

DEBRECENI EGYETEM TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS TECHNOLÓGIAI KAR

Ritkaföldfém montmorillonitok előállítása és szerkezetük vizsgálata

Szakdolgozat

Kovács Eszter Mária

Debrecen, 2013.

Témavezető: Dr. M. Nagy Noémi egyetemi docens

Tartalom

1. Bevezetés.....	3
2. Célkitűzés	4
3.1. Agyagásványok	4
3.2. Montmorillonitok	5
3.3. Ritkaföldfémek ¹¹	7
3.4. Csereffolyamatok heterogén rendszerekben	10
3.4.1. Ioncsereffolyamatok egyensúlya	10
3.5. Röntgenfluoreszcencia analízis.....	12
3.5.1 Röntgenfluoreszcencia elemzés elve	12
3.5.2. Mátrixhatás röntgenfluoreszcencia elemzés alkalmával	13
3.5.3. Mennyiségi kiértékelés külső standard módszert alkalmazva	13
3.6. Komplexometriás titrálás elvi alapja.....	13
3.7. Röntgendiffrakció elvi alapja.....	14
4. Kísérleti rész	14
4.1. Felhasznált anyagok.....	14
4.1.1. Istenmezei kalcium(II)-bentonit	15
4.1.2. A ritkaföldfém(III)- oldatok jellemzése és készítése	15
4.1.3. Perklórsav oldat jellemzése és készítése	16
4.1.4. EDTA-mérőoldat jellemzése és készítése	16
4.1.5. Magnézium-szulfát oldat jellemzése és készítése.....	16
4.1.6. 10-es pH-jú puffer jellemzése és készítése.....	17
4.2 Kísérleti eljárások.....	17
4.2.1. EDTA-mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározása meghatározása.....	17
4.2.2. Ritkaföldfém(III)-perklorát-oldatok pH-jának mérése	17
4.2.3. Ritkaföldfém(III)-perklorát- oldatok pontos koncentrációjának meghatározása.....	17
4.2.4. Ca(II)-ion koncentrációjának meghatározása.....	17
4.2.5. Ritkaföldfémion szorpciós vizsgálatai kalcium-bentoniton	18
4.2.6. Szilárd minták mérése röntgen fluoreszcencia analízissel	18
4.2.2. A lantanoida(III)-perklorátok koncentrációjának meghatározása	18
4.2.3. Bázislap távolság meghatározása	19
5. Kísérleti eredmények és kiértékelésük	20
5.1. A lantanoidák kalibrációs görbéje és a bentonitban megkötött pontos koncentrációjuk	20
5.2 A felülúszóban lévő kalcium(II)-ion koncentrációja a harmadik cserét követően.....	25

5.3. Bázislaptávolság.....	26
6.Összefoglalás.....	28
7.Summary	28
8.Köszönetnyilvánítás.....	29
9. Irodalomjegyzék	29

1.Bevezetés

A talajban illetve kőzetekben megvalósuló folyamatok leírásában releváns szerepet játszanak az agyagásványok határfelületi reakciói. Számos szorpciós vizsgálat alkalmával használt montmorillonitot jól definiált tulajdonságai és szemcsemérettől független kationcserélő képessége teszi alkalmassá a határfelületi folyamatok leírására¹. A talajban végbemenő folyamatok megértésén túl a környezetszennyezés káros következményeinek a feltérképezésében is szerepet játszhat olyan elemek megkötődésének vizsgálata, amelyek a talajban csak csekély mennyiségben fordulnak elő, vagy egyáltalán nem talajalkotók².

Az agyagkőzetek között jelentős szerepe van a montmorillonitnak, melyeket elterjedten alkalmaznak a gyakorlatban eltérő célokra felhasználva az optimális felületi és katalitikus tulajdonságaikat³. A bentonit fő összetevője a montmorillonit, amely rétegrácsos szerkezetű aluminoszilikát ásvány. A rétegek közti térben a rétegek állandó vagy permanens negatív töltésének köszönhetően képes ioncserével kationokat megkötni⁴. A megkötött kation hatást gyakorolnak egyrészt az agyagásvány szerkezetére és ezen keresztül a talaj tápanyag-gazdálkodására, valamint a talajba kerülő szennyező kationok további sorsára⁵.

Tanszékünkön az elmúlt években rendszeresen vizsgálták a Ca(II)-montmorillonit és különböző ionok közötti határfelületi reakciókat. A különböző ionok alatt elsősorban az egy-, és kétértékű ionok, valamint a háromértékű ionok cseréjének tanulmányozására gondolok. A háromértékű ionok közül is a vas(III)-ionok és a ritkaföldfém(III)-ionok (promécium kivételével) élveztek elsőbbséget.

A szakirodalom többségében is az egy- és kétértékű ionok cseréjét elemezték, a háromértékű ritkaföldfémionokét kevésbé. A ritkaföldfémek kulcsfontosságú geológiai indikátorok, mivel arányuk a kőzetekben lényeges geológiai információt ad, ugyanakkor kötés jellege, erőssége nem ismert. A transzurán-talaj kapcsolat modellanyagai. Az aktinoidák csoportja hasonlít a ritkaföldfémekre, illetve a hasadványok között számos lantanoidaion van.

Ezen tanulmány során a ritkaföldfém (La, Ce, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb) montmorillonitok preparálására és szerkezetük vizsgálatára összpontosítottunk.

2. Célkitűzés

Kísérleti munkám céljából tűztem ki a háromértékű háromszor kation cserélt montmorillonit előállítását holmium, gadolínium, diszprózium, európium, itterbium, cérium és lantán-oldatok alkalmazásával. Ezután a RFF(III)-ionok megkötődését majd a montmorillonit bázislap távolságát határoztuk meg. Utóbbi azért fontos, hogy lássuk a rétegek közötti térben sikeresen megkötődtek-e a RFF(III)-ionok és ez milyen hatást gyakorol az ásvány szerkezetére.

A gyakorlati munkámat két részre osztott: az első felében a ritkaföldfém-perklórsav oldatokat preparáltam. Második felében a lejött kalcium-ion koncentrációját határoztam meg komplexometriás módszerrel, továbbá a ritkaföldfémion koncentrációját röntgen emissziós analízissel. S végezetül a bázislap távolságot mérettük meg röntgendiffrakcióval.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. Agyagásványok

Az agyagásványok a primer szilikátok átalakulása útján keletkező szekunder ásványok, a talaj agyagfrakciójának legfontosabb alkotórészei. Adszorpciós és ioncserélő képességük folytán jelentős szerepük van a talajtani folyamatok szabályozásában, illetve a szilárd fázis vízzel szembeni viselkedésének alakításában.

A legtöbb agyagásvány rétegszilikát, de lehetnek láncszerűek és amorf is. A rétegrácsos agyagásványok a kapcsolódó rétegek száma és minősége alapján négy csoportba sorolhatók:

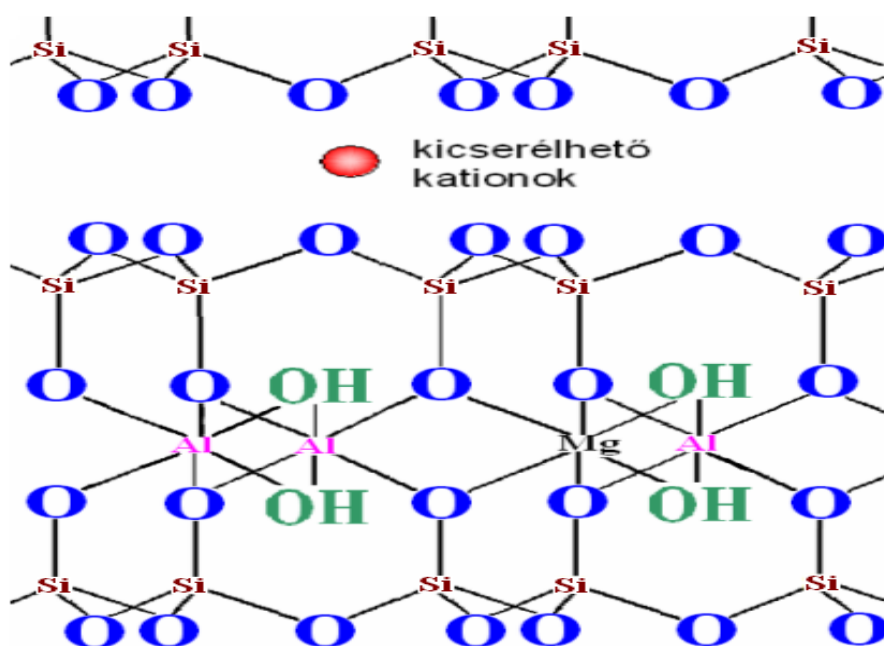
- 1) 1:1 vagy TO típusú agyagásványok (ezekben egy tetraédes és oktaédes sík alkot egy rácsköteget),
- 2) 2:1 vagy TOT típusú agyagásványok (ezekben két SiO_4 -háló közé egy $\text{AlO}(\text{OH})$ -oktaédes réteg épül be),
- 3) 2:1+1 vagy TOT+O típusú agyagásványok,
- 4) kevert szerkezetű (közberétegzett) agyagásványok.⁶

A tetraédes és oktaédes rétegek centrális ionjait körülvevő oxid- és hidroxidionok háromféle anionsíkot tudnak képezni.

3.2. Montmorillonitok

A montmorillonit⁷ a TOT típusú rétegrácsos szerkezetű agyagásványokhoz, azon belül a szmektitek csoportjába tartozik.

A montmorillonit idealizált szerkezeti modelljéből⁸ az 3.1 ábrán láthatjuk a tetraédes-oktaédes-tetraédes szerkezeti egységek összekapcsolódását, illetve a TOT rétegek közötti „rétegeközi” teret is, melynek köszönhető a montmorillonitok nagy belső felülete, és kötőhelyeinek nagy száma



3.1 ábra: A montmorillonit idealizált szerkezete⁹

A réteges szerkezetből adódóan kétféle felülettel rendelkezik. Az egyik a külső felület, amely a szemcsék határoló felületeinek összessége, nagyságát tehát a szemcse méret határozza meg. A belső felület kb. egy nagyságrenddel is meghaladhatja a külső felületet.

A belső felület nagysága nem függ a szemcse mérettől. Bizonyos határfelületi folyamatok egyik vagy másik felülettípushoz kötődnek.

Mivel az Al^{3+} helyett részben Mg^{2+} és Fe^{2+} található, így a montmorillonit egy elemi cellája 0,67-0,88 negatív töltést képvisel a helyettesítésektől függően, a TOT és TOT rétegekben levő rétegtöltést a rétegeközi térben a hidratált kationok semlegesítik. Ilyen kompenzáló ion lehet: Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , melyek kicserélhetők. A hazai bentonit kőzetekben, a rétegeközi térben többnyire kétértékű kation, kalciumion foglal helyet.

Az elemi cella idealizált képletéhez képest, az Al^{3+} helyett részben Fe^{3+} áll, a Mg^{2+} helyett pedig Fe^{2+} is előfordul a természetes ásványokban, sőt kisebb mértékű helyettesítés még a tetraéderes rétegben is található. A helyettesítések mértéke lelőhelyenként különbözik, tehát az ásvány elemi összetétele és rétegtöltése is eltérhet.

A montmorillonit környezetébe kerülő bármilyen kation megkötődhet a rétegeközi térben. Ezek a kationok ioncsere folyamatokban vesznek részt, azaz kicserélődhetnek egyéb kationokra. Ez a folyamat valamennyi kationra általánosan jellemző, a megkötődés erőssége általában a kation töltésének növekedésével és a hidratált ion méretének csökkenésével nő. A rétegeközi térben lejátszódó kation-megkötést külső szférás komplexképződésnek is nevezik, mivel a kationok hidratáltak. Ha nincs specifikus adszorpció, akkor gyakorlatilag az elektrosztatikus erők hatására történik a szorpció: a kationok a negatív töltésű felületi csoportokon, az anionok pedig a pozitív töltésű felületi csoportokon kötődhetnek meg.

A montmorillonit esetében a kation megkötő képesség mintegy 80-90%-ban az állandó negatív rétegtöltéstől származik. A kation-cserekapacitást tehát ez határozza meg. Az állandó töltés a belső felületeken jelentkezik, tehát nem függ a szemcsemérettől.

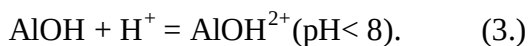
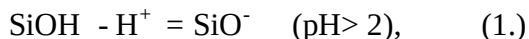
Az agyagásványok többségénél valóban a permanens töltések dominálnak, de bizonyos esetekben számolni kell a változó töltésekkel is. Ezek a rácsok véletlenszerű fragmentációjának eredményeképpen a felületen jelenlévő aluminol és szilanol csoportoknak köszönhetők. A változó töltésű helyeken történő kation megkötődés a pH-tól függően mintegy 10-20 %-ban járulhat hozzá a teljes kation-szorpcióhoz. A változó töltésű helyek száma, azaz a felületi szilanol- és aluminol-csoportok koncentrációja a szemcsemérettől, ezen keresztül pedig a fajlagos felülettől függ. A változó töltésű helyeken a kationok nem hidratált formában, hanem közvetlen kation-oxigén kötéssel kötődnek meg, ezért a folyamat belső szférás komplexképződésnek is nevezik.

A kation kémiai tulajdonságai ebben a kötésmódban meghatározó jelentőségűek. A változó töltésű helyeken történő kation-megkötődés mennyiségében jóval kisebbnek tűnik, mint az állandó töltésű helyeken, azonban a rácsszéleken megkötött kationok további folyamatok (felületi kicsapódás, polimerizáció, nano- és mikrorészecskék képződése) kiinduló lépései lehetnek¹⁰.

Ilyen változó töltésű helyek létrejötte azzal magyarázható, hogy a rácsszéli hidroxil-csoportok az oldat kémhatásától függően protonálódnak, illetve deprotonálódnak, a rácsszélek eltérő töltést hordozhatnak a kémhatástól függően, nagy pH éréken ($\text{pH} > 8$) a deprotonálódott

felületi csoportokon a negatív töltések miatt kationok kötődhetnek meg.

A különböző kémhatáson lejátszódó folyamatok a következők:

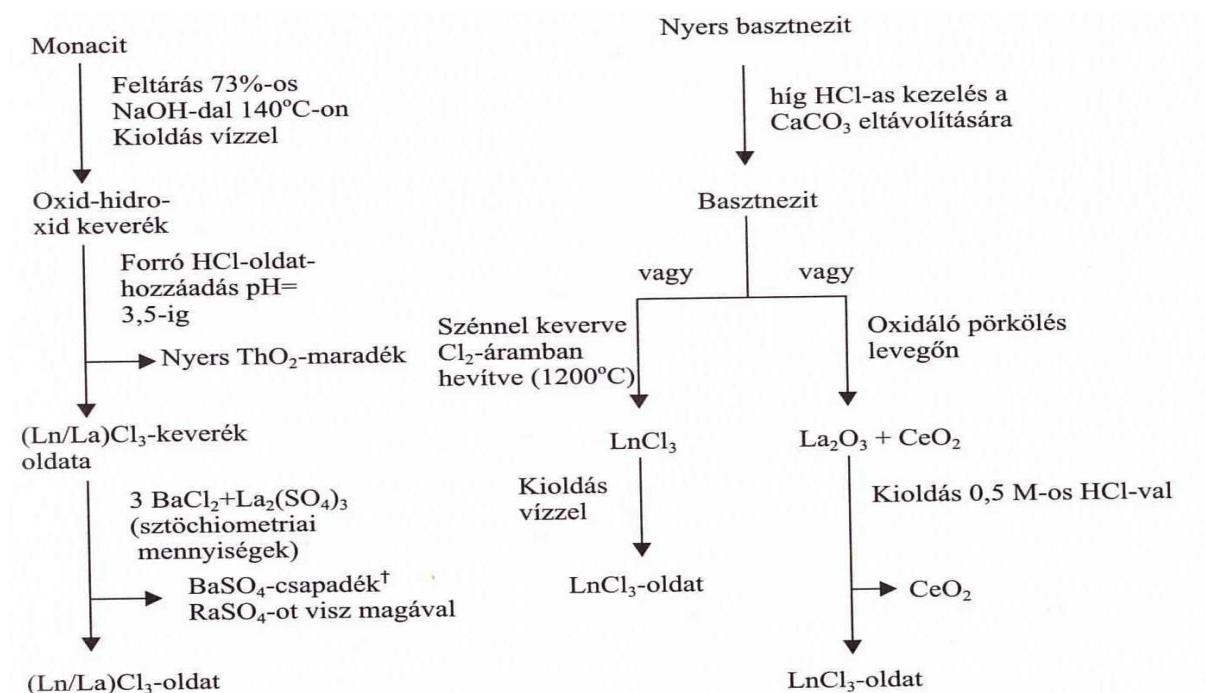


A $\text{pH} > 8$ esetén az egyensúly a protonleadás irányába tolódik el, míg $\text{pH} < 8$ esetén az oldat savasodásával. A szilanol-csoportoknál $\text{pH} > 2$ esetén csak deprotonálódással kell számolni.

Az agyagközeteken a kationok általában jóval nagyobb mennyiségben kötődnek meg, mint az anionok. Ez egyrészt a jelentősebb mennyiségű montmorillonitot tartalmazó kőzeteken az állandó negatív töltéseknek köszönhető. Ehhez járul az a körülmény, hogy a szilikátok felületi töltése – semleges körüli pH - általában negatív. Semleges körüli pH -n az aluminol-csoportok és a földtani környezetben levő egyéb oxidok felületén kialakult OH-csoportok (pl. $-\text{FeOH}$, $-\text{MnOH}$) protonálódása és deprotonálódása egyaránt kismértékű. Ha a közeg pH -ja kellően nagy, akkor az így kialakult pozitív töltések köthetnek meg kis mennyiségű aniont.

3.3. Ritkaföldfémek¹¹

A nem stabilis prométiumot kivéve a lantanoidaelemek igazából nem ritkák, ahogyan a nevük sejtetné. Több, mint 100 olyan ásványról tudunk, amelyek lantanoidákat tartalmaznak, de ezek közül csak kettő, a monacit (La- Th- és Ln-foszfát keveréke) és a basztnezeit ($\text{M}^{\text{III}}\text{CO}_3\text{F}$, $\text{M}=\text{La}$ és Ln) alkalmas ipari kinyerésükre. Kinyerésüket a 3.2-es ábrán láthatjuk.



3.2. ábra: A lantanoidaelemek kinyerésnek vázlata¹²

Munkám során a lantanoida elemek közül a holmium- (Ho), eurórium- (Eu), gadolínium- (Gd), diszprózium- (Dy), ytterbium- (Yb), lantán- (La) és cérium (Ce) - ra fektettem hangsúlyt. A lantanoida elemek fizikai sajátságáról láthatunk összefoglalóan adatokat a 3.1. táblázatban.

Az elemek oxidjai erősen bázikusak és oldhatatlanok vízben, ugyanakkor a vizet megkötik hidroxidok képződése közben. Savas oldatban (pH<5) általában $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ akvakomplekként fordulnak elő. Az oldatokhoz ammóniát vagy lúgoldatot adva víztartalmú hidroxidcsapadék keletkezik.

A lantanoidaelemek kémiájának túlnyomó része a +3 oxidációs állapottal kapcsolatos. Vizes oldatokban egyértelműen a +3 oxidációs állapot az uralkodó. Ismertek Ln^{2+} - vegyületek szilárd állapotban, de vízben nem stabilisak. Számos sójukat előállították, de Ln^{2+} - sók oxidációra nagyon érzékenyek, azokat még saját kristályvizük is oxidálja.

A +3 oxidációs állapot nagy stabilitása annak a következménye, hogy a növekvő iontöltés stabilizálja a különböző atompályákat, amin az elektronok egymás után eltávoznak egy semleges Ln-atomról. A különböző pályákon érvényesülő stabilizáló hatás sorrendje $4f > 5d > 6s$, ami egyúttal a pályáknak a zárt héjakon át a mag irányába hatolásának a sorrendje is.

3.1.táblázat: Lantanoidaelemek sajátságai¹³

Tulajdonság	Ce	Eu	Gd	Dy	Ho	Yb	La
Rendszám	58	63	64	66	67	70	57
Természetes izotópok száma	4	2	7	7	1	7	2
Külső elektronok konfigurációja	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^7 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$5d^1 6s^2$
Relatív atomtömeg	140,116	151,964	157,25	162,50	164,93032	173,04	138,9055
Fématomsugár N= 6 (pm)	181,8	208,4	180,4	178,1	176,2	193,3	187 (N=12)
Ionsugár N= 6 (pm)	102 (III)	94,7	93,8	91,2	90,1	86,8	103,2
$E^\circ(M4+/M3+)V$	1,72	-	-	5,4	-	-	-
$E^\circ(M3+/M2+)V$	-	-0,35	-	-2,5	-	-1,05	-
$E^\circ(M3+/M)V$	-2,34	-1,99	-2,28	-2,29	-2,33	-2,22	-2,37
Olvadáspont(°C)	798	822	1313	1412	1474	819	920
Forráspont(°C)	3433	1429	3273	2567	2700	1196	3420
Olvadáshő(kJ*mol ⁻¹)	5,2±1,2	-	-	-	-	3,35	8,5
Párolgáshő(kJ*mol ⁻¹)	398	176	301	280	280	159	402
Atomizációs hő(kJ*mol ⁻¹)	419	178	398	291	301	152	423±6
Ionizációs energia (kJ*mol ⁻¹)	541 1047 1940	547 1085 2425	595 1172 1999	567 1126 2230	574 1139 2221	603 1175 2408	
Hidratációs hő (Ln3+) (kJ*mol ⁻¹)	3370	3547	3571	3637	3667	3739	
Sűrűség (25°C) (g*cm ⁻³)	6,770	5,234	7,900	8,550	8,795	6,965	6,17
Fajlagos ellenállás(25°C) (μohm*cm)	73	90	134	57	87	29	57-80

A lantanoidák ionmérete csökken a lantántól a lutécium felé haladva. Ez a lantanoida kontrakció azért jön létre, mivel a növekvő megtöltést a növekvő számú elektron töltése ugyan semlegesíti, de a 4f elektronok a sűrűségeloszlásuk térbeli irányítottsága miatt kevésbé árnyékolják le egymást és a többi elektront, ezért a magtöltés egy-egy egységgel növekedve az egész elektronfelhőre ható növekvő töltéstöbbletet hoz létre, aminek következtében egy adott ion töltésfelhője kicsit jobban összehúzódik, mint az előző ioné (3.2 táblázat).

A kisebb ionméret következtében a lantanoida-sók kevésbé ionosak, a kisebb ionos jelleg miatt a hidroxidjának a bázikussága is kisebb, a $Ln(OH)_3$ bár kétségtelenül bázikus, de csak nehezen oldható fel forró, tömény NaOH-ban, ugyanakkor a kisebb méret miatt $[Ln(H_2O)_x]^{3+}$

-ionok hidrolízisre való hajlama nagyobb, és a hidrolízis megakadályozására egyre jobban növelni kell az oldatuk savasságát.

3.2 táblázat: A lantanoidák ionsugara¹⁴

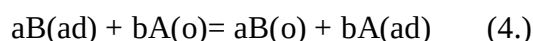
Kation	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Ionsugár [nm]	0.122	0.110	0.109	0.108	0.109	0.112	0.102
Kation	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ionsugár [nm]	0.100	0.099	0.097	0.096	0.096	0.094	0.093

3.4. Cserefolyamatok heterogén rendszerekben

3.4.1. Ioncserefolyamatok egyensúlya

Az ioncsere folyamatok alatt a szilárd ioncserélő anyagok elektrolit oldatból pozitív illetve negatív töltésű ionokat vesznek fel, és egyenlő töltésű és ekvivalens mennyiségű iont juttatnak az oldatba.

A kation kicserélődési folyamatok általános egyenlete két ion esetén:



ahol,

A és B: a cserereakcióban résztvevő ionok,

a és b: az A illetve B ion töltése,

a d és o: a szorbeált és oldott állapotot jelölik.

Az ioncsere egyensúlyra vezető folyamatok, melynek általános reakcióegyenlete alapján a termodinamikai egyensúlyi állandó (K_e) a következőképpen adható meg:

$$K_e = \frac{(\alpha_{A,ad})^b (\alpha_{B,o})^a}{(\alpha_{B,ad})^a (\alpha_{A,o})^b} \quad (5.)$$

ahol, α az egyes ionok aktivitása.

Az aktivitás szilárd felületen közvetlenül nem mérhető, így a K_e helyett az úgynevezett szelektivitási együtthatót (K_{szel}) használják, mely értéke a felületi koncentrációtól függ. A szelektivitási együttható a következőképpen fejezhető ki:

$$K_{\text{szel}} = \frac{K_A}{K_B} \quad (6.)$$

ahol,

K_A és K_B a két ion megkötődési energiáját jellemző paraméter.

A szelektivitási együttható segítségével az egyensúlyi állandó a következő ioncsere izoterma-egyenletté alakítható át¹⁵:

$$\frac{c_A}{a_A} = \frac{m}{V} \cdot \frac{y_A}{x_A} = \frac{1}{\xi} \left(c_A + \frac{K_A}{K_B} \cdot C_B \right) = \frac{1}{\xi} (c_A + KcB) \quad (7.)$$

ahol,

A és B index: a cserereakcióban résztvevő ionok,

c: a részecske koncentrációja az oldatban [mol dm^{-3}],

a: a részecske koncentrációja a szilárd felületen [mol g^{-1}]

m: a szorbens tömege [g],

V: az oldat térfogata [dm^3]

y és x: az illető részecske aránya az oldatban illetve a szilárd fázisban,

ξ : az aktív helyek száma [mol g^{-1}]

KcB: a megkötődés energiájára jellemző izoterma-paraméter (mol dm^{-3}) (minél kisebb a K értéke, annál nagyobb energiájú a megkötődés).

Két- ill., háromértékű ionok cseréje esetén az előbbi egyenleteket az alábbiak szerint módosítjuk:

$$3M - Ca_2 + 2Rf^{3+} = 2M - Rf_2 + 3Ca^{2+} \quad (8.)$$

$$K = \frac{[M-Rf]^2[Ca]^3}{[M-Ca^{2+}]^3[Rf]^2} \quad (9.)$$

$$K = \frac{[a_1]^2[c_2]^3}{[a_2]^3[c_1]^2} \quad (10.)$$

$$\frac{c_1}{a_1} = \frac{1}{\xi} \left(1.5c_1 + \frac{K_1}{K_2} \frac{[a_1][c_2]^3}{[\xi - 1.5a_1]^2[c_1]} \right) \quad (11.)$$

Ez az izoterma egyenlet (11.) lehetőséget ad arra, hogy meghatározzuk a felület aktív helyeinek számát (ξ), valamint a K paramétereket, mely az egyes ionok szorpciós erősségére engednek következtetni¹⁶.

3.5. Röntgenfluoreszcencia analízis

A röntgenfluoreszcencia analízis (XRF), más néven röntgenemissziós analízis (REA) olyan analitikai technika, amivel meg tudjuk adni a RfF^{3+} -ionok koncentrációját a kalcium(II)-bentoniton. A módszer független az elemek kémiai állapotától, illetve a kémiai kötésektől.

Előnye, hogy roncsolásmentes anyagvizsgálatot tesz lehetővé, azaz a minta a vizsgálat után változatlan formában áll rendelkezésre. A mintáimat pasztilla formában készítettem elő, vegyszerek hozzáadása nélkül, a módszer azonban alkalmas a szilárd anyagok, porok vagy folyadék mérésére.

3.5.1 Röntgenfluoreszcencia elemzés elve

A belső elektronpályán lévő elektronok gerjesztése történhet elektronokkal, vagy elektromágneses hullámmal. Ha az anyagot érő sugárzás energiája nagyobb, mint a sugárzást szenvedő elektron kötési energiája, akkor az elektromágneses sugárzás hatására elektron lép ki. Ezt a jelenséget nevezzük fotoeffektusnak. A kilépő elektron helyén egy betöltetlen nível marad, azaz az atom gerjesztett állapotban lesz. A gerjesztett állapot kétféle módon szűnhet meg:

A röntgenfluoreszcencia esetén az atom karakterisztikus fotont bocsát ki és a kvantumátmenet során a kérdéses atomra jellemző energiájú elektromágneses sugárzás keletkezik.

Ha a felszabaduló energiát valamely, szintén magasabb nívón lévő elektron veszi át, akkor egy sugárzásmentes átmenet során Auger-elektron keletkezik, ami az elektronshéjat jól meghatározott, karakterisztikus energiával elhagyja¹⁷.

A röntgenfluoreszcens elemanalízis során az előbbi jelenséget alkalmaztam. A mintát képző elemek minőségére, a röntgengerjesztés után kibocsátott jellegzetes röntgensugárzás energiája vagy hullámhossza alapján, a mennyiségére, pedig intenzitása alapján következtethetünk.

3.5.2. Mátrixhatás röntgenfluoreszcencia elemzés alkalmával

A vizsgálandó elem karakterisztikus röntgensugárzásának intenzitása és a koncentráció közötti kapcsolat többék-kevésbé eltér a lineáristól. Háromféle kalibrációs görbét kaphatunk attól függően, hogy milyen a meghatározandó elem és a mintában szereplő egyéb elem (mátrix) egymáshoz viszonyított tömegabszorpciós koefficiense.

A mátrixot pozitív abszorbensnek nevezzük, ha a gerjesztő és karakterisztikus röntgensugárzásra vonatkozó tömegabszorpciós koefficiense nagyobb, mint a vizsgálandó elem ugyanezen sugárzásokhoz kapcsolódó tömegabszorpciós koefficiense. Ebben az esetben az adott elem intenzitása kisebb lesz, mint a linearitásból fakadó intenzitás.

Negatív abszorpció esetén a mátrix abszorpciós koefficiense kisebb, mint a tiszta analizálandó elemé, ezért a vonalintenzitás nagyobb lesz, mint a lineáris alapján várt.

Valamely elemre a mátrixhatás vastag minták és nagy koncentrációban jelenlévő mátrixkomponensek esetén tekintélyes. Fellép amellet az ún. belső gerjesztési effektus, amikor is a vizsgált vonalat a mintában fellelhető, a vizsgált elemnél nagyobb rendszámú elemek karakterisztikus sugárzása is gerjeszti az elsődleges gerjesztő forráson kívül, és ez a mért vonal intenzitásának növekedéséhez irányít¹⁸.

3.5.3. Mennyiségi kiértékelés külső standard módszert alkalmazva

A külső standard módszer lényege, hogy az intenzitást a koncentráció függvényében (kalibrációs görbe) standardok segítségével határozzuk meg és az ismeretlen mintában található koncentrációt, a kalibrációs görbéről olvassuk le. A kalibrációs görbe rendszerint nem lineáris, ez esetben több pont szükséges a meghatározásához. E módszert olyan minták esetén lehet használni, amelyek összetétele nem változik jelentősen, a minta és a standard összetétele és fizikai formája, ill. tulajdonságai a lehető legjobban hasonlítanak egymásra¹⁹.

3.6. Komplexometriás titrálás elvi alapja

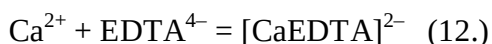
A komplexometria a fémion(M)-ligandum(L) komplexek képződésén alapuló kvantitatív analitikai módszer. A fémionok kvantitatív mérésére a legtöbb esetben olyan többfogú kelátképző anyagokat kell használni, amelyek egy molekulája a fémion összes koordinációs helyének betöltésére elégséges számú és megfelelő donoratomot tartalmaz, mivel e

ligandumok nagy stabilitású, sztöchiometrikus összetételű fémkomplexeket képeznek. Komplexometriás meghatározásokhoz az amino-polikarbonsavakat, közülük is az etilén-diamin-tetraecetsavat (EDTA) ill. sóit használják leginkább. Az EDTA 1:1 molarányban képez komplexeket valamennyi kationnal.²⁰

Az oldatok pH-jára való odafigyelés nagyon fontos a meghatározások pontosságához és szelektivitásához, ugyanis ezzel fokozhatóak. A kis stabilitású EDTA-komplexet kétértékű féminok képzik, ezek lúgos közegben titrálhatóak.

Reakcióegyenlet:

A pH-t > 12-re állítva:



3.7. Röntgendiffrakció elvi alapja

M. v. Laue munkatársaival 1912-ben feltételezték, hogy amennyiben a röntgensugárzás valóban hullámtermészetű, a kristályok térrácsban pedig az alkotóelemek egymástól meghatározott távolságban helyezkednek el, úgy a kristályrács természetes optikai rácsként viselkedik, amelynek rácsállandója összemérhető a röntgensugár hullámhosszával. Ebben az esetben a röntgensugárnak a kristályrácsra áthaladva elhajlást kell szenvednie.²¹ Így állt elő az úgynevezett Laue-féle diagram.

A későbbiekben ezt a jelenséget W.H.Bragg és V.L. Bragg egyszerűbben, a röntgensugarak visszaverődésével értelmezték. Értelmezésük szerint a különböző rácssíkokon visszaverődő sugarak akkor tudják egymást erősíteni, ha azonos fázisban vannak. Az összes kristályszerkezeti kutatás alapja lett az általuk megállapított Bragg-féle egyenlet:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (13.)$$

Ismerve az alkalmazott röntgensugár hullám hosszúságát és a beesési szöget (θ) a tömegpontok egymástól mért távolsága (d) kiszámítható.²²

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

A kísérleteim során istenmezei kalcium(II)-bentonitot, La(III)-, Ce(III)-, Eu(III)-, Gd(III)-, Dy(III)-, Ho(III)- Yb(III)- perklorát oldatot, perklórsav-oldatot, magnézium-szulfát oldatot,

EDTA-oldatot és 10-es pH-jú puffert alkalmaztam. A következő alpontokban ezeket az anyagokat mutatom be.

4.1.1. Istenmezei kalcium(II)-bentonit

A kalcium(II)-bentonit Istenmezejéről származik. Az összetétele: $(\text{Si}_{7,7}\text{Al}_{0,3})(\text{Al}_{2,6}\text{Fe(III)}_{0,7}\text{Fe(II)}_{0,1}\text{Mg}_{0,5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Ca}_{0,45}$, amelyet röntgenspektrometria útján határoztak meg.

Montmorillonit-tartalma $> 90\%$, melyet röntgendiffrakciós és termoanalitikai vizsgálatok alapján határoztak meg. Egyéb alkotók: 5% kalcit, 3% kaolinit, 1% amorf szilikát, nyomokban kvarc.

Az amorf fázis szilikát szemcsékből áll, mely nem kristályos. A légszáraz minta bázistávolsága (d_{001}) 1.533 nm. Kicserélhető kationként kalciumionokat tartalmaz, amely jó egyezést mutat a bázislaptávolság kétértékű ionok esetén jellemző értékével.

A kation- cserélő- kapacitása a kétértékű kalciumionra nézve 52mmol/100 g, belső fajlagos felülete: $93.5 \text{ m}^2/\text{g}$, teljes fajlagos felülete: $660 \text{ m}^2/\text{g}$.²³⁻²⁴

4.1.2. A ritkaföldfém(III)- oldatok jellemzése és készítése

Az oldatokat a Johnson, Matthey & Co. által gyártott analitikai tisztaságú lantanoida-oxidokból készítettem a következőképpen: a lantanoida-oxidokat Scharlan gyártmányú analitikai tisztaságú tömény sósavban oldottam fel, majd 80°-os vízfürdön szárazra párlás után újra feoldottam desztillált vízben. Az így képződött ritkaföldfém(III)-klorid oldatokhoz Reanal gyártmányú analitikai tisztaságú telített ammónium-karbonát oldatot adtam részletekben. Az oldatból a lantanoida-hidroxid csapadékot a 0,45 mikrométer pórusméretű Sartorius típusú cellulóz-nitrát membránszűrőn szűrtem. A csapadékot szobahőmérsékleten való kiszáradása után $0,3 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú perklórsav-oldattal oldottam fel. Az elkészített lantanoida(III)-perklorát oldatok koncentrációja a 4.1. táblázatban láthatók amelyeket komplexometriás titrálással határoztam meg (3.6. és 4.2.3. fejezetek).

4.1.táblázat: A ritkaföldfémek perklorát oldatainak pH értékei és koncentráció, ill. a bentonit szuszpendálása után kapot pH értékek.

RFF ⁺³	pH(kiindulási)	pH(bentoniton)	kiindulási koncentrációi[mol/dm ³]
Ho	3,906	5,76	1,23E-01

Eu	3,896	5,58	9,93E-02
Gd	3,969	5,589	8,43E-02
Dy	3,939	5,64	8,16E-02
Yb	3,934	5,67	1,02E-01
La	3,981	5,753	7,78E-02
Ce	3,95	5,772	1,10E-01

4.1.3. Perklórsav oldat jellemzése és készítése

A lantanoida(III)-karbonátok oldatba viteléhez és a szükséges pH beállításához 0,3 mol/dm³ koncentrációjú perklórsav-oldatot használtam, melyet a Merck gyártmányú analitikai tisztaságú tömény (70%) perklórsav hígításából készítettem.

4.1.4. EDTA-mérőoldat jellemzése és készítése

A lantanoida koncentrációjának meghatározásához komplexometriás módszert alkalmaztam.

A titrláshoz etilén-diamin-tetraecetsav dinátriumsóját oldottam desztillált vízben. Ez a só levegőn nedvességet is szívhat magába a kristályvizén kívül, ezért 80°C-on tanácsos szárítani mielőtt a kiméréséhez hozzákezdenénk. A reagens kémiai képlete: Na₂H₂C₁₀H₁₂O₈N₂*2H₂O. Móltömeg: 372,1 g/mol.

Közvetlen beméréssel készítettem el a 0,1 mol/dm³ koncentrációjú mérőoldatot a Reanal gyártmányú analitikai tisztaságú etilén-diamin-tetraecetsav dinátrium sóból, melynek pontos koncentrációját magnézium-szulfát oldattal (4.1.5.) határoztam meg.

Ennek a sónak a vízben való feloldását elősegítettem úgy, hogy ~0,5 g nátrium-hidroxidot adtam hozzá. Oldódás után a mérőlombikot jelig töltöttem.²⁵

4.1.5. Magnézium-szulfát oldat jellemzése és készítése

Az EDTA-mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározásához 0,1 mol/dm³ koncentrációjú magnézium-szulfát oldatot készítettem, analitikai tisztaságú, Spektrum 3D gyártmányú magnézium-szulfátból, melynek képlete: MgSO₄*7H₂O. Fontosnak tartottuk, hogy a magnézium-szulfát pontos kristályvíz tartalmát meghatározzuk, ami a következőképpen, történt: 1 grammját 105°C-on légszárazra szárítottam, majd a visszamérést követően kiderült, hogy a 7 kristályvíz helyett csak 3,5 kristályvizet tartalmaz. Tehát az évek során veszített kristályvizéből. Az oldat koncentrációjának kiszámításához ezt a vízvesztési folyamatot korrekcióba vettem.

4.1.6. 10-es pH-jú puffer jellemzése és készítése

Az EDTA-mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározásához 10-es pH-jú pufferre is szükség volt. Ezt 70g analitikai tisztaságú, Reanal gyártmányú ammónium-kloridból és 570 ml analitikai tisztaságú, szintén Reanal gyártmányú 25%-os ammónia oldat elegyítésével készítettem, amit 1 dm³-re töltöttem jelig desztillált vízzel.²⁶

4.2 Kísérleti eljárások

4.2.1. EDTA-mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározása meghatározása

A koncentráció meghatározást a következőképpen végeztem: 2,5 cm³ 0,1 mol/dm³ koncentrációjú magnézium-szulfát oldathoz 10 cm³ desztillált vizet, 2 cm³ 10-es pH-jú puffert és spatula hegynyi Eriokromfekete-T indikátort adtam. Titráltam a még ismeretlen koncentrációjú EDTA- mérő-oldattal. Színátcsapás előtt pár percig melegítettem 80°C-os rezsón. Majd a fogyásokból, az alább látható képlet alapján számítottam ki a koncentrációt.

Koncentráció-számítás: $c = \frac{a}{b}$, ahol „a” a titrált fémsó mérőoldata, cm³-ben; „b” a titráláshoz fogyott EDTA, cm³-ben.²⁷

4.2.2. Ritkaföldfém(III)-perklorát-oldatok pH-jának mérése

A preparált oldatok pH értékeit Metrohm 721 NET típusú pH mérő, és Metrohm 6.0234.110 típusú kombinált üvegelektrod segítségével mértem. A kiindulási oldatok és a bentoniton lévő felülúszó pH-át is ezzel a műszerrel mértem. A mért eredmények a 4.1. táblázatban láthatók.

4.2.3. Ritkaföldfém(III)-perklorát- oldatok pontos koncentrációjának meghatározása

A dolgozat 4.1.2 fejezetében leírt módon preparált ritkaföldfém(III)-perklorátok koncentrációinak meghatározását a következőképpen végeztem: 1 cm³ ritkaföldfém(III)-perklorát-oldathoz ~1 g analitikai tisztaságú, Reanal gyártmányú hexametlién-tetraamint, 20 cm³ desztillált vizet adtam és xilenolorange indikátor jelenlétében színállandóságig titráltam.²⁸ A 4.1. táblázatban láthatók a kapott koncentráció értékek.

4.2.4. Ca(II)-ion koncentrációjának meghatározása

Munkám során a bentonitról a ritkaföldfémionok kicserélődése következtében oldatba került Ca(II)-ion meghatározását komplexometriásan (3.6. fejezet) metiltimolkék indikátor jelenlétében 0,1 mol/dm³ koncentrációjú EDTA-mérőoldattal végeztem. A pH belállítását úgy végeztem, hogy 1 cm³ szűrlethez 1 cm³ 0,1 mol/dm³ koncentrációjú NaOH- oldatot adtam.

Minden esetben három párhuzamos mérést végeztem, s a fogyások alapján számítottam ki a koncentrációját (5.2. ábra).

4.2.5. Ritkaföldfémion szorpciós vizsgálatai kalcium-bentoniton

Analitikai pontossággal kimért (2-2 g) kalcium-bentonitot hét centrifugacsőbe helyeztem. Ezekre vittem fel a hét különböző ritkaföldfém(III)-perklorát oldatot. A leghígabb koncentrációjú oldatból ((La(ClO)₄)₃) automata pipettával 10 ml-t mértem rá a bentonitra. A töményebb oldatokra arányosan kevesebbet tettem, de mindegyiket kiegészítettem 10 cm³-re desztillált vízzel. Így valamennyi oldat koncentrációja $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ lett. Ezután 5 órán keresztül rázattam csavaros/dugós edényben. Majd a bentonitot szűrtem 0,45 mikrométer pólusméretű cellulóz-nitrát szűrőlapon. A szűrőlapon fennlévő bentonitot levegőn súlyállandóságig szárítottam, majd elporítottam achátmozsárban és újra rámértem a megfelelő mennyiségű lantanoida(III)-perklorátot. Ezt a műveleti sort még kétszer ismételt meg.

4.2.6. Szilárd minták mérése röntgen fluoreszcencia analízissel

A 4.2.5. fejezet szerinti eljárással előállított ritkaföldfémionokat tartalmazó bentonitok ritkaföldfémion-koncentrációját röntgenfluoreszcencia analízissel határoztam meg. A mintákat a REA mérésekhez úgy készítettem elő, hogy az egyensúlyi viszonyokat tükröző, vizes fázistól elválasztott bentonitokat szobahőmérsékleten szárítottam súlyállandóságig, achátmozsárban eldörzsöltem, tömegeit pontosan rögzítettem, majd pasztillává préseltem. A megprésselt minták tömegét analitikai mérlegen mértem, melyek közelítőleg 200 mg tömegűek voltak.

A pasztillák előnye, hogy reprodukálható síkfelületen történik a mérés, és így a felületi hatások nem befolyásolják a mért intenzitást, illetve, minden pasztilla felülete azonos méretű, így azok egymással összevethetőek. A porítás az esetleges inhomogenitások megszüntetését szolgálja mind sűrűség, mind koncentráció tekintetében.

4.2.2. A lantanoida(III)-perklorátok koncentrációjának meghatározása

A laboratóriumban már meglévő pontos koncentrációjú lantanoida(III)-bentonit keverékeket tartalmazó pasztillákat felhasználva kalibrálást végeztem REA módszerrel. A kalibrálást követően, a saját ritkaföldfém-bentonit pasztilláimat is ugyanezzel a módszerrel mértem. A kalibráló egyenes segítségével állapítottam meg, a szilárd mintáimon lévő ritkaföldfém(III)-ionok koncentrációját.

A REA mérésekhez előkészített pasztillákat az ATOMKI-ban kifejlesztett 20 mm² felületű, 3,5 mm-es kiürített réteggel rendelkező Si (Li)-detektorból, NZ-860 jelű mérőfejből és NZ-870 típusú jelformálóból álló energiadiszperzív röntgen spektrométerrel mérjük. A Si (Li)-detektor energiafelbontása a Fe K_α-vonalára 190 eV. A mérésekhez gyors ADC-t, S 100-as kártyával és programmal (CANBERRA) bővített személyi számítógépet használtam.

A lantanoida-ionok koncentrációját a K_α-vonalának intenzitás mérésével határoztam meg. Gerjesztő forrásként 185 MBq ²⁴¹Am-ból készült zárt gyűrűforrást használtam. A ²⁴¹Am felezési ideje: 432,2 év, a gerjesztéshez az 59,5 keV-os fotonját használjuk fel, ami kívül esik a spektrométerünk érzékelési tartományán, így a spektrumban csak a gerjesztett elemek K_α-vonalai jelennek meg kb. 4 keV-41 keV energiatartományban. A K_α-vonalat a spektrométer 0,4-0,8 keV közti félérték-szélességgel méri 1%-os mérési pontosság alatt. A lantanoidákat a K_α vonalán mértem (4.2. táblázat), kivétel az itterbium mert abban az esetben az L_α (7,4156 keV) és L_β (8,4018 keV) vonalán mértem. Abból az okból kifolyólag, hogy a K_α – vonal energiája már nagyobb volt, mint a ²⁴¹Am-é.

4.2.táblázat Mért RFF³⁺-ionok K_α-ja és félérték-szélessége²⁹

RFF	K _α [keV]	FWHM [keV]
Ho	47,5467	0,5
Gd	42,9962	0,45
Eu	41,5422	0,4
Dy	45,9984	0,45
La	33,4418	0,8
Ce	34,7197	0,7

4.2.3. Bázislap távolság meghatározása

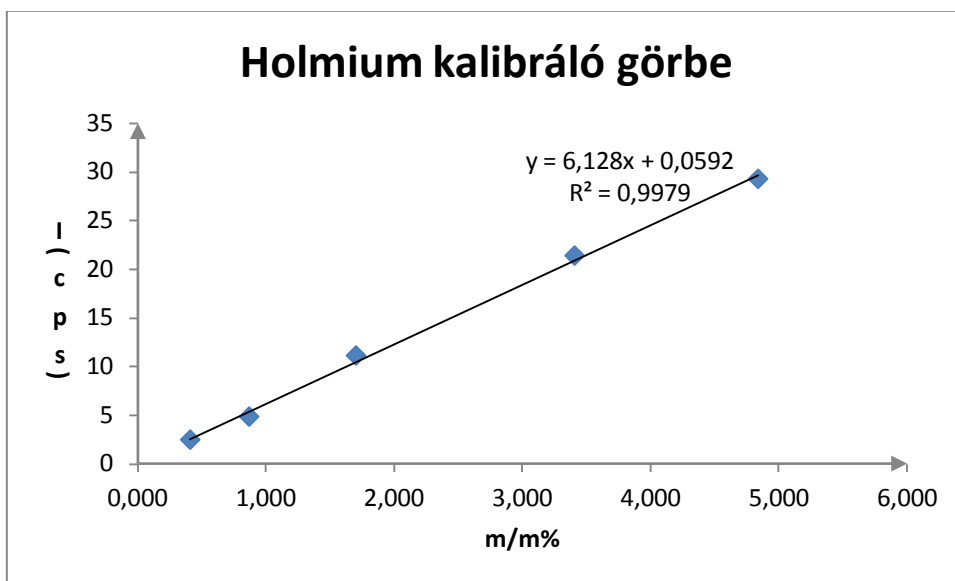
Az előállított ritkaföldfém-bentonitok d(001) bázislap-távolságát röntgendiffrakciós analízissel határoztuk meg. A méréseket számítógép vezérelt Philips PW1710 típusú diffraktométerrel végeztük, a Cu K_α vonalán, amely 30mA-en és 40kV gyorsító feszültséggel működik grafit monokromátorral, a készülék beolvasási sebessége 2°2θ min⁻¹. Az eredményeket az 5.3. fejezetben tüntettem fel az 5.3. ábrán, ill. 5.3. táblázatban értékeltem ki.

5. Kísérleti eredmények és kiértékelésük

5.1. A lantanoidák kalibrációs görbéje és a bentonitban megkötött pontos koncentrációjuk

A lantanoida(III)-ionok pontos koncentrációjának REA módszerrel történő meghatározása során kapott kalibrációs görbéket a következőkben mutatom be.

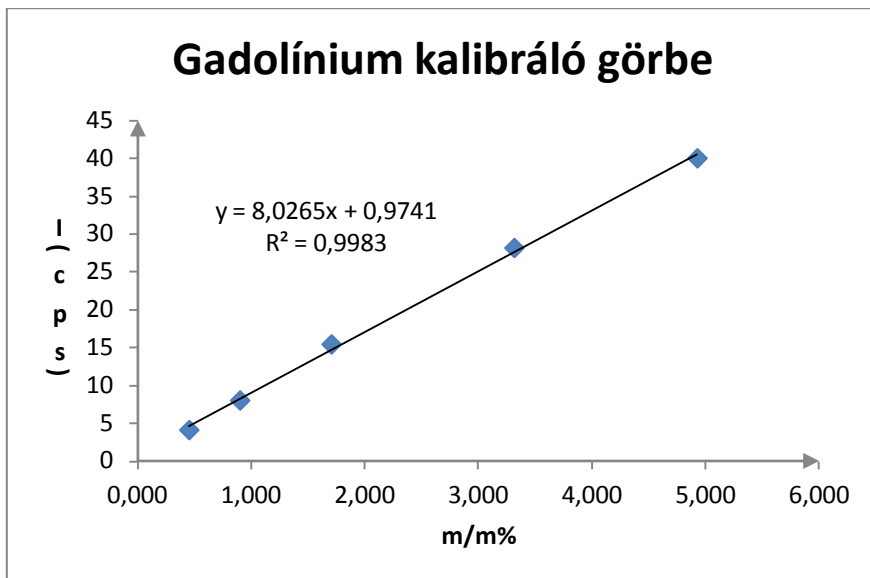
A holmium kalibrációs görbéje az 5.1-es ábrán látható. A holmium $K\alpha$ -vonalán mért intenzitást (cps = count per second) a tömeg% függvényében ábrázoltam. A pontok egyenessel történő illeszthetősége (regresszió négyzete) 99,79 %-os, ezt a tartományt lineáris függvénnyel közelítettem. A regresszió négyzetének értéke megközelíti a 100%-ot, ebből lehet következtetni a pontos munka végzésre. A kalibráló görbe elnevezés helyett írhattam volna azt, hogy kalibráló egyenes, hiszen a pontok közel egy egyenesen helyezkednek el. A holmium koncentrációja: $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Ezt a koncentráció értéket a harmadik cserét követően elkészített pasztilla mérése alapján kaptam.



5.1.ábra: A holmiumion $K\alpha$ -vonalán mért intenzitása (cps) a tömeg% függvényében

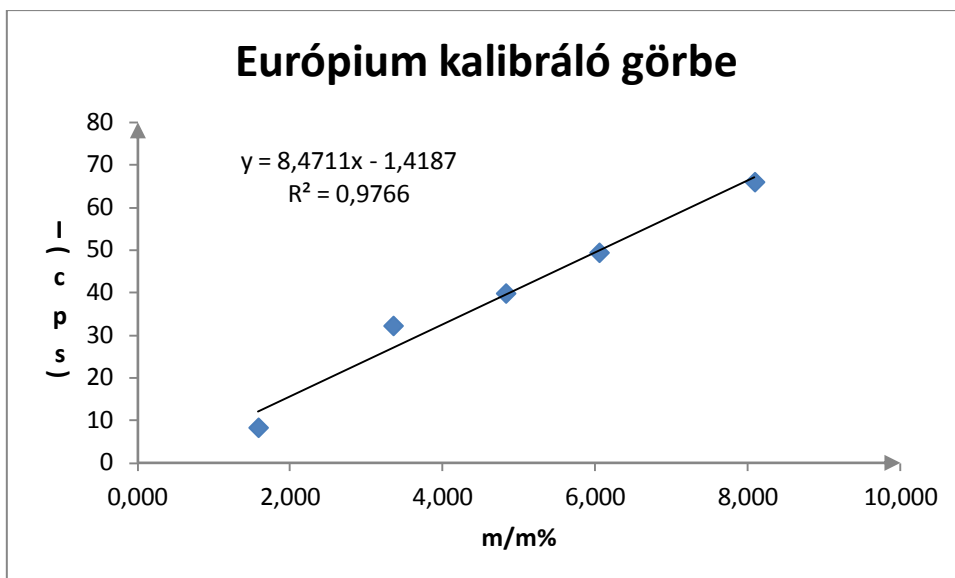
A gadolínium kalibrációs görbéje az 5.2-es ábrán látható. A gadolínium $K\alpha$ -vonalán mért intenzitását (cps = count per second) a tömeg% függvényében ábrázoltam. A pontok egyenessel történő illeszthetősége (regresszió négyzete) 99,83 %-os, ezt a tartományt lineáris függvénnyel közelítettem. A regresszió négyzetének értéke megközelíti a 100%-ot, ebből lehet következtetni a pontos munka végzésre. A kalibráló görbe elnevezés helyett írhattam volna azt, hogy kalibráló egyenes, hiszen a pontok közel egy egyenesen helyezkednek el. A

gadolinium koncentrációja: $3,1 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Ezt a koncentráció értéket a harmadik cserét követően elkészített pasztilla mérése alapján kaptam.



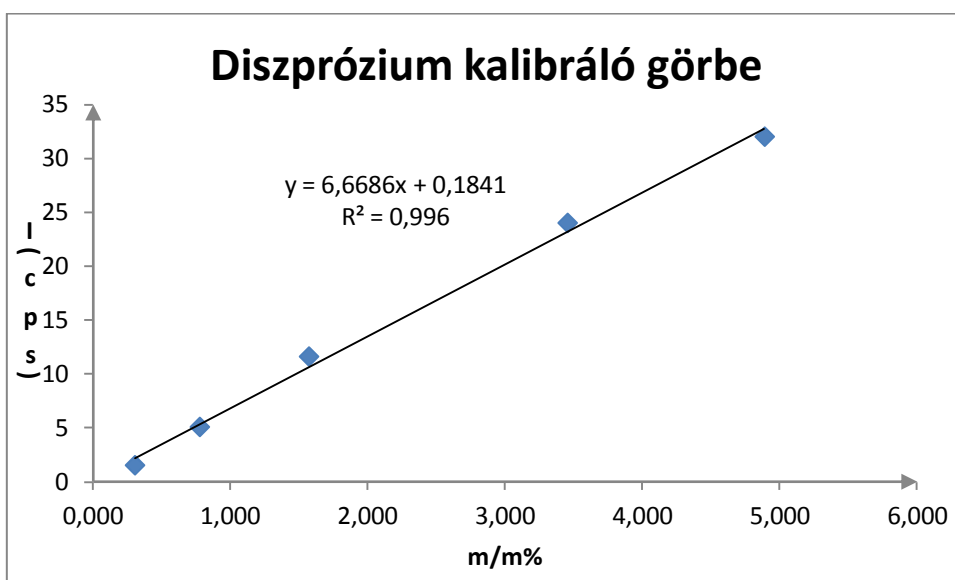
5.2. ábra: Gadolíniumion K_{α} -vonalán mért intenzitása (cps) a tömeg% függvényében

A eurórium kalibrációs görbéje az 5.3-es ábrán látható. Az eurórium K_{α} -vonalán mért intenzitását (cps = count per second) a tömeg% függvényében ábrázoltam. A pontok egyenessel történő illeszthetősége (regresszió négyzete) 97,66 %-os, ezt a tartományt lineáris függvénnyel közelítettem. A regresszió négyzetének értéke megközelíti a 100%-ot, ebből lehet következtetni a pontos munka végzésre. A kalibráló görbe elnevezés helyett írhattam volna azt, hogy kalibráló egyenes, hiszen a pontok közel egy egyenesen helyezkednek el. Az eurórium koncentrációja: $3,02 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Ezt a koncentráció értéket a harmadik cserét követően elkészített pasztilla mérése alapján kaptam.



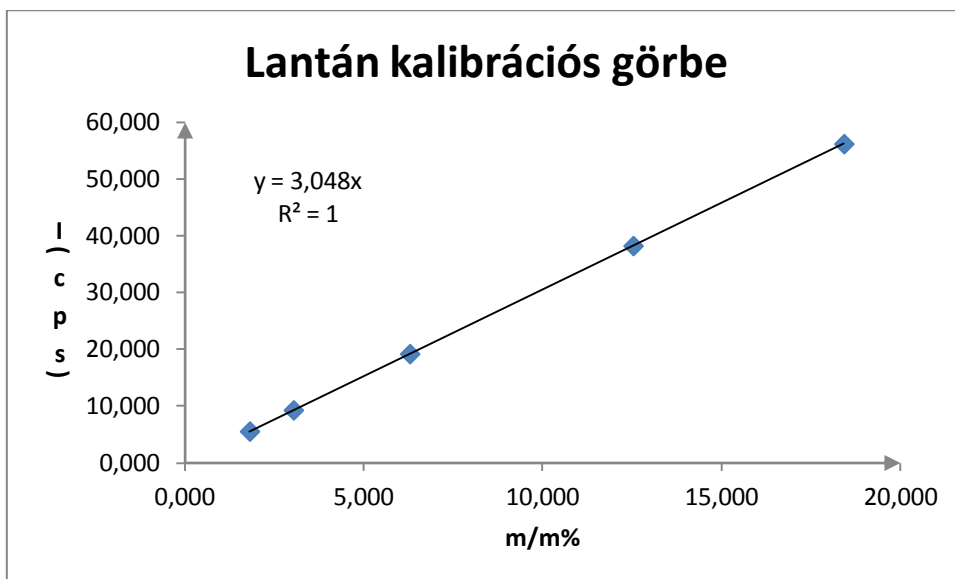
5.3.ábra: Európium $K\alpha$ vonalán mért intenzitása (cps) a tömeg% függvényében

A diszprózium kalibrációs görbéje az 5.4-es ábrán látható. A diszprózium $K\alpha$ -vonalaán mért intenzitását (cps = count per second) a tömeg% függvényében ábrázoltam. A pontok egyenessel történő illeszthetősége (regresszió négyzete) 99,6 %-os, ezt a tartományt lineáris függvénnyel közelítettem. A regresszió négyzetének értéke megközelíti a 100%-ot, ebből lehet következtetni a pontos munka végzésre. A kalibráló görbe elnevezés helyett írhattam volna azt, hogy kalibráló egyenes, hiszen a pontok közel egy egyenesen helyezkednek el. A diszprózium koncentrációja: $3,06 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Ezt a koncentráció értéket a harmadik cserét követően elkészített pasztilla mérése alapján kaptam.



5.4.ábra: Diszprózium $K\alpha$ vonalán mért intenzitása(cps) a tömeg% függvényében

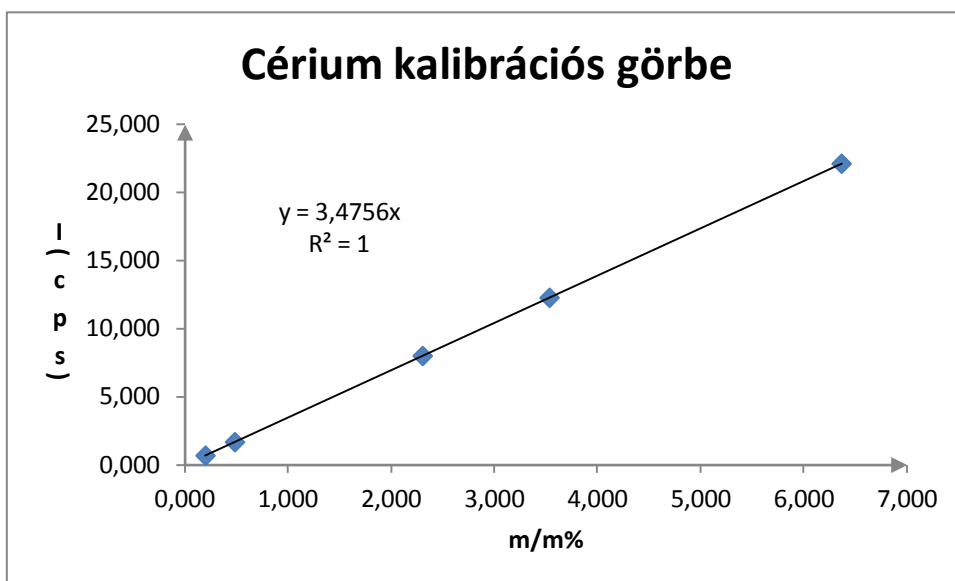
A lantán kalibrációs görbéje az 5.5-ös ábrán látható. A lantán $K\alpha$ -vonalán mért intenzitását (cps = count per second) a tömeg% függvényében ábrázoltam. A pontok egyenessel történő illeszthetősége (regresszió négyzete) 100 %-os, ezt a tartományt lineáris függvénnyel közelítettem. A regresszió négyzet értékéből kitűnik, hogy mennyire pontosan dolgoztam. A kalibráló görbe elnevezés helyett írhattam volna azt, hogy kalibráló egyenes, hiszen a pontok közel egy egyenesen helyezkednek el. A lantán koncentrációja: $9,89 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Ezt a koncentráció értéket a harmadik cserét követően elkészített pasztilla mérése alapján kaptam.



5.5.ábra: Lantán $K\alpha$ vonalán mért intenzitása(cps) a tömeg% függvényében

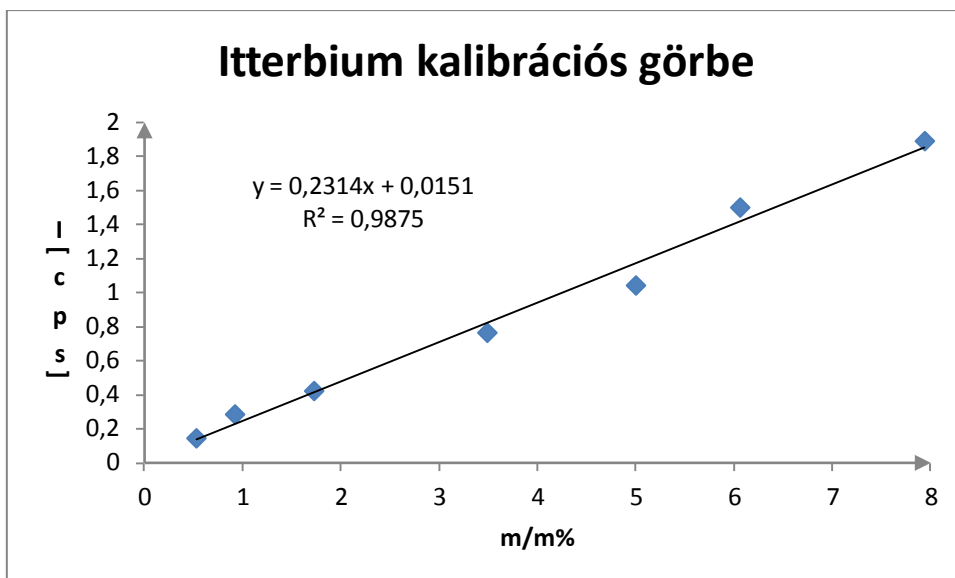
A cérium kalibrációs görbéje az 5.6-os ábrán látható. A cérium $K\alpha$ -vonalán mért intenzitását (cps = count per second) a tömeg% függvényében ábrázoltam. A pontok egyenessel történő illeszthetősége (regresszió négyzete) 100 %-os, ezt a tartományt lineáris függvénnyel közelítettem. A regresszió négyzet értékéből kitűnik, hogy mennyire pontosan dolgoztam. A kalibráló görbe elnevezés helyett írhattam volna azt, hogy kalibráló egyenes, hiszen a pontok közel egy egyenesen helyezkednek el. A cérium koncentrációja: $2,85 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Ezt a

koncentráció értéket a harmadik cserét követően elkészített pasztilla mérése alapján kaptam.



5.6.ábra: Cérium $K\alpha$ vonalán mért intenzitása (cps) a tömeg% függvényében

Az itterbium kalibrációs görbéje az 5.7-es ábrán látható. Az itterbium L_α és L_β -vonalaán mért intenzitását (cps = count per second) a tömeg% függvényében ábrázoltam. A pontok egyenessel történő illeszthetősége (regresszió négyzete) 98,75%-os, ezt a tartományt lineáris függvénnyel közelítettem. A regresszió négyzetének értéke megközelíti a 100%-ot, ebből lehet következtetni a pontos munka végzésre. A kalibráló görbe elnevezés helyett írhattam volna azt, hogy kalibráló egyenes, hiszen a pontok közel egy egyenesen helyezkednek el. Az itterbium koncentrációja: $2,89 \cdot 10^{-4}$ mol/g. Ezt a koncentráció értéket a harmadik cserét követően elkészített pasztilla mérése alapján kaptam.

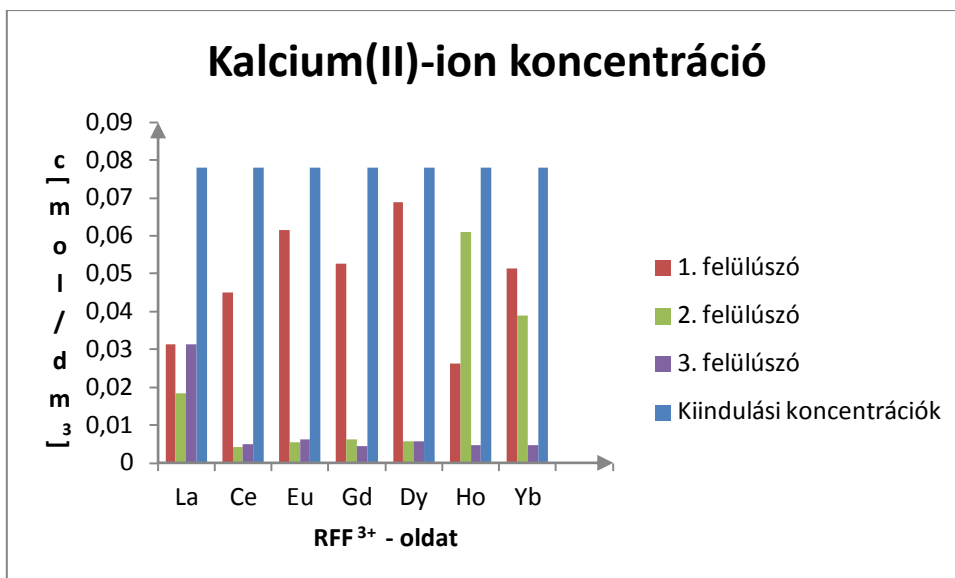


5.7. ábra: Az itterbium L_{α} - és L_{β} - vonalán mért intenzitása (cps) a tömeg% függvényében

5.2 A felülúszóban lévő kalcium(II)-ion koncentrációja a harmadik cserét követően

Munkám a két-, ill. háromértékű ionok cseréjének tanulmányozásából áll. Ezért minden egyes cserét követően a felülúszóban jelen lévő kétértékű-ionok (kalcium-ionok) koncentrációit határoztam meg komplexometriás titrálással (4.2.3. fejezet).

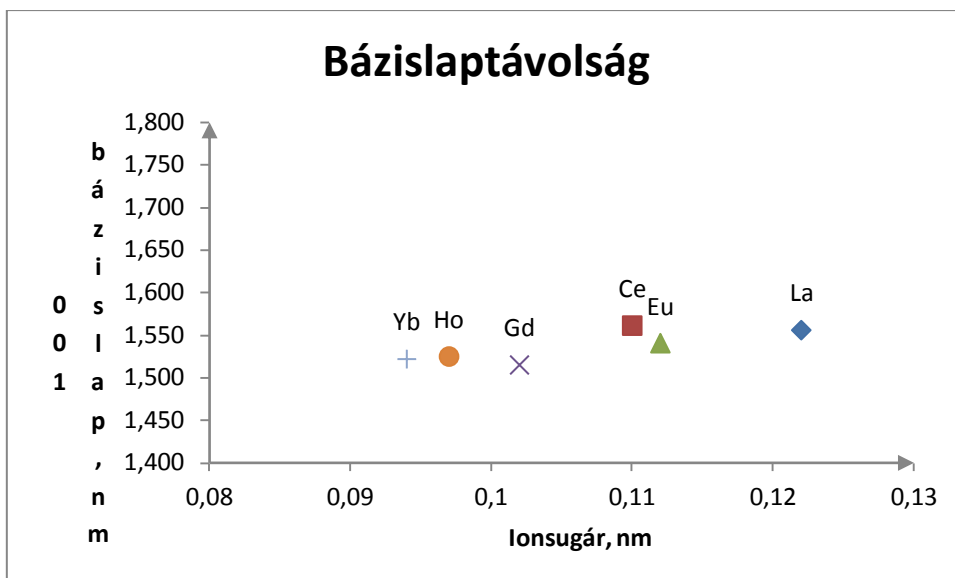
Ennek az eredményeit az 5.2. ábrán tüntetem fel, ahol a koncentrációt ábrázolom az egyes ritkaföldfémek esetén. A ritkaföldfém(III)-ionok kiindulási koncentrációját is feltüntettem, így jól látható az, hogy a bentoniton lévő kalcium(II)-ionok milyen mértékben cserélődtek ki egy-egy cserét követően. A lantán viselkedése, amint azt a REA koncentráció mérés is mutatja, eltér a többitől, aminek okát majd még vizsgálni kell. Abban az esetben, amikor már a ritkaföldfém(III)-ion koncentrációja eléri a $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ mol/g-ot majdhogynem felesleges a második, ill. harmadik csere.



5.8. ábra: A kiindulási ritkaföldfém(III)-ion (RFF^{3+}) - és lejtött kalcium(II)-ion koncentrációja mol/dm^3 -ben kifejezve. A ritkaföldfém(III)-perklorát oldatok kiindulási koncentrációihoz viszonyított kalcium(II)-ion koncentrációi egy-egy cserét követően.

5.3. Bázislaptávolság

A 4.2.3. fejezetben említett módon meghatározott bázislapok távolságának kiértékelő diagramja látható az 5.3 ábrán. Az ionsugár függvényében ábrázoltam a bázislapok távolságát. Nagyon szépen látszik a diagrammon, hogy közel egy egyenesre esnek a pontok. Ebből azt állapíthatjuk meg, hogy a kétértékű- ionok kicserélődtek a háromértékű- ionokra. A kétértékű kalcium-ion d(001) bázislaptávolsága 1,492 nm a háromértékű ritkaföldfém- ionok bázislaptávolsága pedig 1,556-1,515 nm-es tartományba esik. A bázislap növekedése megerősíti a kationcserét.



5.9.ábra: Az bázislaptávolság[nm] az ionsugár függvényében [nm].

Az 5.3. táblázatból kitűnik, hogy kationok cseréje a La^{3+} -iont kivéve ~90%-ban végbemegy. A lantán esetében kirívóan magas a megkötött ionok mennyisége. Ennek okát további vizsgálatokkal lehet kideríteni, amit a következő munkám egyik céljául tűztünk ki.

5.3.táblázat: A bentoniton lévő összes ion koncentrációja [ekv/g], a cserekapacitás [%], az ionsugár [nm^2] és a 001-es bázislap [nm] összefoglaló táblázata.

RFF ³⁺	összes ion ekv/g	csere%	Ionsugár [nm^2]	001 bázislap, nm
La	2,97E-03	285,29	0,122	1,556
Ce	8,55E-04	82,21	0,11	1,561
Eu	9,09E-04	87,40	0,112	1,541
Gd	9,30E-04	89,42	0,102	1,515
Dy	9,18E-04	88,27	0,099	
Ho	8,40E-04	80,77	0,097	1,525
Yb	8,67E-04	83,37	0,094	1,522

6.Összefoglalás

Munkám során Ca-bentonitból ritkaföldfém-bentonitokat állítottam elő háromszoros ioncserével. A lejött kalciumion mennyiségét komplexometriásan határoztam meg, a bentoniton megkötött ritkaföldfémek mennyiségét röntgenfluoreszcencia spektroszkópiával mértem, és végezetül a bázislap távolságot röntgendiffrakcióval állapítottam meg.

A lejött kalciumion esetében megállapítható hogy a lejövő kalciumionok mennyisége az első csere esetén lényegesen meghaladja a második és harmadik cserére jellemző értékeket, tehát itt már kevesebb kation cserélődik, így feleslegessé válik több esetben a második, ill. harmadik csere.

A bentonitban megkötődött ritkaföldfémionok koncentrációját és a lejött kalcium-ion koncentrációját a cserekapacitáshoz hasonlítva egyértelműen látszik, hogy a csere végbe ment.

A bázislap távolságból jól látszik, hogy a kalcium(II)-ion helyére kerültek a ritkaföldfém(III)-ionok. Így a bázislap növekedése is megerősíti az ionok cseréjét.

Összességében azt a konklúziót vonhatjuk le, hogy a kationcsere ~90%-ban végbement a vizsgált ritkaföldfémek esetében. Ennek megerősítése érdekében célul tűztam ki a maradék (Pr-, Nd-, Sm-, Tb-, Er-, Tm-, Lu-) ritkaföldfém-ionok esetében való vizsgálatokat. A megállapításból kivételt képez a lantánion, amire kifejezetten nagy értéket kaptam. Ennek a magyarázata további vizsgálatokat igényel.

7.Summary

In this work rare earth bentonite was prepared from Ca-bentonite by three consecutive ion exchange. The amount of calcium-ions leaving bentonite was determined by complexometric titration, the amount of REE-ions was determined by X-ray-fluorescence-spectrometry; and finally the basal spacing was determined by X-ray diffraction studies.

Calcium-ion concentrations was much higher in the first exchange than in the second and the third ones, so the second and third exchanges become unnecessarily.

In the other hand, the comparison of the REE(III)-ion concentrations and calcium(II)-ion concentrations with the exchange capacity proved that the ion exchange has occurred.

The basal spacings reveal that the divalent ions are exchanged with trivalent ions. So, the growth of basal spacing confirms the ion-exchange.

Overall, we can conclude that cca. 90% of calcium ions was exchange to the ion of the studied rare earth elements. In order to confirm this, the residual rare earth elements (Pr-, Nd-, Sm-, Tb-, Er-, Tm-, Lu-) should be studied, too. La(III) –ion showed extreme values of sorption, this needs further investigations.

8.Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek Dr. M. Nagy Noémi egyetemi docensnek kutatásaim során nyújtott körültekintő irányításáért, türelméért, hasznos észrevételiért. Dr. Kónya József professzor úrnak segítségéért és értékes tanácsaiért.

Köszönettel tartozok Nemes Zoltán tudományos segédmunkatársnak a gyakorlati munkában adott tanácsaiért, továbbá Gombosné Németh Éva vegyész technikusnak a kísérleteim során nyújtott segítségéért.

9. Irodalomjegyzék

1. van Olphen, H.: An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd edition. New York: Wiley and Sons 1977.
2. Filep György és Hargitai Istvánné: Kationkicserélődési folyamatok kiértékelése talaj-oldat rendszerekben Agrokémia és talajtan 25. 231-252. 1976
3. Lagaly, G. & Ziesmer S.: Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. - Advances in Colloid and Interface Science 100 –102, 105-128, 2003
4. Peyrovi, M. H., Mahdavi, V., Salehi, M. A., Mahmoodian, R., Oxidation of alcohols with tert-butylhydroperoxide catalyzed by Co(II) complexes immobilized between silicate layers of bentonite, Catalysis Communications, Vol.6, Iss.7, pp.476-479, (2005)
5. Kónya J., M.Nagy N. Talaj és környezet 89.o.,2002
6. Filep György: Talajkémia, Akadémiai Kiadó Budapest. 1988

7. van Olphen H., An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Interscience, NY. 1977
8. Némecz E-, Agyagásványok Akadémiai Kiadó Budapest, 1973
9. Soltész László Diplomamunka, A pH hatása a szamárium- és lutécium ionok megkötődésére kalcium(II)-bentoniton, 7.o. 2010.
10. D. G. Strawn & D.L. Sparks: J. Coll. Interface. science. 216 kötet 257-269o. 1999
11. Chemistry of the Elements 2ed. by N.N. Greenwood and A. Earnshaw III. kötet 1685-1713.o. 1997
12. Chemistry of the Elements 2ed. by N.N. Greenwood and A. Earnshaw III. kötet 1689.o. 30.1 ábra 1997
13. Chemistry of the Elements 2ed. by N.N. Greenwood and A. Earnshaw III. kötet 1692.o.30.2 ábra 1997
14. Lengyel Béla, Proszt János, Szarvas Pál, Általános és szervetlen kémia, Tankönyv Kiadó Budapest 1964
15. Kónya J., M.Nagy N. Agrokémia és talajtan 40.47. 1991
16. M.N.Noémi, Kónya J. személyes közlés 2013
17. R.Teritian, F.Claiss: Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Part1 Chapter 1, 3-4o. Heyden&Son Ltd,1982
18. R.Teritian, F.Claiss: Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Part2 Chapter 4-5, Pages 51-83. Heyden&Son Ltd,1982
19. R.Teritian, F.Claiss: Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis Part3 Chapter 8, Pages 118-120. Heyden&Son Ltd,1982
20. Farkas Etelka Analitikai Kémiai I. gyakorlatok 23.o., 2007
21. Koch S. és Sztrókay K.I.: Ásványtan I.kötet, 2.rész, 113.o. 1986
22. Fux V. : Kristálytan 2. fejezet, 78-79.o. 1975

23. J. Kónya, N.M.Nagy, K.Szabó: The studi of ion-exchange processes in systems of zinc(II)-calcium-soils by radioisotopich tracer method, Reactive Polymers, 7., 203-209. o., 1988
24. Pungor E. : Analitikai kémia. Tankönyvkiadó, Budapest; 1981
- 25.Sajó István: Komplexometria, 101.o.1962
26. Sajó István: Komplexometria, 111.o. 1962
27. Sajó István: Komplexometria, 104-105.o. 1962
28. Sajó István: Komplexometria, 134., 166-167.o. 1962
- 29.J.A.Barden, Rev.Mod.Phys. 39,78; 1967