

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

Stanovenie výmenných iónov v íloch metódou izotopovej výmeny

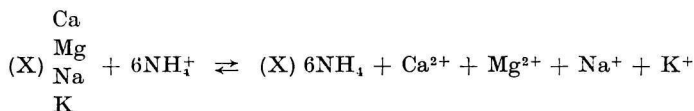
F. MACASEK, A. VALENT

*Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty
Univerzity Komenského, Bratislava*

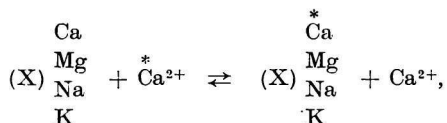
Použila sa metóda izotopovej výmeny na stanovenie výmenného vápnika v prírodnom bentonite a Ca-bentonite z Fintie.

Pomocou rádioizotopu s vysokou východiskovou špecifickou aktivitou možno stanoviť výmenný ión v polyionickych formách ílov prakticky bez zásahu do systému il—voda. Podstata metodiky nie je zatazena chybami, možnými pri bežných stanoveniach.

Presné stanovenie kapacity iónovej výmeny a množstva výmenných iónov v ilovych materiáloch je veľmi obtazneje [1]. Vo všeobecnosti sú zauivane metódy, založené na vytlacani výmenných katiónov z ílu nadbytkom druhého katiónu z roztoku, napríklad:



(kde X je ilovy anionovy komplex), s nasledujúcou analýzou rovnovazneho roztoku. Výsledky v takomto prípade mozu byť ovplyvnené celým radom faktorov, ako sú rozdielne rovnovazne konštanty výmeny, vplyv koncentracie vytesnujuceho iónu, vplyv zloženia roztoku na výmenné vlastnosti ílu a pod. [2]. Podstatne lepšie definované podmienky mozeme vytvoriť v prípade izotopovej výmeny, napríklad:



kde Ca^{*} je indikovaný (rádioaktívny) izotop vápnika, príčom radiometricka metóda analýzy je značne jednoduchšia.

N. B. Michejev [3] použil metódu izotopovej výmeny na stanovenie výmennej kapacity syntetických i prírodných vymieaov iónov, ktoré boli v cykle jediného iónu, tým, že sledoval rozdelenie aktivity medzi sorbentom a roztokom oznaceneneho výmenného iónu.

Pri aplikácii metódy izotopovej výmeny sme vychádzali z toho, že je mozneje nezasahovať do systému il—voda, ktorý je najjednoduchším systémom, v kto-

rom sa uplatňujú výmenné ióny. Vo vodnej fáze suspenzie ílu sa nachádza určité množstvo iónov prvku, ktorý chceme v íle stanoviť ako výmenný („ionizovaný“ adsorbovaný katión [1]). Uvažujeme samozrejme rovnovážny stav medzi výmennými iónmi v tuhej a vodnej fáze. Ak preto pridáme do suspenzie ílu rádioizotop stanovovaného prvku bez nosiča, resp. s vysokou špecifickou aktivitou, nedôjde v systéme k nijakým zmenám okrem izotopovej výmeny, po skončení ktorej výmenné ióny prvku v íle a vo vodnej fáze budú mať rovnaké izotopové zloženie, t. j. špecifickú aktivitu. Z hodnoty špecifickej aktivity vodnej fázy na začiatku a po ustálení izotopovej výmeny (A_0 a A_r) a z množstva určovaného iónu vo vodnej fáze (I) môžeme vypočítať množstvo výmenného iónu v tuhej fáze (E) podľa rovnice

$$\frac{A_r}{A_0 - A_r} = \frac{I}{E}, \quad (1)$$

resp. ak chceme vyjadriť E v mekv/g ílu:

$$E = \left(\frac{A_0}{A_r} - 1 \right) \frac{I}{m}, \quad (2)$$

kde A_0 a A_r sú vyjadrené napríklad v početnosti imp/min . ml, I v mekv a m je návažok ílu v gramoch.

Experimentálna časť

Metóda sa aplikovala na stanovenie výmenného vápnika v prírodnom fintickom bentonite a v jeho Ca-forme, získanej štandardnou metódou (dekantáciou prírodného bentonitu s 1 M roztokom octanu vápenatého). Zrnitosť použitého bentonitu bola 0—0,2 mm.

Do polyetylénovej fľaše sa odpipetovalo 250 ml destilovanej vody a 5 ml roztoku $^{45}\text{CaCl}_2$ (špecifická aktivita 1 $\mu\text{c/ml}$), ktorý obsahoval celkove 0,18 mg Ca ako nosiča. Po pretrepaní obsahu fľaše sa odobralo 5×1 ml roztoku na hliníkové misky, kde po vysušení sa zmerala ich relatívna aktivita (A_0). Do ostávajúcich 250 ml roztoku sa pridal návažok 5 g bentonitu a zmes sa na 24 hodín vložila do laboratórnej trepačky. (Na dosiahnutie rovnováhy izotopovej výmeny postačovala prakticky 1 hodina.) Po skončení trepania sa suspenzia odstreďovala 30 minút pri 2500 ot./min. Z číreho centrifugátu sa odobralo 3×1 ml roztoku na meranie aktivity (A_r) a 3×50 ml roztoku na stanovenie obsahu Ca^{2+} v rovnovážnej vodnej fáze.

Aktivita vzoriek sa merala pomocou okienkového GM-počítača AB 30/30 v spojení s nukleárnym počítačom BM 353a. Obsah vápnika v roztoku sa zistil komplexometrickou titráciou Chelatonom 3 na murexid [4].

Výsledky a diskusia

Výsledky stanovenia výmenného vápnika sú zhrnuté v tab. 1.

Z uvedených údajov vyplýva, že množstvo pridaného označeného vápnika

predstavuje iba 3 % množstva, ktoré sa nachádza vo vodnej fáze bentonitovej suspenzie, teda rovnovážne pomery v suspenzii sa zmenia nepatrne (a prakticky vôbec, ak by sme mali k dispozícii ^{45}Ca bez nosiča).

Tabuľka 1

ñl	Početnosť A_n imp/min . ml	Početnosť A_r imp/min . ml	Obsah Ca^{2+} mg/250 ml	Výmenný Ca mekv/g
prírodný bentonit	5465 ± 33	738 ± 16	$6,15 \pm 0,02$	0,380
Ca-bentonit	5408 ± 33	588 ± 16	$5,63 \pm 0,02$	0,465

Ak uvažujeme, že v Ca-forme bentonitu, pripravenej štandardnou metódou, je jediným výmenným iónom vápnik (100 % Ca-forma) a celková výmenná kapacita oboch foriem je rovnaká, z údajov možno usúdiť, že prírodný finický bentonit sa z 82 % nachádza v Ca-forme.

Podobnou metódou by sa dal stanoviť výmenný horčík (indikátor ^{28}Mg), sodík (indikátor ^{24}Na , resp. ^{22}Na) a draslík (indikátor ^{42}K), pričom aplikácia izotopovej výmeny môže poskytnúť informáciu o charaktere vytesňovacích rovnováh heterogénnych iónov.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ ИОНОВ В ГЛИНАХ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Ф. Мацашек, А. Валент

Кафедра неорганической и физической химии Естественного факультета
Университета им. Коменского, Братислава

Для определения обменных ионов в глинах со многими обменными основаниями был предложен метод изотопного обмена. Прибавление радиоизотопа высокой исходной удельной активностью практически не влияет на систему глина—вода. Количество обменного иона можно определить по концентрации ионизированного элемента в суспензии глины и из отношения удельных активностей водной фазы до начала изотопного обмена и после установления равновесия. Метод был применен для определения обменного кальция в естественном и Ca-бентоните из Фивтиц.

Preložila T. Dillingarová

BESTIMMUNG VON AUSTAUSCHIONEN IN TON NACH DER METHODE
DES ISOTOPENAUSTAUSCHES

F. Macáček, A. Valent

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen
Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava

Zur Bestimmung von Austauschionen in polyionischen Tonformen wurde die Methode des Isotopenaustausches vorgeschlagen. Durch Zusatz eines Radioisotops von hoher anfänglicher spezifischer Aktivität findet keine bzw. nur eine minimale Beeinflussung der Systeme Ton—Wasser statt. Die Menge des Austauschions wird auf Grund der Konzentration des ionisierten Elements in der Tonsuspension, und aus dem Verhältnis der spezifischen Aktivitäten der wässrigen Phase bei dem Beginn und der Stabilisierung des Isotopenaustausches ermittelt. Die beschriebene Methode wurde zur Bestimmung des Austauschcalciums in Natur- und Ca-Bentonit aus der Lagerstätte Fintice angewandt.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Grim R. E., *Clay Mineralogy*. McGraw, New York 1953; ruský preklad: *Mineralogija glin*, 160—186. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1959.
2. Eitel W., *The Physical Chemistry of the Silicates*. The University of Chicago Press, Chicago 1954; ruský preklad: *Fizičeskaja chimija silikatov*, 320—335. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1962.
3. Michejev N. B., *Ž. anal. chim.* **14**, 735 (1959).
4. Přibil R., *Komplexony v chemické analýze*, 298. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.

Do redakcie došlo 18. 2. 1964

V revidovanej podobe 29. 4. 1964

*Adresa autorov:**Prom. chemik Fedor Macáček, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.**Prom. chemik Aladár Valent, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta*