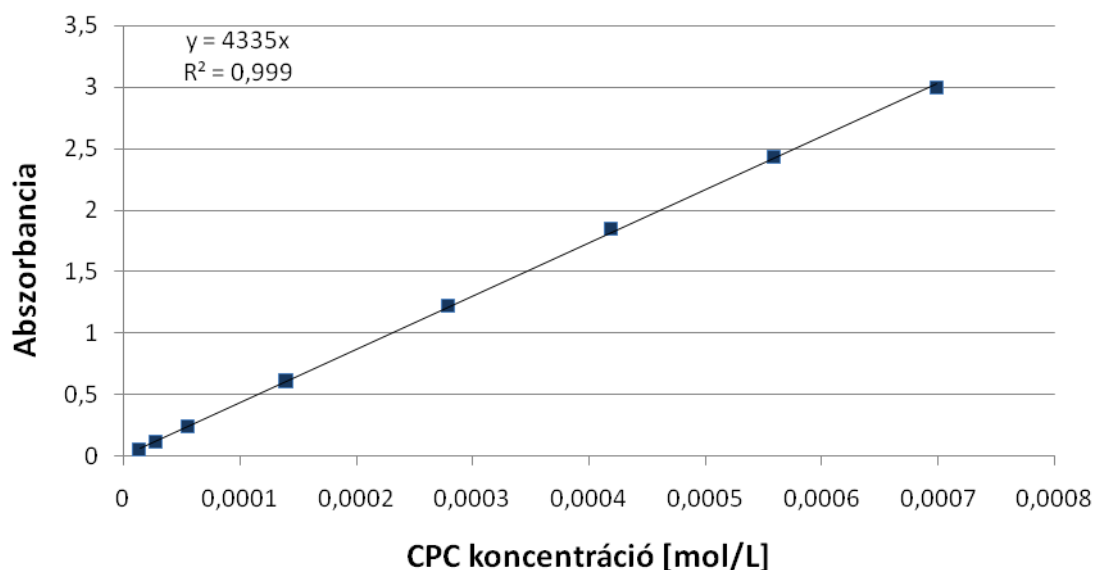
6. ábra: 50 mg/l koncentrációjú CPC oldat spektruma

Az analízis elvégzéséhez meg kellett határozni azt a koncentrációtartományt (Lambert-Beer tartományt), ahol az alkalmazott tenzid és az abszorbancia között lineáris az összefüggés. A kalibrációhoz 5 és 250 mg/l közötti koncentrációjú CPC oldatokat használtam, az ezen mérés során kapott spektrumokat szemlélteti az 7. ábra.



7. ábra: A kalibrációhoz használt CPC oldatok (5-250 mg/l) spektrumai

A Lambert-Beer tartomány meghatározását követően a kapott abszorbancia értékeket az alkalmazott koncentrációk függvényében ábrázoltam, s az így kapott pontokra kalibráló görbét illesztettem (8. ábra).

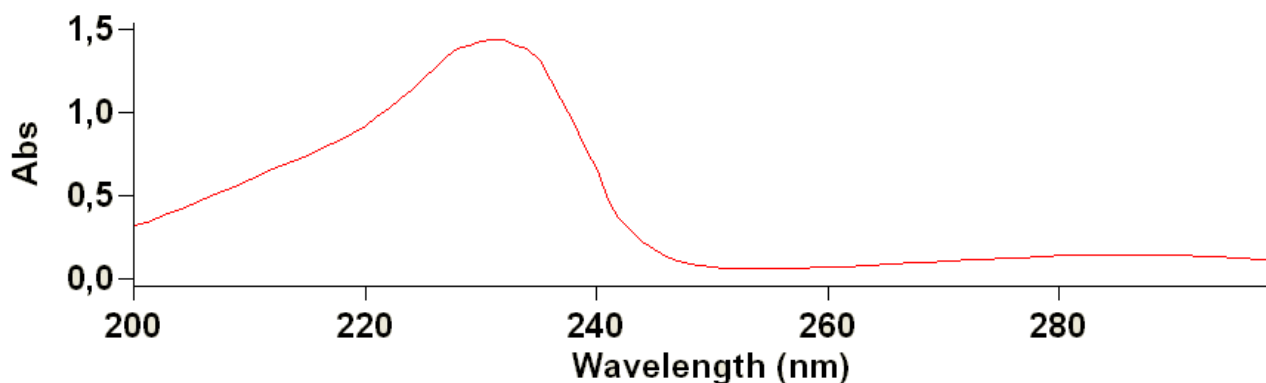


8. ábra: A meghatározott Lambert-Beer tartomány alapján készített analitikai mérőgörbe

A mérések alapján megállapíthatjuk, hogy lineáris összefüggés tapasztalható a CPC koncentrációja és a spektrumon látható abszorbania között: a kérdéses koncentrációtartomány 2-250 mg/l ($2,89 \cdot 10^{-5}$ – $6,98 \cdot 10^{-4}$ M) jelentkezik. Az adszorpciót követően kialakuló egyensúlyi koncentráció alkalmanként jelentősebb nagyobb, mint ami az analízis elvégzéséhez szükséges, ezért ilyen esetekben a mintát hígítani kell. Az alkalmazott magasabb koncentrációknál több esetben 100-szoros hígításra volt szükség, hogy ezáltal a már magasnak számító 3-as abszorbania érték alatt tudjak maradni. Bár ez még mindig jelentősen nagyobb, mint az UV-VIS mérések gyakorlatában szokásos 0,1-0,9 tartomány, de a magasabb értékek egészen addig alkalmazhatóak, amíg a linearitás megmarad, illetve amíg nem tapasztalható jelentősebb változás a minta spektrumában. A koncentráció-meghatározás során alkalmazott hígításoknál mérőlombikot és mikropipettát, valamint egész mennyiségeket alkalmaztam, hogy ezáltal is csökkentsem a hígításkor bevezethető hiba nagyságát. Az adszorbenseket minden esetben ún. vak oldattal is kezeltem, melynek segítségével a kioldódás nagyságát, s így a spektrumon megjelenő háttérrel is vizsgálni tudtam.

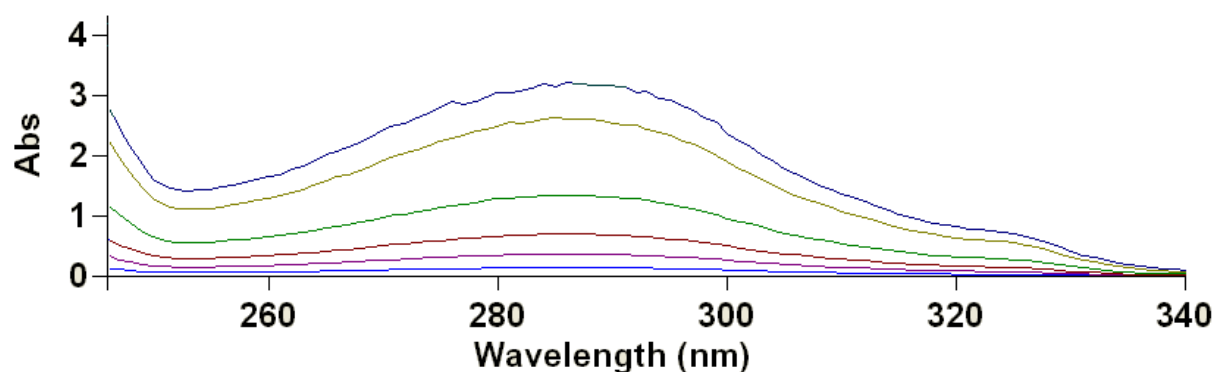
3.4.4 Supragil analízis

A Supragillel végzett analízis során ugyancsak spektrofotometriás módszert alkalmaztam az egyensúlyi koncentráció megállapítására. Az oldat spektrumán két elnyelési csúcs jelentkezik, az első 231 nm-en, a másik pedig 286 nm-en. Az előbbi hullámhossz az anionos molekula naftil-csoportjának jelenlétéből adódik, míg az utóbbi, 286 nm-es elnyelést a szulfonát-csoport okozza. A 10 mg/l-es koncentrációjú kalibráló oldathoz felvett spektrumot a 9. ábra szemlélteti.

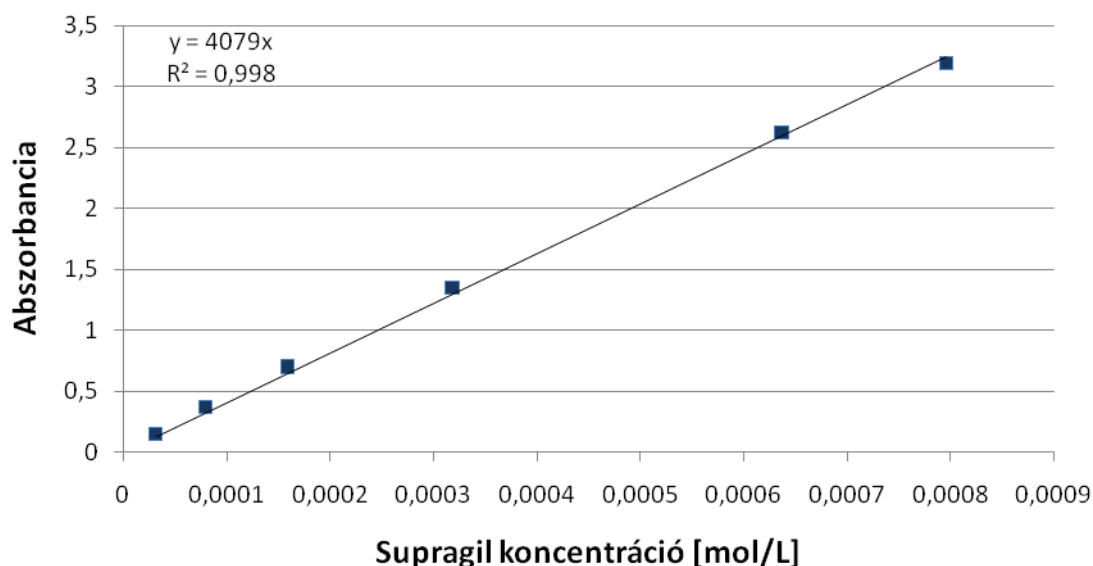


9. ábra: 10 mg/l koncentrációjú Supragil oldat spektruma

A Supragil vizsgálatához a nagyobb hullámhosszhoz ($\lambda=286$ nm) tartozó pontot választottam, amely immár bevált gyakorlat tanszéki munkáink során. Bár a 231 nm-hez tartozik az abszorbanca maximuma, de itt a humuszanyagok elnyelése is jelentős, ezért zavarják a mérést. 10 és 250 mg/l-es ($3,18 \cdot 10^{-5}$ – $7,98 \cdot 10^{-4}$ M) tartományon jelentkezik az abszorbanca – koncentráció függvény lineáris szakasza, ezt mutatja be a 10. és 11. ábra.



10. ábra: A kalibrációhoz használt Supragil oldatok (10-250 mg/l) spektrumai



11. ábra: Supragil analitikai mérőgörbéje

A CPC-hez hasonlóan a Supragilnál is előfordult, hogy a lineáris szakasz koncentrációjánál nagyobb töménységű oldatra volt szükség az izoterma meghatározásához. Ilyen esetekben a vizsgált minták megfelelő mértékű hígításával értem el a kívánt töménységet.

4 Eredmények bemutatása

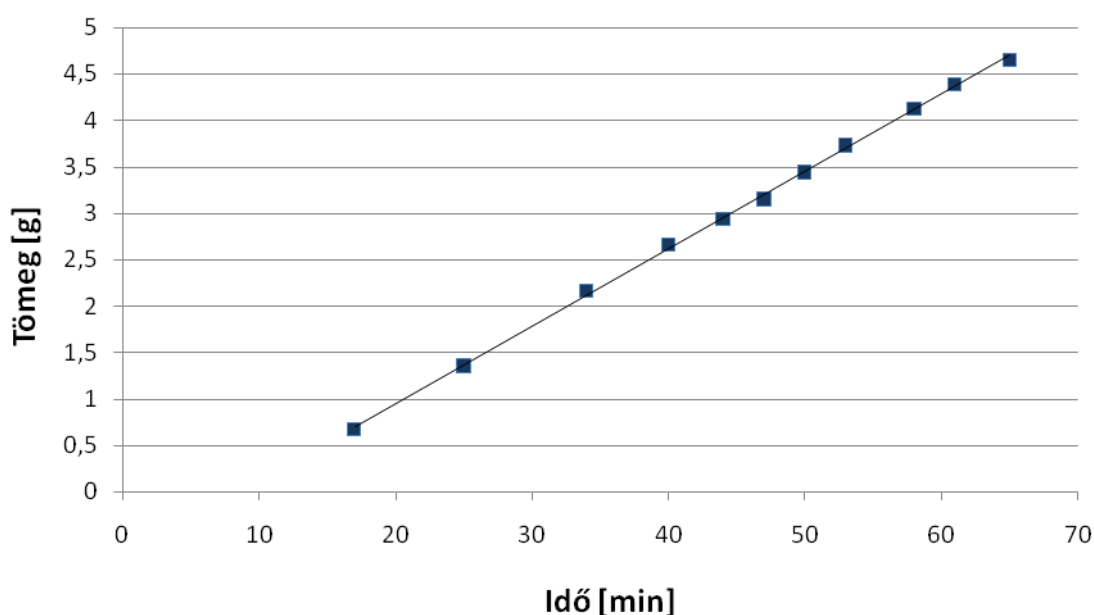
4.1 Duzzasztási és szivárgási vizsgálatok

A duzzasztási vizsgálatot több, párhuzamos minta esetében elvégeztem, hogy ezzel is csökkentsem a mérési eljárásból adódó pontatlanságokat. A 24 órás duzzasztást követően kapott tömegértékekből – levonva a tartóedény és a szűrőpapír tömegét – meg tudtam határozni az alginit által felvett víz mennyiségét. Ugyanakkor ezt még korrigálnom kellett a szűrőpapír vízfelvételével, amely az általam használt papír esetében 2,4070 g deszt. víz/ g értéknek adódott. Az eredmények alapján megállapítható, hogy 1 g alginit ~1,5 g vizet vesz fel, amely értéket az adszorpciós vizsgálat során alkalmazott duzzasztásnál is érdemes figyelembe venni.

Az alginit szivárgási jellemzőinek meghatározására több párhuzamos mérést végeztem, továbbá az összehasonlíthatóság kedvéért vizsgáltam alginit-kvarc keverék, illetve tisztán kvarc nedvesedési jellemzőit. Az alginit és a kvarc sűrűsége eltérő anyagi minőségükből adódóan jelentősen különbözik, hiszen a kvarc sűrűsége 2,6-2,7 g/cm³, míg az általam vizsgált pulai alginit minta sűrűsége 2,0045 g/cm³. Ebből adódóan az oszlop feltöltésénél mindig a magasságot (5 cm magas szilárd anyag) vettem figyelembe, azaz nem tömegarány, hanem térfogatarány szempontjából végeztem el az összehasonlítást. Ennek ellenére a bemért anyagok tömegét minden esetben pontosan feljegyeztem, hogy később a kapott értékek tömegre átszámolhatóak legyenek.

A tisztán alginittel töltött oszlop esetén hosszú ideig tartott az átnedvesedés, közel 2,5 órát vett igénybe. A teljes átnedvesedést követően megnyitottam a csapot, de újabb 30 perc telt el, amíg az első vízcsepp megjelent a kivezető nyíláson. A következő 1 órában 70 lecsöpögő vízcseppet számoltam meg.

A tisztán kvarccal töltött oszlopnál viszonylag gyors átnedvesedést tapasztaltam: mintegy 30 perc telt el a rátöltéstől számítva, s az első csepp szinte azonnal meg is jelent a csap megnyitását követően. A kvarc szerkezetéből adódóan könnyen átengedte a rátöltött desztillált vizet, másodpercenként 1 cseppet számoltam, ami percenként 60, óránként pedig 3600 cseppet jelent. A kvarc ezen kedvező szivárgási tulajdonságaiból adódik, hogy további felhasználás során érdemes a nehezen áteresztő alginittel keverni. Vizsgálataim során 1:1 térfogatarányú keverést alkalmaztam, ami a már említett sűrűségkülönbségből adódóan azt jelentette, hogy a kvarcból az alginithoz képest több mint kétszeres mennyiséget kellett bemérnem. A kvarccal való keverés eredményesnek bizonyult, mert ebben az esetben az átnedvesedés már csak 1 órát vett igénybe, s 15 perc elteltével indult meg az első csepp. Egy óra elteltével 130 csepp távozott az oszlopból, ami közel kétszerese a tisztán alginitet tartalmazó oszlopnál tapasztalt értéknek. Az alginit-kvarc oszlopon átszivárgott víz mennyiségét a 12. ábra szemlélteti.



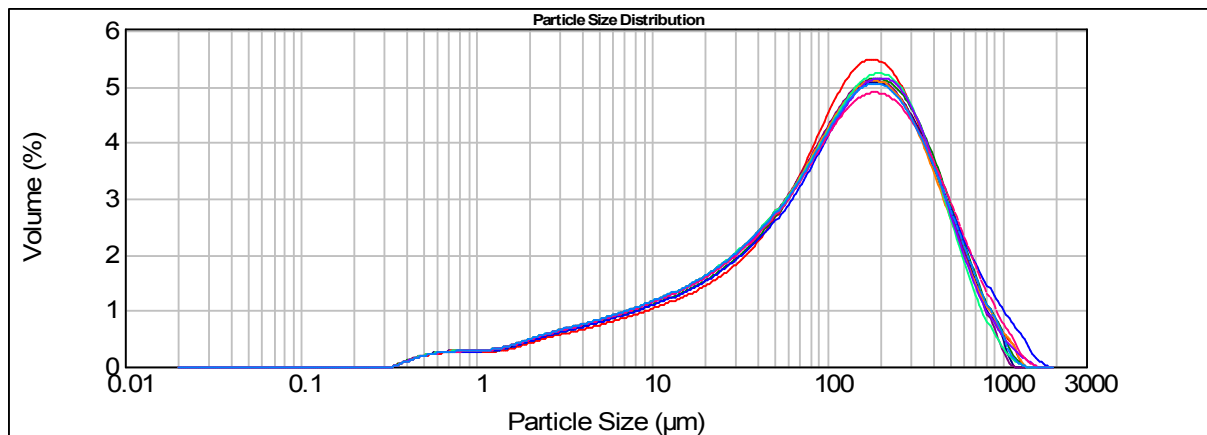
12. ábra: Desztillált víz alginit-kvarc oszlopon történő szivárgása az idő függvényében

A vizsgálatot a későbbiekben érdemes más alginit-kvarc arányok mellett is elvégezni, illetve nemcsak desztillált víz, hanem például az adszorpciós mérések során alkalmazott kationos tenzid jelenlétében is végrehajtani.

4.2 Alginit szemcseméret-eloszlásának vizsgálata

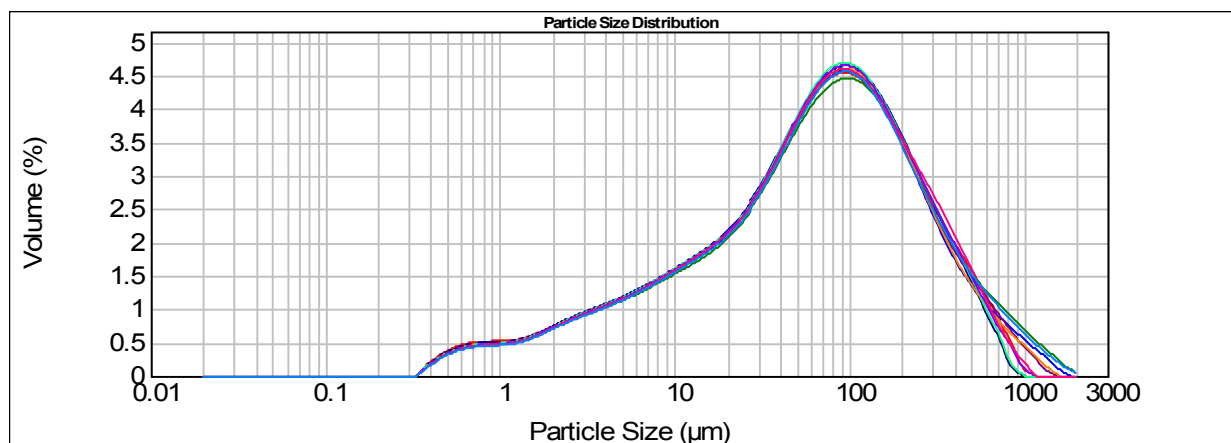
A 3.2. fejezetben említett módon az alginiten szemcseméret analízist végeztem. A próbamérések során diszpergáló közegként desztillált vizet használtam, s az ekkor szerzett tapasztalatok alapján ~ 100 ml folyadékhoz ~ 0,1 g alginit szükséges a megfelelő

koncentrációtartomány eléréséhez. A mérési adatokból megállapítható, hogy az általam vizsgált közet szemcséinek mérete meglehetősen széles tartományban változik: kis százalékban ugyan, de egyaránt előfordulnak benne 1 μm -nél kisebb, valamint 1000 μm -nél nagyobb részecskék. Az eredményeket 13. ábrán tüntettem fel, ahol a széles mérettartomány szemléltetése céljából az x tengelyt logaritmizálva vettem fel.



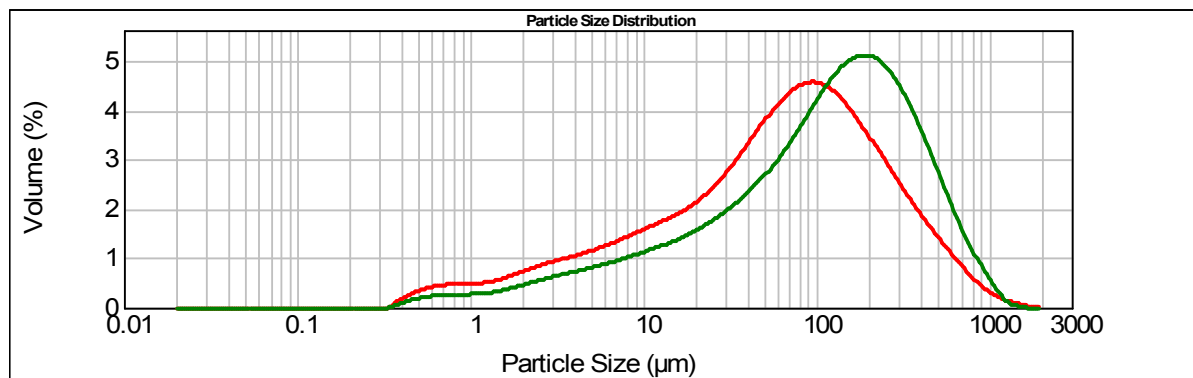
13. ábra: Alginít szemcseméret-eloszlása desztillált vizes közegben

A diagramon az is jól látszik, hogy a különböző méretű szemcsék viszonylag egyenletesen oszlanak el a mintában, s hogy 5 %-nál nagyobb arányt egyik méret sem képvisel. A legnagyobb arányban (1-5% közötti eloszlás) a 10-800 μm -es tartományba eső szemcsék vannak jelen, ennél kisebb vagy nagyobb részecskék csak kis mennyiségben fordulnak elő. Desztillált vizes közegben a mérést ultrahang rákapcsolásával is elvégeztem, ennek hatását mutatja a 14. ábra.



14. ábra: Alginít szemcseméret-eloszlása desztillált vizes közegben ultrahang alkalmazása mellett

A diagram alapján elmondható, hogy 1 perc ultrahangos kezelés hatására kis mértékben csökken a részecskék mérete, s ezáltal növekszik a 10 μm alatti részecskék aránya. Az előző mérésnél tapasztalt 10-800 μm -es tartomány helyett ~ 4-600 μm -es tartományba esnek a legnagyobb arányban jelenlévő szemcsék, valamint a legnagyobb hányadot képviselők is csak 4,5%-ot tesznek ki (a korábbi 5 % helyett) a teljes mennyiséghez képest. A két mérési sorozat eredményeit a 15. ábrán hasonlítom össze.



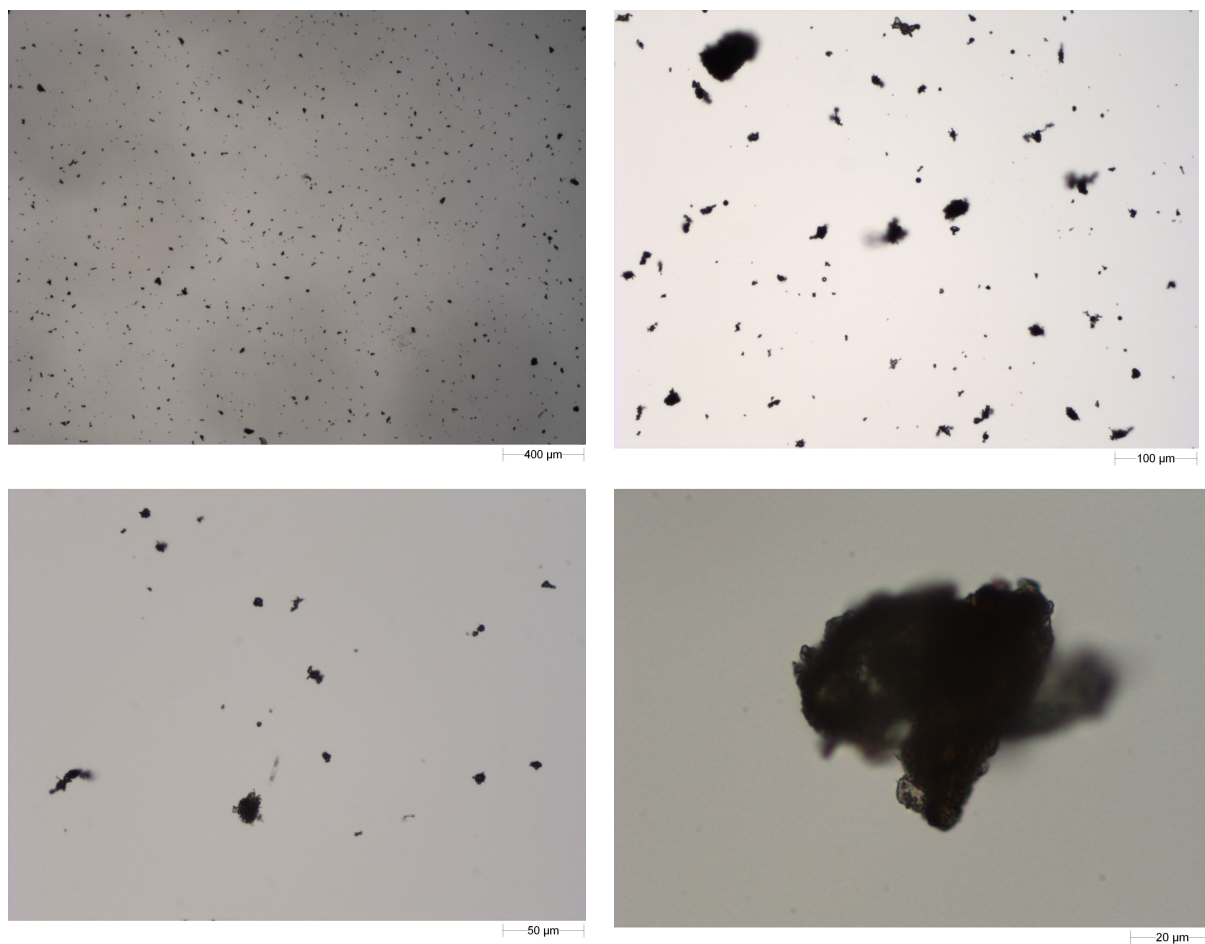
15. ábra: Szemcseméret eloszlás ultrahang alkalmazása mellett (piros színű görbe) és ultrahang nélkül (zöld színű görbe)

Bár az ábrán igen szemléletesnek tűnhet a részecskék méretében bekövetkező változás, azt is meg kell jegyeznünk, hogy ez számszakilag csekély változást jelent. Az ultrahang roncsoló hatását ugyanakkor érdemes vizsgálni 1 percnél hosszabb periódusok esetén is.

Diszpergáló közegként desztillált vízen kívül különböző koncentrációjú nemionos tenzid- és CPC oldatot is alkalmaztam, viszonylag széles koncentrációtartományban. Kisebb koncentrációk esetében (10 mg/l, 100 mg/l) nem tapasztaltam jelentősebb változást a szemcsék méretének megoszlásában. Feltételezhetően ilyen kis tenzidtartalom mellett még nem következik be a felületaktív anyagokra jellemző aggregátumképzés, ami a nagyobb részecskék növekvő arányában mutatkozott volna meg. Nagy tenzidkoncentráció esetén (>1000 mg/l) mérési hiba lépett fel, mivel a felületaktív anyag a kevertetés hatására erősen felhabzott, s buborékok kerültek a rendszerbe. Alacsonyabb fordulatszám mellett sem tudtam a habzást teljesen kiküszöbölni, ugyanakkor az enyhébb keverés miatt az alginitszemcséket sem sikerült az oldatba megfelelően bevinni. A vizsgálatokat érdemes folytatni 100-1000 mg/ml tenzidkoncentráció mellett, míg nagyobb koncentrációknál a habzást akadályozó megoldás alkalmazása szükséges.

4.3 Morfológiai jellemzők tanulmányozása

A kísérletek során alkalmazott pulai alginitet morfológiai vizsgálatnak is alávetettük: a Malvern cég által gyártott Morphologi G3 nevű berendezéssel a közet szemcseméret eloszlását és szemcséinek alakját szerettük volna tanulmányozni. A nagyfelbontású mikroszkóppal készültek a 16. ábrán látható felvételek, amelyeken az alginit szemcséit 400, 100, 50 és 20 μm-es tartományban szemlélhetjük.



16. ábra: Alginit minta morfológiai jellemzői 400, 100, 50 és 20 μm -es tartományban

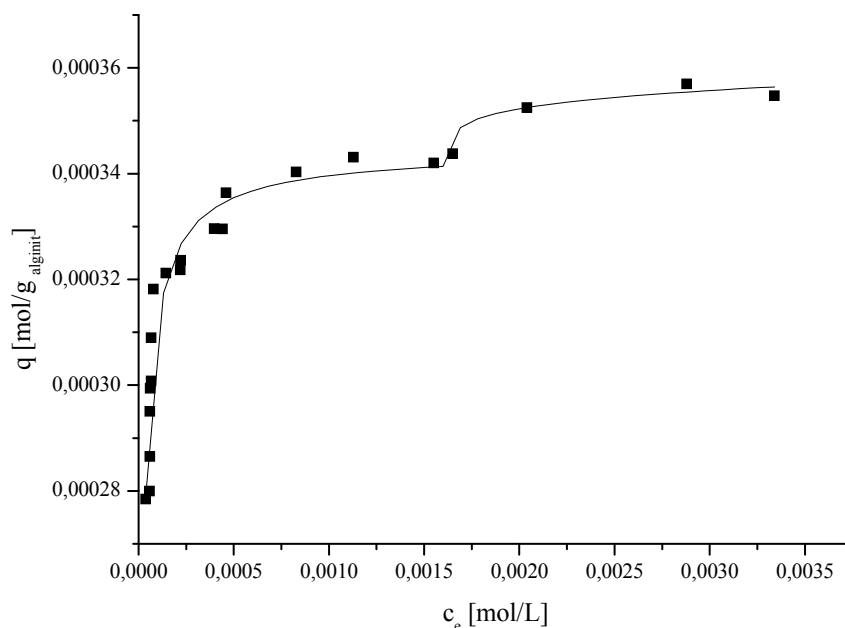
A képek alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgált minta szemcseméret eloszlása tág határok között változik, pl. a 400 μm -es tartományban számos szemmel jól látható, illetve alig észrevehető szemcsét találunk. Morfológiai szempontból a szemcsék igen változatos alakot mutatnak, nehezen kategorizálhatóak, összességében amorfnek tekinthetők. Már a 100 μm -es felvételen is jól megfigyelhetjük az alginit olajos jellegét, ami az utolsó felvételen látható szemcse esetében még szembetűnőbb. Az alkalmazott műszer jól használható különféle anyagok szemcséinek behatóbb morfológiai vizsgálatára, de sajnálatos módon az alginit esetében – a széles tartományt felölelő szemcseméret eloszlás miatt – nem tudtuk kihasználni a mikroszkóp nyújtotta további lehetőségeket (kis léptékű nagyításnál a nagyméretű szemcsék zavarták az analízist, míg nagyobb felbontások alkalmazásánál az apró szemcsék jelentkeztek zavaró tényezőként).

4.4 Adszorpciók kísérletek

4.4.1 CPC szorpciója alginiten

A CPC alginiten bekövetkező megkötődésének vizsgálatát a 3. fejezetben említett módon végeztem el. Több, összefüggő kísérlet révén sikerült meghatározni az adszorpció izotermákat, melyekből már megállapítható az alkalmazott kationos tenzid fajlagos

menyisége. A 17. ábra a mérési sorozat eredményeként kapott többlépcsős izotermát szemlélteti.



17. ábra: CPC adszorpciós izotermája alginát adszorbensen

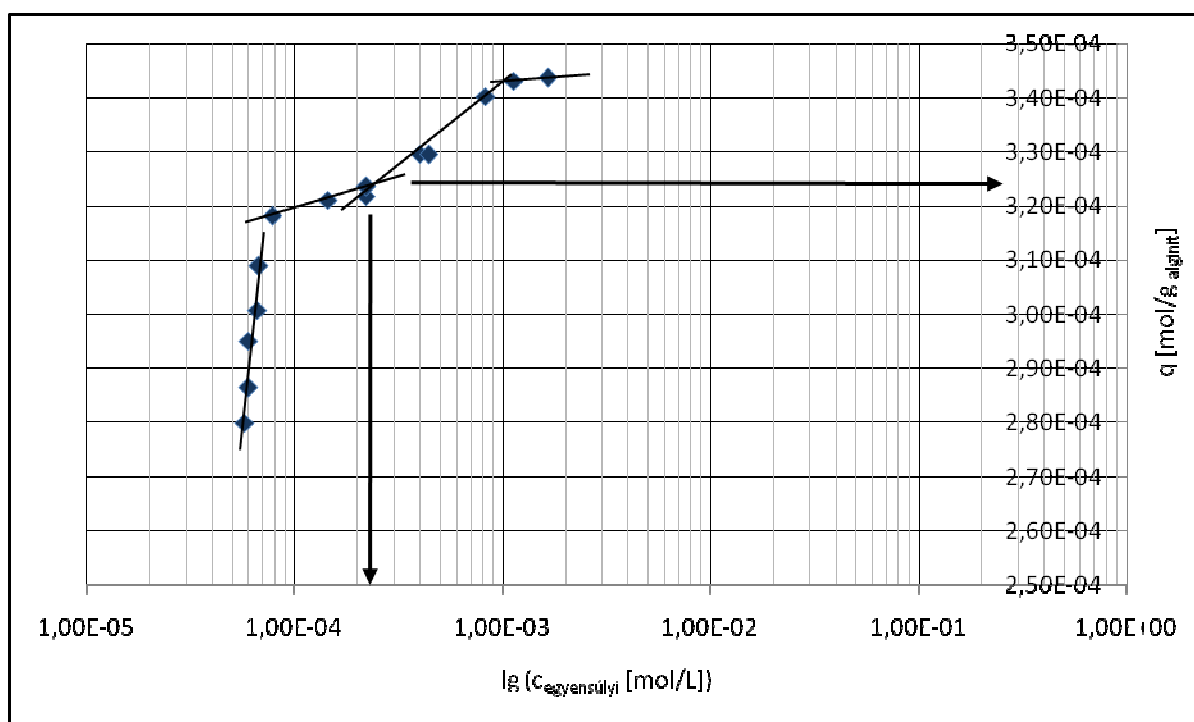
Ahogy az ábrán is látható, a CPC algináton történő adszorpciója két lépésben megy végbe. Az első lépcsőnél meredek növekedés tapasztalható egészen $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l egyensúlyi koncentrációig, azaz a kezdeti szakasz lefutása nagy affinitású H típusnak felel meg. Ezt követően állandósul az adszorbeált tenzid mennyisége, ami az ábrán egy viszonylag hosszabb, egyenes szakaszként jelentkezik, s végül eléri a $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l egyensúlyi koncentrációt. Ez az érték közel van a szakirodalomban található kritikus micella koncentrációhoz ($CMC_{CPC} = 1,24 \cdot 10^{-3}$ mol/l), ami felett – kationos tenzidek esetén – az izoterma állandósul, majd a telítést követően egy hosszan elnyúló vízszintes szakaszra lehet számítani. Ezzel szemben a magasabb egyensúlyi koncentrációk esetén kapott pontok nem az említett egyenest rajzolták ki, hanem a CMC érték felett kialakítottak egy új lépcsőt. A párhuzamos mérések számának növelése is megerősítette, hogy valóban egy második lépcső megjelenéséről van szó, amelyben a nagy koncentráció miatt valószínűleg szerepet játszanak a híg oldatokban bekövetkező adszorpciótól eltérő egyéb, molekulák között végbemenő kölcsönhatások is [12].

További érdekességet jelent, hogy a második lépcső esetében – várakozásainkkal szemben – magas egyensúlyi koncentrációk mellett sem tapasztalható a görbe hosszan elnyúló, egyenes szakasza. Ezen jelenség további tanulmányozást igényel annak eldöntésére, hogy a görbe emelkedése magasabb egyensúlyi koncentrációknál is folytatódik-e, vagy a diagramon látható növekedés esetleges mérési pontatlanságból adódik. Amennyiben a későbbi mérési eredmények is a növekvő jelet támogatják alá, akkor valószínűsíthetjük, hogy az adszorpciós kölcsönhatások mellett az abszorpció is befolyásoló tényezőként lép fel.

A 17. ábra nem szolgáltat elegendő információt az adszorpció során kialakuló hidrofób réteg kialakulásáról, mivel a többlépcsős izoterma csak a telítődött réteg kialakulását képes pontosan

behatárolni, ez pedig kationos tenzidek esetében már micellaképződést is jelent. Ebből adódik, hogy a felülethez kapcsolódó CPC molekulák hidrofób végükkel már a monomolekuláris réteg esetében is képesek befolyásolni a felület hidofil/hidrofób részeit. Ez a jelenség azonban nem az izoterma telítődésekor, hanem már az első, nagy affinitású szakaszban jelentkezik [12].

A hidrofób réteg vizsgálata céljából érdemes logaritmikus skálát felvennünk úgy, hogy a fajlagos adszorbeált mennyiségeket a kiindulási koncentráció tízes alapú logaritmusának függvényében ábrázoljuk. Ekkor ugyanis a H-típusú izoterma kezdeti szakaszán jól nyomon követhetőek azok a kisebb változások is, melyeket normál skála esetén nem tudnánk értékelni. Az ábrázolási módnak köszönhetően az izoterma négy, jól elkülöníthető lineáris szakaszra oszlik, melyet a 18. ábra szemléltet.



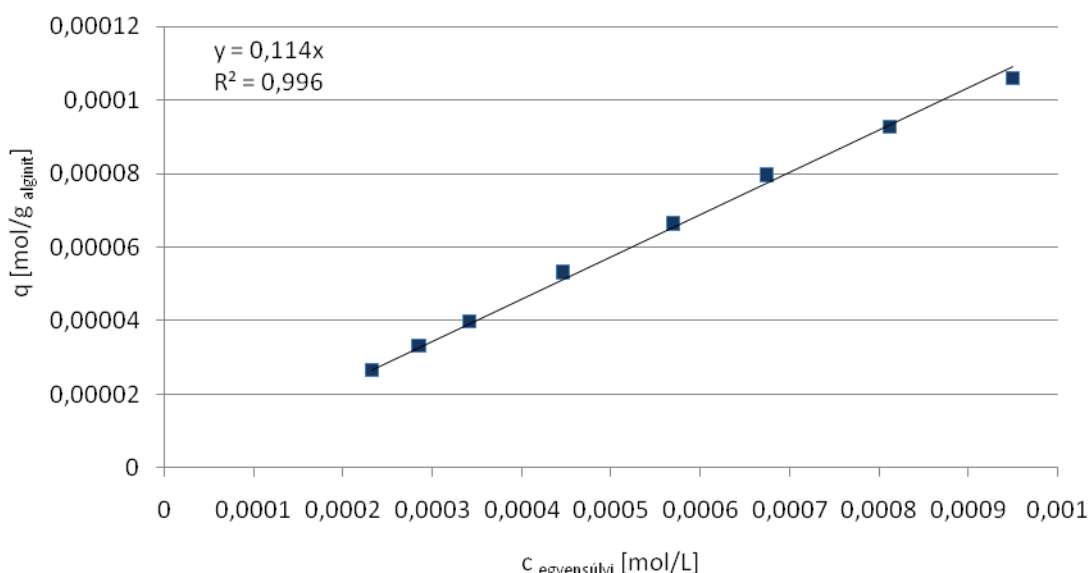
18. ábra: CPC adszorpciós izoterma alginit adszorbensen (lg vs normál skála)

Az izoterma egyes szakaszaira egyeneseket illesztve már megállapíthatjuk az adszorpció lefolyásának különböző lépéseit. Szakirodalmi adatok alapján – a 2.3.4. fejezetben leírtak szerint – a hidrofób réteg megjelenése a II. és III. szakasz metszetén jelentkezik, s a kialakuló monomolekuláris réteg a lehetőség szerint teríti be a felületet. A fenti ábráról leolvashatjuk azokat az értékeket, melyekből következtethetünk a hidrofób felület kialakulásához szükséges tenzid fajlagos mennyiségére. Az eredmények alapján a hidrofób réteg $\sim 2,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l egyensúlyi koncentráció mellett, $\sim 3,25 \cdot 10^{-4}$ mol/g adszorbens értéknél jelentkezik. Az ehhez legközelebb eső mérési pontnál a kiindulási koncentráció 12.860 mg/l ($= 3,59 \cdot 10^{-2}$ mol/l) 45 ml oldatra vonatkozóan. Ebből számíthatunk fajlagos mennyiséget a kiindulási 5 g adszorbens figyelembevételével. A levezetést követően az az eredmény adódik, hogy 1 g alginit adszorbens esetén $3,23 \cdot 10^{-4}$ mol_{CPC} ($= 323 \mu\text{mol}_{\text{CPC}}$) szükséges a kívánt felület eléréséhez.

4.4.2 Supragil szorpciója alginiten

A Supragil alginiten lejátszódó adszorpciójának vizsgálata ugyanazon kísérletsorozat mentén történt, mint a CPC esetében. Azonban míg a CPC-nél – a korábbi tanszéki mérések tapasztalatai alapján – desztillált vizes közegben végeztem a kísérletet, addig a Supragillel kezelt mintáknál 0,01 M kalcium-klorid oldatot alkalmaztam az OECD „guideline for testing of chemicals” 106-os (adsorption/desorption) szabványának megfelelően. Erre azért volt szükség, mert az adszorbensként alkalmazott alginit olyan jelentős szervesanyag-tartalommal rendelkezik, amelynek jelentős része a Supragil diszpergáló hatására kioldódhat, számottevő torzításokat okozva ezzel a mérési eredményekben.

A Supragil anionos jellegéből adódóan eltérő adszorpciós tulajdonságokkal bír, mint a kationos tenzidnek tekinthető CPC molekula. Ez elsősorban annak köszönhető, hogy elektrosztatikus taszítás lép fel az anionos Supragil és az ugyancsak negatív felületű alginit részecskéi között, ami az adszorpció nagymértékű visszaszorulását eredményezi. Ennek megfelelően a Supragil esetében kisebb abszorbeált mennyiség és eltérő alakú izoterma figyelhető meg, ahogyan a 19. ábra is mutatja.



19. ábra: Supragil adszorpció izotermája alginit adszorbensen

Az ábra jól reprezentálja, hogy ebben az esetben egy gyakorlatilag lineáris lefutású izoterma jelentkezik. Ez alapján nem lehet a monomolekuláris réteg telítődését meghatározni, sem az anionos tenzidek esetében várható lépcsőket elkülöníteni. A lejátszódó adszorpciós mechanizmus részletesebb megismeréséhez további mérések lennének szükségesek, az eddigi 1-5 g/l koncentrációjú oldatnál nagyobb koncentrációk alkalmazása révén.

Méréseim során kísérletet tettem nagyobb koncentrációjú oldatok mellett az adszorpció tanulmányozására. Sajnálatos módon az így kapott spektrumokon rendre olyan jelentős zavarások jelentkeztek, amelyek miatt nem volt lehetséges a pontos abszorbancia értékek, s ezáltal az egyensúlyi koncentrációk meghatározása. Az eltérés főleg abban nyilvánult meg, hogy a görbe lefutása megváltozott, a két jól definiált csúcs (231 és 286 nm-en) képe pedig jelentősen eltorzult az alacsonyabb koncentrációk esetén tapasztalt csúcsokhoz képest.

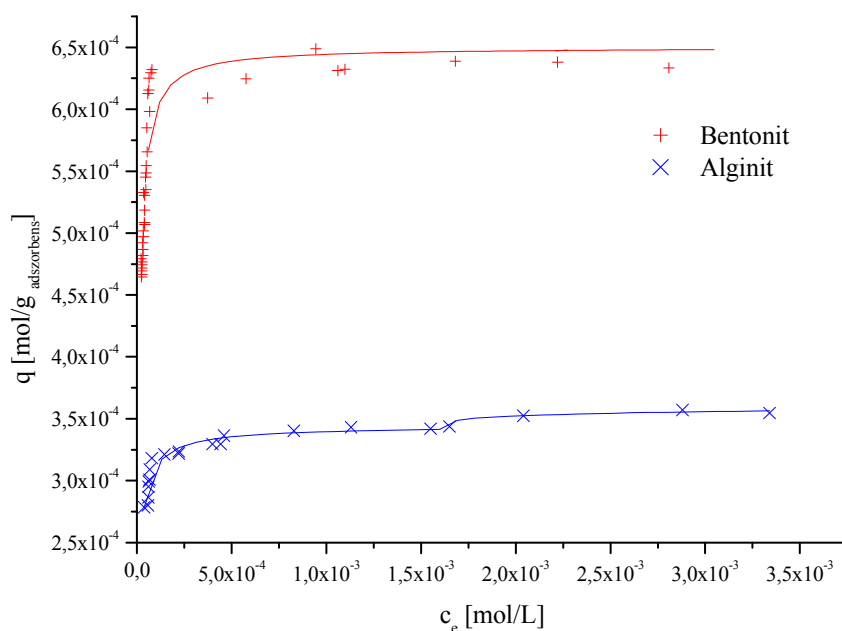
Emellett további, magára a Supragilre nem jellemző csúcsok jelentek meg a spektrumon. Az említett zavarás elsősorban az alginitből kioldódó különféle szerves anyagok jelenléte miatt lépett fel, melyeknek hatását a minták megfelelő arányú hígításával sem sikerült kiküszöbölni.

A szabvány szerint alkalmazott 0,01 M-os CaCl_2 -oldat éppen az adszorbensből kioldódó humuszanyagok mennyiségét hivatott visszaszorítani, s ezáltal az említett zavarásokat elkerülni. A mérés tapasztalatai szerint azonban a CaCl_2 -os közeg az alginitben előforduló egyéb szerves anyagok kioldódását nem tudta megakadályozni. Ezek alapján elmondható, hogy a tanszéki laboratóriumban rendelkezésre álló eszközökkel egyelőre nem sikerült a Supragil alginiten lejátszódó adszorpciójának részletes vizsgálata.

4.4.3 Szorpciós eredmények összehasonlítása

Ha a Supragilre kapott eredményeket a kationos tenzidével összehasonlítjuk, akkor megállapíthatjuk, hogy a CPC esetében jóval nagyobb mennyiség szükséges az izoterma telítődéséhez, ami az alginit és a CPC között lejátszódó adszorpció erőteljes voltára utal. Itt az első lépésben az elektrosztatikus kölcsönhatás dominál. A Supragilnál főként az adszorbenssel megegyező töltés okozza a csekélyebb mértékű megkötődést, s ezáltal az izoterma eltérő lefutását. A lejátszódó adszorpció fő hajtóereje a hidrofób kölcsönhatás.

Tanszékünkön korábban vizsgáltak CPC, illetve Supragil megkötődést bentoniton. Ez a közeg az alginithez hasonlóan nagy fajlagos felülettel és igen jó adszorpciós tulajdonságokkal rendelkezik. Fontos megjegyezni, hogy a kationos tenzid adszorpcióját döntően az adszorbens jellegzetes ásványos összetétele határozza meg. Emiatt lényeges, hogy a bentonit és az alginit nagy mennyiségben tartalmaz duzzadó agyagásványt, elsősorban montmorillonitot. E két adszorbensen felvett CPC-izotermákat szemlélteti a 20. ábra.

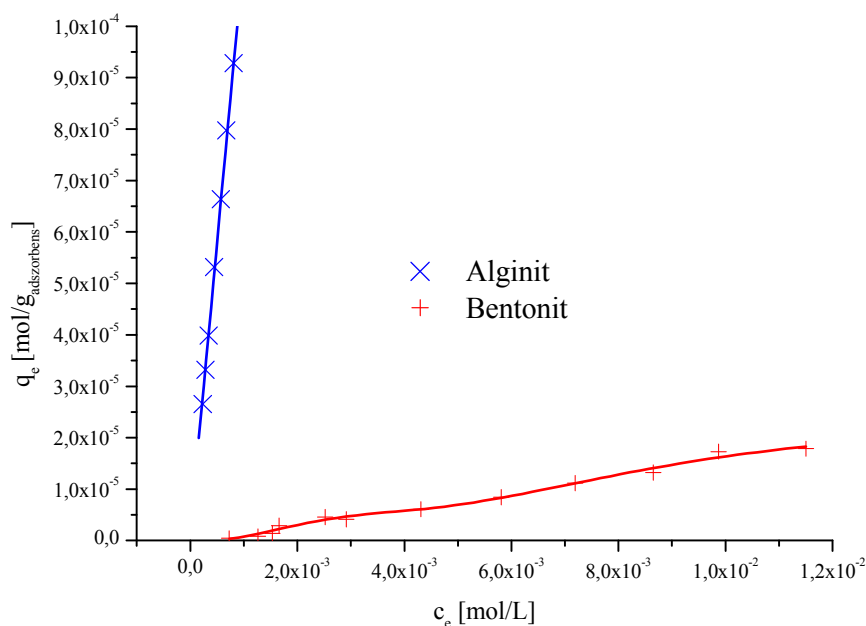


20. ábra: CPC adszorpciójának összehasonlítása alginiten és bentoniton [12]

Az említett adszorptívumok alkalmazásával a későbbiekben dinamikus oszlopkísérleteket is tervezek, így ehhez kapcsolódóan – a 3.1. fejezetben leírtak szerint – előzetes tájékozódó méréseket hajtottam végre, ahol az alginít töltet mellett vizsgáltam a kvarc szivárgási tulajdonságait is. Emellett fontos tudni azt is, hogy a kvarc milyen mértékben köti meg a CPC-t: korábbi sztatikus egyensúlyi kísérletek szerint a fajlagos adszorbeált mennyiség kb. $1,2 \cdot 10^{-5}$ mol/g értéknél eléri a telítést. Ez több mint egy nagyságrenddel kisebb az alginít által adszorbeált mennyiséghez képest, ebből adódóan a 20. ábrán nem tüntettem fel a kvarc esetén kapott izotermát.

A diagramon ugyanakkor jól látható, hogy a bentonit esetében azonos egyensúlyi koncentrációkhoz nagyobb adszorbeált mennyiség tartozik. Mindez azzal magyarázható, hogy a bentonit több anionos kötőhellyel rendelkezik, ezért a CPC jobban adszorbeál rajta, mint az alginiten.

Lényeges eltérés tapasztalható viszont a Supragil-es kezelés esetében, amikor is pont a sok szerves anyagot tartalmazó alginít az, amin jelentősebb a szorpció a hidrofób kölcsönhatás következtében. A lejátszódó adszorpció eltérő mértékét mutatja a 21. ábra.



21. ábra: Supragil adszorpciójának összehasonlítása alginiten és bentoniton [14]

5 Összefoglalás

Dolgozatom fő célkitűzése az volt, hogy az alginitet különböző kezelési eljárásoknak alávetve minél jobban megismerjem az anyag fizikai-kémiai tulajdonságait. Ezen információk a kőzet későbbi környezetvédelmi célokra történő hasznosítása szempontjából nélkülözhetetlenek. A CPC-vel és a Supragillel végzett adszorpciók kísérletek egyaránt alátámasztották azt a

feltételezést, miszerint az alginit kiváló adszorpciós képességekkel rendelkeznek, ami lehetővé teszi felhasználását például különféle szerves szennyezők talajból történő eltávolítására. Az alkalmazott felületaktív anyagok körét érdemes volna kiterjeszteni egyéb tenzidekre, továbbá valamely nemionos tenzid megkötődését is vizsgálni, ezzel is közelebb kerülve a kőzet felhasználási módjainak megismeréséhez. A szivárgási-duzzadási, illetve szemcseméret eloszlást vizsgáló kísérletek inkább kiegészítő jellegűek voltak, de ezek tükrében is sikerült előzetes információt nyernünk a lehetséges alkalmazási módokról, illetve azok kivitelezéséről.

Távlati terveim között szerepel a vizsgált kőzet még behatóbb megismerése, a már említett adszorpciós meghatározáson kívül egyéb kísérletek elvégzése (pl. granulálás hatásának vizsgálata, zeta-potenciál meghatározása, fluidizáció, humusz- és egyéb szerves anyagok vizsgálata), s ezek segítségével esetleges későbbi alkalmazási eljárások megalapozása.

Irodalomjegyzék

- [1] Dr. Hetényi Magdolna: *Maar-típusú olajpalák Magyarországon*; Szeged, 1996
- [2] Rauch R.; *Az alginít mint a szerves környezeti szennyezők szorbense*, Doktori Értekezés (tervezet), Pannon Egyetem
- [3] Ravasz Cs. (1976): *A pulai és a gércei olajpala kőzettani vizsgálata*. Magyar Állami Földtani Intézet évi jelentése az 1974. évről, 221-229
- [4] Solti Gábor: *Alginittel jobb, egészségesebb...*, Biokultúra, 18. évf. 5. sz. / 2007
- [5] Atkins, P. W.: *Fizikai kémia II.*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1992.
- [6] Liszi J.: *Fizikai kémia*, VE Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1993.
- [7] *Adsorbensek és katalizátorok morfológiai szerkezetének tanulmányozása* (Laboratóriumi gyakorlat mérésleírása), Pannon Egyetem, 2007
- [8] Pungor Ernő: *Analitikai Kémia*, Budapest, 1988
- [9] Dr. Kristóf János: *Kémiai analízis II.*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 2000
- [10] Czinkota, I., Földényi, R., Lengyel, Zs., Marton, A.: *Adsorption of propisochlor on soils and soil component – Equation for multi-step isotherm*; Chemosphere, 2002, 48, pp. 725-731.
- [11] Giles, C.H., MacEwen, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D. 1960. *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. J. Chem. Soc. 3973-3993.
- [12] Tóth Zoltán: *Aszimmetrikusan poláris vegyületek adszorpciója természetes adszorbenseken*; ITDK dolgozat, Pannon Egyetem, Veszprém, 2011
- [13] R. Atkin, V.S.J. Craig, E.J. Wanless, S. Biggs: *Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface*, Advances in Colloid and Interface Science 103 2003. pp. 219–304
- [14] Supragil WP adszorpciós izotermák meghatározása különböző agyagásványokon és talajokon, TAMOP beszámoló (TAMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0003: Mobilitás és környezet: Járműipari, energetikai és környezeti kutatások a Közép- és Nyugat-Dunántúli Régióban), Veszprém, 2012.