

Modely sorpčních, ionově výměnných a povrchově-komplexačních reakcí

Josef Zeman

Obsah

1	Koncept distribučních (K_d) koeficientů	2
2	Freundlichova adsorpční izoterma	3
3	Langmuirova adsorpční izoterma	4
4	Porovnání sorpčních izoterm.....	4
5	Ionová výměna	5
6	Povrchová komplexace.....	6

Sorpce na pevný substrát může významně omezit mobilitu některých rozpuštěných složek, zvláště těch, které jsou ve vodě přítomny v nízkých koncentracích. Nejjednoduššími modely jsou koncepty distribučních koeficientů a Freundlichova a Langmuirova izoterma.

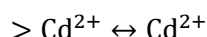
1 Koncept distribučních (K_d) koeficientů

Koncept distribučních koeficientů je v environmentální geochemii nejrozšířenější metodou užívanou k předvídání sorpce kontaminantů na pevný substrát (sedimenty, horniny). Distribuční koeficient je K_d je jednoduše poměr množství sorbovaného a rozpuštěného kontaminantu. Sorbované a rozpuštěné množství je obvykle vyjádřeno v jednotkách molů na gram suchého substrátu (mol g^{-1}) a molů na mililitr roztoku (mol ml^{-1})

$$K_d = \frac{m_{>\text{Cd}^{2+}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right)}{c_{\text{Cd}^{2+}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)} = \frac{m_{>\text{Cd}^{2+}}}{c_{\text{Cd}^{2+}}} \left(\frac{\text{l}}{\text{g}} \right)$$

Hodnota K_d je čistě popisná, přesto se předpokládá, že jeho hodnota je v rozsahu sledovaných geochemických podmínek konstantní a umožňuje předvídat chování kontaminantu. Tento předpoklad samozřejmě obecně neplatí. Hodnota K_d se ostře mění s hodnotou pH, koncentrací kontaminantu, zastoupením složek a jejich specií a dalšími. Naměřená hodnota je přímo vázána na konkrétní roztok a substrát.

Koncept distribučního koeficientu K_d předpokládá chemickou reakci, ale nijak ji nedefinuje. V geochemickém modelování se předpokládá, že reakce sorpce a desorpce odpovídá reakci



kde $> \text{Cd}^{2+}$ je sorbovaná forma ionu kadmia. V geochemických modelech, které počítají s aktivitou místo koncentrací, je distribuční koeficient pro tuto reakci definován jako poměr množství sorbované látky vůči aktivitě volného ionu

$$K_d^* \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = \frac{m_{>\text{Cd}^{2+}} n_w}{a_{\text{Cd}^{2+}} n_s}$$

kde K_d^* je tzv. reakční distribuční koeficient, $m_{>\text{Cd}^{2+}}$ je molální koncentrace sorbované specie, $a_{\text{Cd}^{2+}}$ je aktivitavolného ionu, n_s je hmotnost suchého substrátu s systému a n_w je hmotnost vody v kg. Takto definovaný distribuční koeficient se poněkud liší od distribučního koeficientu K_d , který má jednotky mol g^{-1} . Úpravou získáme pro adsorbované množství kontaminantu

$$m_{>\text{Cd}^{2+}} = \frac{K_d^* n_w}{n_s} a_{\text{Cd}^{2+}}$$

Jak je patrné, liší se distribuční koeficient a reakční distribuční koeficient ve dvou věcech. Místo koncentrace ionu v roztoku je užito jeho aktivity, proto musí být koeficient K_d korigován aktivitním koeficientem specie. Hodnota K_d^* například pro Cd^{2+} je v mol g^{-1} může být odvozena z K_d v jednotkách $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ podle vztahu

$$K_d^* = \frac{\rho_w}{1000 \gamma_{\text{Cd}^{2+}}} K_d$$

kde ρ_w je hustota vody a $\gamma_{\text{Cd}^{2+}}$ je aktivitní koeficient volného ionu kadmia. Pro úvodní odhad K_d^* za předpokladu hustoty vody $\sim 1 \text{ g cm}^3$ a velmi zředěného roztoku s jednotkovým aktivitním koeficientem $\gamma_{\text{Cd}^{2+}}$ pak stačí K_d dělit tisícem.

Mnohem významnější problém souvisí s tím, že jednoduchý volný ion představuje celkovou koncentraci složky. Například kadmium je ve vodě při pH 12 prakticky všechno přítomno v podobě specie $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a volné iony Cd^{2+} ve vodě téměř nejsou. Klasický model tedy bude předvídat distribuci kadmia mezi roztokem a substrátem, která se bude velmi lišit od skutečnosti. To ukazuje, že je velmi důležité aplikovat klasický distribuční koeficient za podmínek, které jsou podobné podmínkám, při kterých byl stanoven distribuční koeficient K_d .

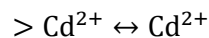
2 Freundlichova adsorpční izoterma

Freundlichova adsorpční izoterma je empirický popis sorpce specie podobný konceptu distribučního koeficientu, liší se však výpočtem poměru sorbované a rozpuštěné frakce kontaminantu. V modelu je rozpuštěné množství kontaminantu, které je ve jmenovateli umocněno exponentem menším než jedna. Poměr, který je představován Freundlichovým koeficientem K_F , je stejně jako exponent n_F , konstantní

$$K_F = \frac{m_{>\text{Cd}^{2+}}}{c_{\text{Cd}^{2+}}^{1/n_F}}$$

Protože je jmenovatel umocněn na číslo odlišné od jedné, nejsou jednotky obvykle udávány a je třeba věnovat pozornost jednotkám, ve který byl distribuční koeficient K_F určen. Exponent n_F menší než jedna předvídá, že při vyšších koncentracích kontaminantu je sorpce méně účinná. Při hodnotě koeficientu n_F blíží se k jedné přechází Freundlichova adsorpční izoterma na lineární sorpci podle konceptu distribučního koeficientu K_d , kdy je sorpce stejně účinná při všech koncentracích kontaminantu.

Pro sorpční reakci



je pak reakční Freundlichův adsorpční koeficient vyjádřen v podobě

$$K_F^* \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right) = \frac{m_{>\text{Cd}^{2+}} n_w}{a_{\text{Cd}^{2+}}^{1/n_F} n_s}$$

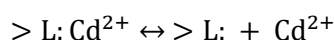
a adsorbované množství kontaminantu dáno rovnicí

$$m_{>\text{Cd}^{2+}} = \frac{K_F^* n_w}{n_s} a_{\text{Cd}^{2+}}^{1/n_F}$$

3 Langmuirova adsorpční izoterma

Langmuirova adsorpční izoterma poskytuje vylepšení konceptu distribučního koeficientu K_d a Freundlichovy adsorpční izotermy v tom, že zahrnuje do sorpce hmotnostní bilanci se sorbujícími místy. Z tohoto důvodu se nemůže kontaminant na substrát sorbovat nekonečně, protože počet sorpčních míst je omezený. Pokud výpočet sorpce zahrnuje více vodných specií, pak zahrnuje také konkurenční sorpci a výpočet je znám jako konkurenční Langmuirův model.

Langmuirova adsorpční izoterma předpokládá sorpci a desorpci podle reakce



kde $>L: Cd^{2+}$ je sorpční místo obsazené ionem kadmia a $>L:$ je neobsazené sorpční místo. Rovnovážná konstanta pro reakci má pak tvar

$$K = \frac{m_{>L:} a_{Cd^{2+}}}{m_{>L:Cd^{2+}}}$$

kde $m_{>L:}$ a $m_{>L:Cd^{2+}}$ jsou molální koncentrace neobsazeným a obsazených sorpčních míst a $a_{Cd^{2+}}$ je aktivita volného ionu kadmia. Rovnovážné konstanty jsou často uváděny v koncentračních jednotkách, a tak by měly být pro geochemické modely opraveny na aktivity. Z experimentálního měření je určena nejen rovnovážná konstanta, ale také povrchová sorpční nebo výměnná kapacita a je obvykle udávána jako počet sorpčních míst v molech na gram suchého substrátu.

Povrchová sorpční kapacita je dána celkovým počtem sorpčních míst (obsazených i neobsazených)

$$m_C = m_{>L:} + m_{>L:Cd^{2+}}$$

v molech na gram suchého substrátu. Úpravou rovnice pro rovnovážnou konstantu pak získáváme pro sorbované množství kontaminantu

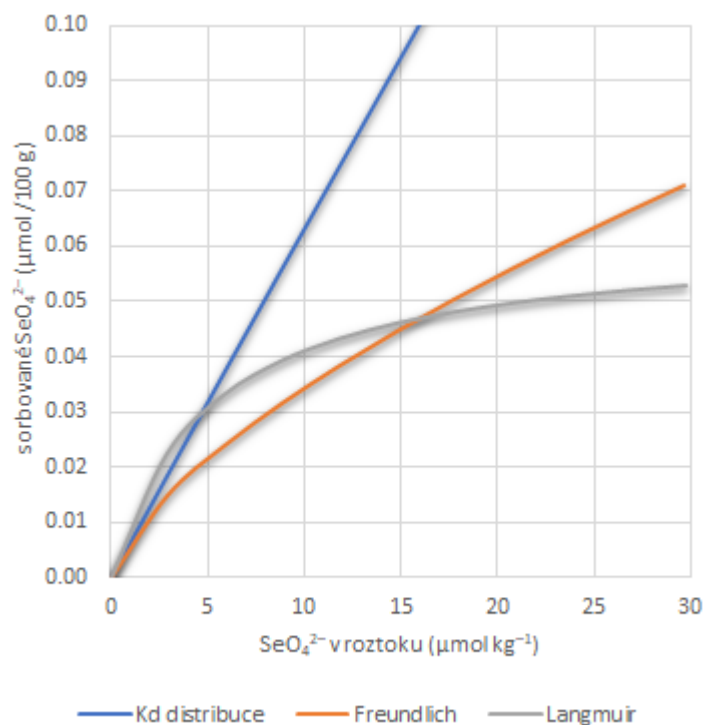
$$m_{>L:Cd^{2+}} = \frac{a_{Cd^{2+}}}{K + a_{Cd^{2+}}} m_C$$

což je dobře známá Langmuirova rovnice.

4 Porovnání sorpčních izoterm

Při modelování sorpce v jednom kroku zůstává v roztoku zadaná koncentrace sorbující se složky a sorbující povrch se obsadí sorbující složkou tak, aby to odpovídalo zadaným sorpčním konstantám. Porovnání sorpce podle různých modelů (distribuční koeficient K_d , Freundlichova a Langmuirova izoterma) je uvedeno na obr. 1. Zatímco sorpce podle distribučního koeficientu K_d může růst do nekonečna, Freundlichova izoterma zohledňuje skutečnost, že s rostoucí koncentrací se efektivita sorpce snižuje. U Langmuirovy izotermy se sorbované množství blíží k limitní hodnotě, která je dána počtem sorpčních míst na povrchu sorbentu.

Při modelování sorpce postupným zvyšováním koncentrace sorbující se látky (reakční cesta) se přidávané množství sorbující se látky přerozdělí podle sorpčních konstant mezi roztok a sorbující povrch.

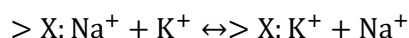


Obr. 1 Porovnání modelů sorpce podle distribučního koeficientu K_d (modrá linie), Freundlichovy (okrová křivka) a Langmuirovy izotermy (šedá křivka).

5 Ionová výměna

Model ionové výměny je v geochemii nejčastěji používán pro popis interakce hlavních kationů s jílovými minerály. Model nepopisuje sorpci a desorpci specií na povrch substrátu, ale nahrazení jednoho ionu druhým.

Například výměna draslíku K^+ za sodík Na^+ probíhá podle rovnice



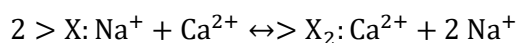
kde $> X$: představuje výměnné místo. Zákon o působení hmoty pro takovou reakci má tvar

$$K = \frac{\beta_{>X:K^+} a_{Na^+}}{\beta_{>X:Na^+} a_{K^+}}$$

kde K je výměnný koeficient a β představuje aktivitu specie komplexované na výměnném místě. Aktivity β například pro sodík $\beta_{>L:Na^+}$ může být udávána jako podíl na celkovém elektrickém náboji výměnné kapacity obsazené sodíkovými iony

$$\beta_{>L:Na^+} = \frac{\text{meq}_{>L:Na^+}}{100 \text{ g substrátu}} \text{CEC}$$

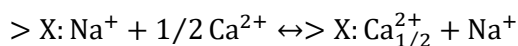
V případě výměny jednomocných a dvojmocných ionů



s výměnným koeficientem

$$K = \frac{\beta_{>X_2:Ca^{2+}} a_{Na^+}^2}{\beta_{>X:Na^+}^2 a_{Ca^{2+}}}$$

nebo je možné rovnici přepsat do tvaru



s výměnným koeficientem

$$K = \frac{\beta_{>X:Ca_{1/2}^{2+}} a_{Na^+}}{\beta_{>X:Na^+} a_{Ca^{2+}}^{1/2}}$$

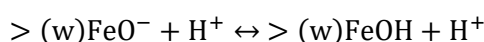
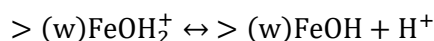
6 Povrchová komplexace

Sorpce specií z roztoku na substrát (sediment, hornina) může významně kontrolovat mobilitu kontaminantu ve vodném prostředí. Předchozí modely sorpce jsou však příliš jednoduché na to, aby mohly být využívány pro modelování sorpce v obecných podmínkách prostředí.

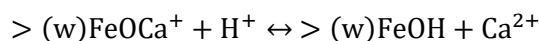
Distribuční koeficient K_d i Freundlichova a Langmuirova izoterma jsou užitečné pro popis sorpce nenabitých slabě se sorbujících molekul. Teorie ionové výměny je poměrně úspěšná při popisu sorpce hlavních kationů na jílovou frakci sedimentů. Žádný z těchto však nezahrnuje elektrický náboj povrchu, který se významně mění s hodnotou pH, ionovou silou a složením roztoku. Distribuční koeficient K_d a Freundlichova izoterma v sobě nezahrnují hmotnostní bilanci, a tak může substrát sorbovat z roztoku bez omezení. Všechny tyto přístupy vyžadují, aby byly jejich konstanty experimentálně určeny pro danou kombinaci substrátu a roztoku, a tak nemají obecnou platnost.

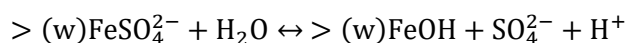
Tyto nedostatky do značné míry odstraňují modely koncept povrchové komplexace, které mimo jiné zahrnují dvojrstvý model (difuzní model) a trojrstvý model. Dvojrstvý model s konstantní kapacitancí aplikuje teorii elektrické dvojrstvy na povrchu s tím, že se nepočítá s proměnlivým nábojem sorbujícího povrchu.

Teorie povrchové komplexace je založena na konceptu, že je sorbující povrch tvořen pozicemi kov-hydroxyl, která mohou reagovat s iony v roztoku. Nejprozkoumanějším takovým sorbentem jsou hydratované oxidy trojmocného železa, které patří v povrchových podmínkách k nejčastějším sorbentům. Ty obsahují dva typy sorbujících míst – slabě a silně vázající. Označeny jsou jako $> (w)FeOH$ a $> (s)FeOH$, kde „>“ představuje vazbu na strukturu minerálu a „(w)“ a „(s)“ označují slabě a silně (weak a strong) vázající sorpční místa



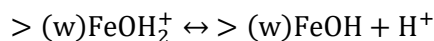
Tato sorpční místa mohou reagovat s kationy i aniony v roztoku za vzniku komplexů





Povrchová sorpční místa a komplexy leží na minerálním povrchu, který vykazuje výsledný elektrický náboj, protože obsahuje komplexy se záporným a kladným nábojem. Druhá difuzní vrstva odděluje povrchovou vrstvu od roztoku. V difuzní vrstvě dochází k místnímu vyrovnání náboje s povrchem, a tak má výsledný elektrický náboj stejně velký, ale opačného znaménka v srovnání s povrchovou vrstvou. Přitom není nijak určeno, které iony mají náboj povrchové vrstvy vyrovnávat, a tak zajistit elektroneutralitu povrchové dvojvrstvy.

Například pro první rovnici



s rovnovážnou konstantou

$$K = \frac{m_{>(w)FeOH} a_{H^+}}{m_{>(w)FeOH_2^+}}$$

je rovnovážná konstanta určena změnou standardní reakční Gibbsovy funkce ΔG_r°

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}\right)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \frac{m_{>(w)FeOH} a_{H^+}}{m_{>(w)FeOH_2^+}}$$

Protože se v rovnováhách povrchových komplexů přechodem ionů přes elektrickou dvojvrstvu jedná o přenos elektrického náboje přes potenciálový rozdíl mezi povrchem a roztokem ΔE , je nutné ke standardní reakční Gibbsově funkci přičíst ještě příspěvek elektrické práce o velikosti ΔEF

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ + \Delta EF}{RT}$$

$$K = \frac{m_{>(w)FeOH} a_{H^+}}{m_{>(w)FeOH_2^+}} \times \exp\left(\frac{-\Delta EF}{RT}\right)$$

$$K \exp\left(\frac{\Delta EF}{RT}\right) = \frac{m_{>(w)FeOH} a_{H^+}}{m_{>(w)FeOH_2^+}}$$

Přestože odvození vztahů pro modelování povrchové komplexace vypadá poměrně exaktně, je třeba vzít v úvahu, že k obvyklým nejistotám geochemického modelování, jakými jsou nepřesnost chemických analýz (± 2 až ± 10 %), neúplnost termodynamických databází, nepřesný výpočet aktivitních koeficientů, nesprávně určený koncept reakčních procesů atd., přistupují další faktory. Především je to povaha sorbujiícího substrátu. Komplexační reakce jsou studovány v laboratorních podmínkách na synteticky připravených materiálech. Například hydratované oxidy trojmocného železa s časem zrají, mění se obsah vody a stupeň polymerace, rekrystalizují, stanovené velikosti povrchů se pohybují v širokých mezích. Není jasné, nakolik se podobají syntetické materiály přírodně se vyskytujícím látkám. Kromě toho neexistuje obecně přijímaný postup teplotní korekce, není brána v úvahu kinetika sorpčních reakcí ani hystereze mezi sorpcí a desorpcí, která se běžně vyskytuje u silně vázaných ionů.

Povrchový náboj

$$\sigma = \frac{F}{A} \sum_q z_q m_q$$

Hustota povrchového náboje σ je dána celkovým nábojem povrchu (součet součinu koncentrací jednotlivých sorpčních míst na povrchu m_q a jejich náboje z_q), vynásobeným Faradayovou konstantou F a vydělený sorbujícím povrchem A .

Povrchový potenciál

Vztah mezi povrchovým nábojem a povrchovým potenciálem je dán vztahem

$$\sigma = (8RT\varepsilon\varepsilon_0 I \times 10^3)^{1/2} \sinh\left(\frac{z_{\pm}EF}{2RT}\right)$$

kde σ je hustota povrchového náboje (C m^{-2}), R je plynová konstanta ($8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ε relativní permitivita vody (dielektrická konstanta, 78,5), ε_0 je permitivita vakua ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$), z_{\pm} je náboj požadového roztoku (předpokládá se jednotkový).

Pro rozdíl potenciálů mezi povrchem a roztokem pak platí

$$E = \frac{2RT}{z_{\pm}F} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{\sigma}{(8RT\varepsilon\varepsilon_0 I \times 10^3)^{1/2}}\right)$$