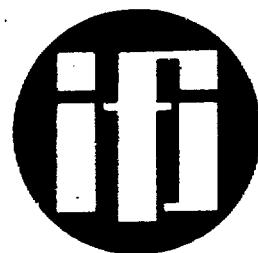


INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ  
INSTITUTE OF NUCLEAR PHYSICS  
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ



PL7601671

RAPORT No 895/J

KRAKÓW

BADANIA ADSORPCJI  
ZNACZNIKÓW RADIOIZOTOPOWYCH

A. CEBULSKA-WASILEWSKA

1975

Prepared

KRAKÓW 1975

BADANIA ADSORPCJI ZNACZNIKÓW RADIOIZOTOPOWYCH

INVESTIGATION OF RADIOTRACER ADSORPTION / in several soil materials /

ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРЕЦИИ МЕЧЕНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ АТОМОВ

Antonina Cebulska-Wasilewska

Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków, Polska

K R A K Ó W

Raport przedstawia wyniki badań przeprowadzonych w Instytucie Fizyki i Techniki Jądrowej AGH.

Badania te miały na celu określenie adsorpcji znaczników promieniotwórczych na różnych materiałach gruntowych. Jako adsorbaty wybrano związki chemiczne, które w hydrogeologii stosowane są w znacznikowych metodach określania parametrów przepływu wód.

Zbadano wpływ na wielkość strat adsorpcyjnych takich czynników jak: stężenie kontaktowanego roztworu; czas kontaktu, stężenie jonów wodorowych i siła jonowa roztworu.

Do najbardziej interesujących wyników badań należą:

- 1/ liniowa zależność strat adsorpcyjnych od stężenia roztworu /w szerokim zakresie badanych stężeń/,
- 2/ długi czas /kilkadziesiąt minut/ osiągnięcia przez układ adsorpcyjny stanu zbliżonego do równowagi dynamicznej.

Results of laboratory investigation of adsorption of radiotracers in several soil materials are presented.

Compounds were chosen which are applied in hydrogeology for tracer determination of underground water flow parameters.

Adsorption values were measured as functions of the following parameter: solution concentration, adsorption duration, concentration of hydrogen ions and ion strength of the solution.

The most interesting results are:

- 1/ a linear dependence of adsorption on the solution concentration /observed in a wide range of concentrations/, and

21/ an extended period/several tens of minutes/ ~~is~~  
necessary for the adsorption system to achieve  
a state approaching dynamic equilibrium. (author)  
These results are of considerable importance in exper-  
imental hydrogeology.

Рапорт представляет результаты лабораторных ис-  
следований адсорбции меченых радиоактивных атомов  
на разного рода естественных почвенных материалах.

Для исследований были избраны химические соединения,  
применяемые в гидрогеологии в методах меченых атомов  
для определения параметров течения воды. Были прове-  
дены исследования размеров адсорбции в зависимости от  
следующих факторов: концентрация контактного раствора,  
длительность контакта, концентрация ионов водорода,  
ионная сила.

К наиболее интересным результатам принадлежат:

- 1/ линейная зависимость адсорбции от концентрации  
/в широких пределах исследуемых концентраций/,
- 2/ длительное время, необходимое адсорбционной систе-  
ме для достижения состояния, приближенного к равно-  
весию.

## WPROWADZENIE

W metodach badawczych różnych dziedzin wiedzy stosowane są często substancje znacznikowe pozwalające na łatwiejsze obserwowanie badanych procesów. Do metod tych należą również metody wskaźnikowe stosowane w hydrogeologii.

Substancje rozpuszczalne wprowadzone do wody tworzą roztwór, który płynie zgodnie z ruchem warstwy wodnej. Jeżeli substancje te są łatwo wykrywalne, to płynąc z warstwą wodną mogą służyć jako jej wskaźnik i być pomocne w wyznaczeniu parametrów przepływu wody. Duża ilość badań z dziedziny hydrogeologii dotyczy właśnie problemów związanych z określeniem ruchu wody. Przykładowo można do nich zaliczyć badania prędkości przepływu wody w rzekach, kanałach, ujściach wodnych; badania kierunku i prędkości przepływu ścieków przemysłowych i wód w podziemnych warstwach wodonośnych; badania porowatości tych warstw itp. W tym celu używano początkowo jako wskaźników związki barwnikowe i chlorek sodu. Wykrywano je za pomocą metod kalorymetrycznych i konduktometrycznych. Znaczne rozszerzenie stosowalności oraz poprawienie czułości metod wskaźnikowych uzyskano przez wykorzystanie substancji zawierających w cząsteczce izotop promieniotwórczy. Najczęściej stosowane są izotopy o okresie połowicznego rozpadu większym od 1 dnia, a mniejszym od 1 roku i energii emitowanego promieniowania gamma większej od 0,3 MeV. Ograniczenia te narzucone są przede wszystkim przez charakter doświadczeń terenowych.

W zależności od specyfiki badanego problemu konieczne jest dysponowanie dwoma rodzajami substancji wskaźnikowych. Jedne z nich powinny po przejściu przez materiał ośrodka pozostawić ślad przepływu, powinny zatem być silnie adsorbowane przez ośrodek. Tego typu wskaźniki mają

zastosowanie na przykład w badaniach nieszczelności zbiorników, zapór wodnych. Dotychczasowe doświadczenia potwierdziły przewidywania, że do tych celów mogą służyć znaczniki typu kationowego, np.  $\text{CoCl}_2$ , gdyż ulegają one silnej adsorpcji w ośrodku /1, 2/. Druga kategoria znaczników (częściej stosowana) powinna jak najwierniej odzwierciedlać ruch wody, a zatem powinna płynąć przez ośrodek bez strat i opóźnień spowodowanych adsorpcją.

Jak wynika z rozważań nad fizykochemicznymi aspektami adsorpcji znaczników, znaczniki anionowe są mniej adsorbowane, a zatem przydatniejsze w badaniach przepływu wód. Tłumaczy to szerokie zastosowanie w hydrogeologii izotopów  $^{131}\text{J}$  i  $^{82}\text{Br}$  /1, 3, 4, 5/ jednakże krótki okres połowicznego rozpadu  $^{131}\text{J}$  i bardzo krótki  $^{82}\text{Br}$  kwalifikuje te aniony jedynie do pomiarów krótkotrwałych.

Zastosowanie innych prostych anionów jako znaczników jest ograniczone ze względu na brak odpowiednich izotopów promieniotwórczych. Z tego względu wykorzystano związki kompleksowe w których metal znajdował się w anionie tego związku. Najczęściej przeprowadzano kationy radioaktywne w formy chelatowe rozpuszczalne w wodzie. Przy wyborze odpowiedniego kompleksu kierowano się przede wszystkim stałą trwałości związku. Mając na uwadze wysoką trwałość kompleksów kleszczowych stosowane są takie związki jak NTA, EDTA, komplekson IV. Największą popularność jak dotąd, zyskały jednak związki kompleksowe z EDTA, ze względu na łatwy i tani proces otrzymywania. Między innymi dlatego też Lacey i Laguna /6/ zbadali metodą kolumnową  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ , w formie kationowej i w kompleksach z EDTA. Stwierdzili 20% odzysku formy kationowej, natomiast odzysk formy chelatowej wynosił około 100% dla  $^{60}\text{Co}$  i  $^{51}\text{Cr}$  oraz około 80% dla  $^{124}\text{Sb}$ . Halevy i Nir /7/ tą samą metodą przebadali  $^{65}\text{Zn}$  EDTA,  $^{60}\text{Co}$  EDTA i  $^{192}\text{Ir}$  EDTA oraz  $^{192}\text{IrCl}_6^{-3}$ . Badacze ci orzekli, że znaczniki te,

z wyjątkiem  $^{192}\text{Ir}$  EDTA, posiadają dobre własności - ich odzysk był w granicach 88 - 99%. Heemstra i wsp. /8/ przebadali między innymi  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{114}\text{In}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{192}\text{Ir}$  jako aniony w kompleksie EDTA i stwierdzili około 90% odzysku, co uznali za potwierdzenie przydatności tych form. Natomiast Villiermaux i Hours /9/ badając związki chelatowe  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{124}\text{Sb}$  oraz anion cjanokobaltowy uznali rezultaty za niezadawalające. Autorzy ci wysnuli przypuszczenie, że adsorpcję można obniżyć stosując bądź duże stężenie wersenianów bądź ściśle określone pH.

Interesujące zestawienie badań nad zastosowaniem znaczników w różnych formach wodonośnych przedstawia praca Halevy'ego /3/. Prace /10, 11 - 22/ dotyczą problemów związanych z praktycznym zastosowaniem znaczników w pomiarach terenowych oraz teoretycznych rozwiązań modeli matematycznych opisujących transport znaczników. Należy pamiętać, że wartości odzysku dla tych samych znaczników uzyskane przez różnych autorów nie powinny być porównywane. Odzysk zależny jest bowiem od warunków doświadczenia, a w szczególności od stosunku ilości kontaktowanego roztworu do masy materiału, dla którego nie ma znormalizowanych założeń. Wyniki tych prac mogą więc dać jakościowy obraz porównawczy tylko w ramach doświadczeń prowadzonych przez tych samych autorów, a klasyfikacja badanych znaczników zależna jest od ich subiektywnej oceny. Wydaje się również, że stosowana często metoda pomiaru odzysku nie pozwala z wystarczającą czułością badać znaczników o niewielkiej adsorpcji. Przykładem może być praca Lallemand'a /23/. Wybór odpowiedniej substancji chemicznej mającej spełniać rolę wskaźnika wymaga znajomości procesu adsorpcji w układzie roztwór znacznika - materiał ośrodka. Z omówionych uprzednio prac wynika, że większość badań nad znacznikami ma charakter jakościowy. Nadal odczuwa się brak ilościowych informacji odnośnie parametrów fizykochemicznych

określających proces adsorpcji w badanych układach. Proces ten jest zjawiskiem zależnym nie tylko od rodzaju ośrodka adsorbującego i charakteru adsorbatu, ale także od takich czynników jak stężenie roztworu, czas kontaktu z roztworem, temperatura, stężenie jonów wodorowych, siła jonowa itd;  $q = f(c, t, T, pH, I)$ .

Zakładając, że w doświadczeniach hydrogeologicznych czynniki takie jak pH, siła jonowa i temperatura mają mały zakres zmienności, można w pierwszym przybliżeniu pominąć ich wpływ. Natomiast istotną rolę odgrywa znajomość kinetyki i izoterm procesu adsorpcji zachodzącego w badanym układzie. Dlatego też, celem niniejszej pracy było zbadanie właśnie kinetyki i izoterm procesu adsorpcji w wybranych układach adsorpcyjnych. Przeprowadzone w wąskim zakresie badania dotyczące wpływu pozostałych czynników, należy traktować jako wstęp do bardziej szczegółowych badań na przyszłość.

#### CHARAKTERYSTYKA BADANYCH UKŁADÓW ADSORPCYJNYCH I METODY POMIARU

W badaniach tych jako adsorbentów używano materiałów naturalnych, których składy chemiczne podane są w tabeli 1.

Materiały te zostały zaproponowane przez hydrogeologów jako typowe materiały gruntowe, mające zróżnicowany charakter zarówno pod względem chemicznym jak i powierzchniowym. Powierzchnia właściwa tych materiałów wyliczona na podstawie analiz granulometrycznych a wyrażona w jednostkach względnych (tzn. po przyjęciu wartości powierzchni właściwej piasku drobnego za jednostkę), wynosi:



piasek żelazisty	0,68
piasek drobny	1,00
wapień	11,62
pył piaszczysty	23,4
ił pylasty	370,0

/dane z pracy /24//.

T a b e l a 1.

Skład chemicz.	Piasek żelazisty	Pył piaszczysty	Wapień kruszony	Ił pylasty	Piasek drobny
	$P_z$	$\Pi_p$	W	$I_n$	P
SiO <sub>2</sub>	96,6	83,55	2,27	62,26	98,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	2,22	0,58	12,86	0,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,83	1,97	0,69	7,22	-
CaO	1,94	4,99	51,68	6,92	-
MgO	0,75	1,48	1,78	0,65	-
SO <sub>3</sub>	-	2,13	0,58	1,09	0,35
Na <sub>2</sub> O	-	ślady	0,20	0,04	-
K <sub>2</sub> O	0,02	0,03	0,03	0,33	ślady
straty prażen- ne	0,88	3,31	42,26	5,67	0,38
w tym CO <sub>2</sub>	-	-	39,26	2,8	

Charakterystyka wybranych do badań znaczników i stosowanych izotopów promieniotwórczych podana jest w tabeli 2.

W badaniach laboratoryjnych wielkość adsorpcji można mierzyć dwoma metodami: statyczną i dynamiczną. W metodzie statycznej roztwór jest kontaktowany przez określony czas z materiałem adsorbującym, natomiast w metodzie dynamicznej roztwór przepływa z określoną prędkością przez kolumnę z adsorbentem. Metody te mogą być jeszcze zróżnicowane w zależności od sposobu określania ilości zaadsorbowanego znacznika, tzn. może być stosowany pomiar zmian stężenia znacznika w roztworze, lub pomiar stężenia znacznika zaadsorbowanego w adsorbencie. Zastosowanie pierwszego wariantu pomiaru w przypadku znaczników dobrych (tzn. słabo adsorbujących się) może okazać się niecelowe, gdyż straty takiego znacznika z roztworu mogą być niemierzalne /23/. W takich przypadkach pozostaje możliwość drugiego rodzaju pomiaru, tzn. pomiar aktywności fazy adsorbenta. Może on pozwolić na wykrycie nawet niewielkich ilości zaadsorbowanego izotopu. Ten sposób oznaczania efektu adsorpcyjnego pociąga za sobą jednak pewną trudność polegającą na dokładnym rozdzieleniu fazy stałej i roztworu.

W pracy przedstawionej w niniejszym raporcie stosowano metodę statyczną z oznaczeniem aktywności adsorbenta, a konieczne w tym celu oddzielenie fazy stałej od roztworu uzyskiwano przez sukcesywne rozcieńczanie i odwirowywanie. W wyniku powtarzania tych czynności uzyskiwano rozcieńczenie rzędu 25 000 razy.

Wielkość adsorpcji oznaczana tym sposobem nie pokrywa się z rzeczywistą ilością substancji zaadsorbowanej w momencie równowagi z roztworem, gdyż w trakcie kolejnych mieszań i rozcieńczeń prawdopodobnie desorbuje się

Izotop	Forma chemiczna	Okres połowicznego rozpadu $T_{1/2}$	Energia promieniowania MeV	Ilość kwantów lne /15/ na jeden rozpad	Dopuszczalne stężenie w wodzie $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$	Staża trwałości
1. $^{82}\text{Br}$	$\text{NH}_4\text{Br}$	36 h	0,55 - 1,48	3,3	$1 \cdot 10^{-5}$	
2. $^{131}\text{I}$	KJ	8,1 d	0,28; 0,36; 0,64	0,95	$7 \cdot 10^{-7}$	
3. $^{58}\text{Co}$	$\text{CoCl}_2$ $\text{Co}^{+3}\text{EDTA}$ $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	71,3 d	0,805	1,0	$3 \cdot 10^{-5}$	36(25,31) 64(25,31)
4. $^{51}\text{Cr}$	Cr EDTA	27,8 d	0,32	0,08	$7 \cdot 10^{-4}$	24(25,26,31)
5. $^{46}\text{Sc}$	Sc EDTA	85 d	0,89; 1,12	1,98	$1 \cdot 10^{-5}$	23(26,31)
6. $^{203}\text{Hg}$	$\text{HgCl}_2$ $\text{K}_2\text{HgJ}_4$	47,9 d	0,279	1,0	$7 \cdot 10^{-6}$	30(27,31)

T a b e l a 2 .

część słabiej zaadsorbowana. Można przypuszczać, że strata znacznika w ośrodku przez który płynie woda jest powodowana pozostającą w materiale (tzn. trwale zaadsorbowaną) częścią tego znacznika. Z tego względu właśnie ta wielkość była przedmiotem badań i została określona mianem strat adsorpcyjnych.

Mając na uwadze fakt, że w badanych przypadkach nie wchodzi w grę efekty izotopowe, można założyć, że substancja promieniotwórcza zachowuje się identycznie z nośnikiem niepromieniotwórczym (są identyczne pod względem chemicznym). Można zatem przjąć, że zachodzi prosta relacja między aktywnością roztworu przed i po kontakcie, jak również aktywnością adsorbentu po kontakcie, a masą znaczonego wskaźnika. Przy takim założeniu wielkość efektu adsorpcyjnego czyli ilość znacznika zaadsorbowana na jednostkę masy adsorbenta, określona jest zależnością:

$$q = \frac{I_p}{m_p} \cdot \frac{v}{I_0} \dots c$$

gdzie:

- c - stężenie roztworu znacznika
- v - objętość roztworu znacznika
- $I_0$  - częstość zliczeń od roztworu o objętości v i stężeniu c
- $I_p$  - częstość zliczeń od adsorbenta o masie  $m_p$
- $m_p$  - masa próbki adsorbenta

Zarówno  $I_p$  jak i  $I_0$  muszą być mierzone z zapewnieniem możliwie jednakowej wydajności detekcji (takiej samej geometrii). Należy także uwzględnić różnicę w absorpcji promieniowania w roztworze i próbce gruntu.

Wahania wartości mierzonych pochodzą zarówno z błędów pomiarów jak i od fluktuacji wielkości q lub q/c w zależności od parametrów, które w założeniu powinny być

w danym doświadczeniu stałe (np. pH, siła jonowa, reprezentatywność próbki). Aby określić, jakim błędem obarczone są wyniki otrzymywane tą metodą, zbadano powtarzalność metody. Uzyskano względne odchylenie standardowe w granicach 3- 6%. Analizując możliwe źródła błędów należy przypuszczać, że największy wpływ na wielkość tego błędu mogła mieć wartość niekontrolowana wynikająca z niejednorodności materiałów próbek /32/.

W przeprowadzonych doświadczeniach kontaktowano 10-gramowe próbki adsorbenta z trzema mililitrami roztworu. Aktywności właściwe stosowanych roztworów mieściły się w granicach 0,5 - 1,5  $\mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ , natomiast zakres badanych stężeń wynosił  $10^{-7}$  -  $10^{-1}$  mola/litr. Wielkość adsorpcji oznaczano przez pomiar aktywności fazy stałej i roztworów przy pomocy typowego układu detekcji promieniowania  $\gamma$ . W skład układu pomiarowego wchodził licznik scyntylicyjny, zasilacz wysokiego napięcia, wzmacniacz i analizator impulsów. Schemat aparatury przedstawia rys 1.

## PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW

Rezultaty prezentowanych badań zostaną przedstawione w następującej kolejności:

1. zależność strat adsorpcyjnych od stężenia kontaktowanego znacznika
2. kinetyka strat adsorpcyjnych
3. wpływ siły jonowej i pH

1. Zależność strat adsorpcyjnych od stężenia kontaktowanego znacznika dla różnych materiałów i wszystkich badanych znaczników przedstawiona jest na rysunkach 2 - 6. Na rys. 7 pokazano tę zależność dla znacznika typowo kationowego  $\text{CoCl}_2$ , zbadaną w celach porównawczych.

Jak wynika z przedstawionych wykresów, zależność strat adsorpcyjnych od stężenia ma w układzie dwulogarytmicznym charakter w przybliżeniu liniowy. Zależność tę można opisać równaniem  $\log q = \log c + \log a$ . Jeżeli przjąć założenie, że ilość znacznika która pozostaje w gruncie po wielokrotnym rozcieńczeniu jest taka sama (lub mniejsza ale proporcjonalna) do ilości znacznika będącego w równowadze z roztworem, to liniowy przebieg znalezionej zależności można uważać za izotermę Henry'ego (której odpowiada równanie  $q = a \cdot c$ ), lub za początek izotermy Langmuira opisanej zależnością  $q = \frac{abc}{1 + bc}$  /28/. Izoterma ta dla przypadków gdy  $bc \ll 1$  pokrywa się z zależnością otrzymaną w powyższych doświadczeniach. Ponieważ w większości zbadanych przypadków wartość  $q/c$  w szerokim zakresie stężeń zachowuje wartość stałą, można przjąć pewną analogię pomiędzy zachodzącym procesem adsorpcji a procesem podziału substancji między dwie fazy. Przy takim założeniu wartość  $q/c$  należałoby uważać za współczynnik podziału Nernsta, ale w odniesieniu do podziału powierzchniowo-objętościowego. W tabeli 3 przedstawiono wartości współczynnika podziału uzyskane w badanych układach. Wielkości strat adsorpcyjnych wykazują pewne zróżnicowanie wartości  $q$  otrzymanych dla różnych znaczników z roztworów o tym samym stężeniu (zróżnicowanie to zmienia się w zależności od rodzaju adsorbenta). Zatem jak wynika z doświadczeń, jakość badanych znaczników jest różna i można ją przedstawić w następującej kolejności: najlepszy  $\text{NH}_4\text{Br}$ , następnie  $\text{KJ}$ ,  $\text{CrEDTA}$ ,  $\text{CoEDTA}$ ,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{ScEDTA}$ .

Względnie wysokie wartości strat adsorpcyjnych i współczynnika podziału otrzymane dla związków  $\text{CoEDTA}$  oraz  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  uszeregowują te znaczniki w odmiennej kolejności niż spodziewana w oparciu o wielkość ich stałych trwałości. Związki te wykazują gorsze własności

Tabela 3

Otrzymane wartości  $\frac{q}{c}$  dla znaczników stosowanych w hydrogeologii na wybranych materiałach gruntowych

Forma chemiczna adsorbentu	$NH_4Br$	KJ	CrEDTA	CoEDTA	$K_3[Co(CN)_6]$	ScEDTA
Piasek drobny	1. $2,8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ 2. $10^{-8} - 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-2} - 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ $10^{-9} - 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3} - 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ $10^{-8} - 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-3} - 7,5 \cdot 10^{-4}$ $10^{-9} - 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-2} - 6,7 \cdot 10^{-2}$ $10^{-9} - 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$ $10^{-10} - 10^{-9}$
Piasek drobny żelazisty	1. $7,5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ 2. $10^{-8} - 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-2} - 6,8 \cdot 10^{-3}$ $10^{-10} - 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-3}$ $10^{-8} - 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2} - 4,5 \cdot 10^{-2}$ $10^{-10} - 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-1} - 1,3 \cdot 10^{-1}$ $10^{-8} - 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$ $10^{-10} - 10^{-9}$
Wapień	1. $4 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-4}$ 2. $10^{-8} - 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3} - 3,7 \cdot 10^{-4}$ $10^{-8} - 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-2}$ $10^{-8} - 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-1} - 7,2 \cdot 10^{-2}$ $10^{-10} - 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-1} - 9,2 \cdot 10^{-2}$ $10^{-8} - 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-1} - 7 \cdot 10^{-1}$ $10^{-10} - 10^{-9}$
Pył piaszczysty	1. $2,5 \cdot 10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-4}$ 2. $10^{-8} - 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-3} - 3,5 \cdot 10^{-3}$ $10^{-9} - 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-2}$ $10^{-8} - 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$ $10^{-10} - 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-2} - 9,3 \cdot 10^{-2}$ $10^{-8} - 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-1} - 2 \cdot 10^{-1}$ $10^{-10} - 10^{-9}$
Ił pylisty	1. $1,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$ 2. $10^{-7} - 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-3}$ $10^{-10} - 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-2} - 8,4 \cdot 10^{-2}$ $10^{-8} - 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1} - 1,1 \cdot 10^{-1}$ $10^{-10} - 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-1} - 3,3 \cdot 10^{-1}$ $10^{-8} - 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-1} - 4,1 \cdot 10^{-1}$ $10^{-10} - 10^{-9}$

- zakres otrzymanych wartości  $\frac{q}{c}$  w badanym układzie / $\text{cm}^3/\text{g}$ /
- zakres stężeń stosowanych do badań roztworów /  $\text{g}/\text{cm}^3$  /.

od CrEDTA, pomimo, że jego stała trwałości jest niższa /tabela 2/. Należy tutaj jednak zaznaczyć, że w trakcie badań nasunęło się podejrzenie, że znaczniki te mogły być źle wykonane przez producenta. To właśnie mogło być przyczyną zwiększonych strat adsorpcyjnych, a więc w konsekwencji - zmienionej kolejności. Przemawiają za tym faktem wyniki wymiany izotopowej zbadanej dla cjanokobaltanu potasu/rys. 8/. Współczynnik podziału dla tego znacznika, po przeprowadzonej wymianie, osiąga wartość  $10^{-2}$  cm<sup>3</sup>/g, to jest wartość zbliżoną do otrzymanej dla znacznika anionowego jodku potasu.

Analizując wartości współczynników podziału dla jednego znacznika i różnych materiałów, można zauważyć, /rys. 9/ że zróżnicowanie dla czterech gatunków gruntu jest niewielkie, co wydaje się zaskakujące, biorąc pod uwagę dość znaczne różnice w powierzchni właściwej tych materiałów. Dla ilu pylastego wartości adsorpcji są dużo większe niż dla pozostałych materiałów, ale nie tak, jak można by się spodziewać biorąc pod uwagę jego wyjątkowo dużą powierzchnię właściwą.

Rezultaty badań nad zależnością strat adsorpcyjnych od stężenia roztworów rtęci, przedstawione na rys. 10 wymagają osobnego omówienia gdyż prowadzone były w celu sprawdzenia możliwości zastosowania jako znaczników związków kompleksowych rtęci w formie chemicznej dotychczas nie stosowanej. Na rys. 10 przedstawiono zależność  $q=f/c$  dla  $^{203}\text{Hg}^{++}$ , ale nośnikiem był  $\text{HgJ}_2$  rozpuszczony w roztworze jodku potasu. Linia przerywana na rys. 10 przedstawia tę samą zależność dla znacznika  $^{203}\text{HgCl}_2$ .

Jak widać na rys. 10 odstępstwo od liniowości funkcji  $q = f/c$  jest większe w przypadku znacznika  $\text{HgJ}_2$  w KJ. Wydaje się jednak, że kształtu tej krzywej nie należy interpretować langmuirowskim charakterem adsorpcji;



w takim przypadku krzywe strat adsorpcyjnych dla  $\text{HgCl}_2$  i  $\text{HgJ}_2$  powinny być zbliżone do siebie, a nawet w obszarze wysycenia powinny się pokrywać. Zakładając poza tym, że w jednym i drugim przypadku rtęć adsorbuje się z roztworów, w których występuje w podobnej formie (tzn.  $\text{HgCl}_2$  i  $\text{HgJ}_2$ ), to zgodnie z ogólnymi regułami adsorpcji większa powinna być adsorpcja tego związku, którego rozpuszczalność jest mniejsza, a zatem  $\text{HgJ}_2^{\text{K}}$ . Tymczasem straty adsorpcyjne są dla chlorku rtęci wyraźnie większe. Mniejsze efekty adsorpcyjne z roztworu jodku rtęci w jodku potasu, jak również wyraźne odstępstwo od liniowej zależności  $q = f(c)$  można wyjaśnić w oparciu o kompleksowy charakter związków rtęci z jodem. Rozpuszczony  $\text{HgJ}_2$  w roztworze jodku potasu może tworzyć jony kompleksowe typu  $\text{HgJ}^-$  i  $\text{HgJ}_4^{--}$ . Można założyć, że stopniowy charakter przejść niższej formy kompleksowej w wyższą w miarę wzrostu stężenia nadmiaru jonu koordynowanego (w przypadku  $\text{J}^-$ ) powoduje mniejsze straty adsorpcyjne rtęci z roztworów o wyższym stężeniu. W roztworach tych zwiększa się zawartość rtęci związanej w formę kompleksową o wyższym stopniu koordynacji. Tabela 4 zawiera przypuszczalne składy badanych roztworów, odczytane z diagramu przedstawionego na rys. 11.

Porównując przypuszczalne procentowe zawartości poszczególnych form kompleksowych (tabela 4) z wielkościami strat adsorpcyjnych z roztworów o składach (rys. 10), można zauważyć ujemną korelację między ilością rtęci związanej w wyższą formę kompleksu, a  $q$ . Korelacja ta może potwierdzać poczynione założenie. Przemawiają za tym również rezultaty wykonanych pomiarów, które prezentuje tabela 5.

$$^{\text{K}}L_{\text{HgCl}_2} = 2,6 \cdot 10^{-15}, \quad L_{\text{HgJ}_2} = 3,2 \cdot 10^{-29}, \quad r_{\text{HgCl}_2}^{10^0} = 4,6$$

$$r_{\text{HgJ}_2} = 5,9 \cdot 10^{-3} / 29/ \quad .$$

T a b e l a 4.

Stężenie roztworu Forma kompleksowa	$2 \cdot 10^{-5}$ gjon/cm <sup>3</sup>	$2 \cdot 10^{-6}$ gjon/cm <sup>3</sup>	$2 \cdot 10^{-7}$ gjon/cm <sup>3</sup>	$2 \cdot 10^{-8}$ gjon/cm <sup>3</sup>
HgJ <sub>4</sub> <sup>---</sup>	20%	4%	-	-
HgJ <sub>3</sub> <sup>-</sup>	80%	96%	98%	75%
HgJ <sub>2</sub>	-	-	2%	29%

T a b e l a 5.

Izotop	Roztwór	q/c
<sup>131</sup> J	0,1 m KJ	$2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$
<sup>131</sup> J	0,1 n HgJ <sub>2</sub> w 0,1 m KJ	$9,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$
<sup>203</sup> Hg	0,1 n HgJ <sub>2</sub> w 0,1 m KJ	$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$

Materiałem adsorbującym w tych doświadczeniach był piasek żelazisty. Z porównania pierwszej i drugiej wartości  $\frac{q}{c}$  można wyciągnąć wniosek, że adsorpcja izotopu w postaci związku kompleksowego jest mniejsza niż prostego jonu. Natomiast z porównania wartości drugiej i trzeciej wynika, że izotopy <sup>203</sup>Hg i <sup>131</sup>J nie występują tylko

i wyłącznie w tej samej formie (np.  $\text{HgJ}_4^{--}$ ), gdyż wtedy wartości  $\frac{q}{c}$  powinny być takie same. Dużo wyższa wartość  $\frac{q}{c}$  dla  $^{203}\text{Hg}$  może potwierdzać przypuszczenie, że jon  $\text{HgJ}_4^{--}$  nie jest formą dominującą i że możliwa jest obecność w tym roztworze rtęci w niższej formie kompleksowej.

2. Przedstawione na rysunkach 12 - 19 zależności wykazują, że czas kontaktu materiału adsorbującego z roztworem znacznika wyraźnie wpływa na wielkość strat adsorpcyjnych.

Adsorpcja znacznika rośnie z czasem kontaktu aż do momentu nasycenia. Można założyć, że jest to moment, w którym układ osiąga stan zbliżony do równowagi dynamicznej. Uzyskane wartości czasów, w których układy osiągnęły stan nasycenia, przedstawione są w tabeli 6.

Wartość  $\beta$  podana przy każdej krzywej kinetycznej obrazuje prędkość narastania wielkości  $\frac{q}{c}$  w chwili początkowej. Jest ona związana ze stałą szybkości procesu adsorpcji zależnością  $\beta = k \cdot a$ , gdzie  $a$  jest współczynnikiem podziału, czyli równowagową wartością  $\frac{q}{c}$ . Parametr  $\beta$  występuje w równaniu adsorpcji stosowanym przez autorów pracy /30/. Na rysunku 20 przedstawiono oprócz doświadczalnych kinetyk Cr EDTA krzywe, które są graficznym obrazem równania pierwszego rzędu kinetyki adsorpcji

$$\frac{dq}{dt} = k(q_{\text{równ.}} - q_t)$$

Jako stałą szybkości przyjęto w tym równaniu wartość "k" obliczoną z wyznaczonego z doświadczalnej kinetyki parametru  $\beta$ . Jak widać z rys. 20, krzywe w większości są zgodne. Może to być potwierdzeniem, że powyższe równanie z dobrym przybliżeniem opisuje przebieg kinetyczny w badanym układzie adsorpcyjnym.

Należy przypomnieć, że pod pojęciem kinetyka rozumie się tutaj mierzona zależność strat adsorpcyjnych od czasu kontaktu adsorbenta z roztworem znacznika. Wydaje się

T a b e l a 6 .

Przybliżony czas osiągnięcia równowagi w układach:

Znacznik Materiał gruntowy	NH <sub>4</sub> Br	KJ	Cr EDTA	Sc EDTA	Co EDTA	K <sub>3</sub> [Co(CH) <sub>6</sub> ]	HgCl <sub>2</sub>	HgJ <sub>2</sub> w KJ
Piasek drobny	1 h	8 h	6 h	-	-	2 h	-	-
Piasek drobny żelazisty	1 h	8 h	20 h	2 h	> 8 h	8 h	5 h	5 h
Wapień	1 h	8 h	6 h	2 h	> 8 h	8 h	5 h	-
Pył piaszczysty	1 h	8 h	6 h	> 2 h	> 8 h	8 h	-	-

jednak, (sądząc z otrzymanych zależności), że podobną zależność wykazuje sam proces adsorpcji.

37 Jak już wspomniano, przeprowadzono także badanie wpływu siły jonowej i pH roztworów na wielkość strat adsorpcyjnych. Zakres tych badań jest jednak fragmentaryczny i mają one charakter wstępny. Krzywe na rysunkach 21 - 23 przedstawiają przykłady otrzymanej zależności strat adsorpcyjnych od siły jonowej roztworu. Na osi  $x$  zaznaczona jest siła jonowa roztworu w jednostkach  $m/l$ . Na osi  $y$  wielkość strat adsorpcyjnych. Z rysunków 21 - 23 widać, że wpływ siły jonowej i pH roztworu na wielkość strat adsorpcyjnych jest niewielki.

Dwie krzywe na rys. 23 przedstawiają tę samą zależność strat adsorpcyjnych od siły jonowej roztworu gdy adsorbentem jest piasek żelazisty a adsorbentem cjanokobaltan potasu. Punkty leżące na poszczególnych krzywych otrzymano na podstawie doświadczenia, w którym siłę jonową roztworu uzyskiwano na dwa sposoby. Widać wyraźnie, że krzywe przesunięte są równolegle (czyli zależność strat adsorpcyjnych od siły jonowej kształtuje się podobnie); niemniej jednak, krzywa którą otrzymano uzyskując odpowiednią siłę jonową przez rozcieńczenie buforu octanowego, ma wartości strat adsorpcyjnych niższe. Wynika z tego, że układ reaguje silniej na rodzaj jonów wprowadzonych do roztworu niż na zmianę siły jonowej.

Reasumując: w granicach zmian siły jonowej roztworu o parę rzędów wielkości różnice strat adsorpcyjnych są bądź niezauważalne, bądź bardzo niewielkie, sięgające 30%.

Na rysunkach 24 - 28 przedstawiono wpływ stężeń jonów wodorowych na wielkość strat adsorpcyjnych badanych znaczników. W doświadczeniach, których wyniki przedstawione są na tych wykresach, pH roztworów regulowano przez dodawanie odpowiednich buforów względnie małych ilości KOH i NaOH. Wydaje się, że zmiany strat adsorpcyjnych

wraz ze zmieniającym się pH mogą być powodowane kilkoma czynnikami. Jednym z nich może być możliwość wytrącania się wodorotlenków, przeważnie trudno rozpuszczalnych. Zmieniające się stężenie jonów wodorowych może powodować również zmiany elektrostatycznych oddziaływań z powierzchnią materiału. Może mieć to wpływ na zmianę zdolności adsorpcyjnych fazy stałej, a także na zdolności sedymentacji danego materiału, a zwłaszcza jego najdrobniejszej frakcji. W konsekwencji bardzo wydatnie mogą ulec zmianie wartości oznaczonych strat adsorpcyjnych. Założona fragmentaryczność badań nie pozwala jednak ocenić, który z tych czynników odgrywa decydującą rolę. Można jedynie wyciągnąć wniosek, że zmiany strat adsorpcyjnych są większe niż w przypadkach, gdy parametrem zmiennym jest siła jonowa.

Wyniki przedstawione na rys. 28 również potwierdzają spostrzeżenie, że bardzo istotny wpływ ma rodzaj jonów wprowadzanych do roztworów. Na uwagę zasługują wyniki otrzymane dla roztworów, w których pH ustalone było przez obecność buforu cytrynianowego. Ilościowe straty adsorpcyjne są wyraźnie mniejsze. Można przypuszczać, że jest to wynikiem dużych zdolności kompleksotwórczych cytrynianów.

## PODSUMOWANIE

Podsumowując, należy podkreślić następujące wnioski:

1. W świetle uzyskanej liniowej zależności strat adsorpcyjnych od stężenia roztworu wydaje się zbędne stosowanie w badaniach hydrogeologicznych dodatkowych ilości nośnika, co z reguły jest praktykowane w celu poprawienia własności wskaźnikowych znacznika (tj. zmniejszenia jego strat). Ze względu na odmienny od dotychczasowych pojęć charakter powyższej konkluzji, wydaje się

celowe sprawdzenie wniosku poprzez przeprowadzenie badań terenowych lub dynamicznych.

2. Oceniając jakość badanych znaczników należy polecić do badań hydrogeologicznych (w których możliwe jest stosowanie izotopów krótkożyciowych) bromek amonu i jodek potasu ze względu na ich dobre własności wskaźnikowe, a przy tym łatwą dostępność i prostą formę chemiczną.

3. Stała trwałości jest ujemnym logarytmem ogólnej stałej dysocjacji, która w przypadku związków kompleksowych cechujących się stopniową dysocjacją jest iloczynem stałych dla poszczególnych stopni. Zatem w roztworach w miarę zmiany stężenia ogólnego roztworu zmieniają się również stężenia poszczególnych form kompleksowych mających różne zdolności adsorpcyjne. Dlatego też w wyborze związków kompleksowych jako znaczników należy się kierować nie tylko wysoką stałą trwałości, ale również charakterem dysocjacji tego związku.

4. Z badań kinetycznych wynika, że czas osiągnięcia przez układ stanu zbliżonego do równowagi dla badanych układów mieści się w granicach kilku lub kilkunastu godzin. W warunkach dynamicznych, gdy roztwór przepływa przez warstwę wodonośną czas kontaktu określony jest prędkością przepływu. Należy się spodziewać, że przyjmują one wartości mniejsze lub porównywalne z otrzymanymi wartościami. A zatem w rozważaniach modelowych nie można przyjmować modelu z natychmiastową równowagą.

5. Wyraźne zmiany siły jonowej roztworu powodują niewielkie lub wręcz niezauważalne zmiany strat adsorpcyjnych. Natomiast zmiana pH roztworu powoduje wyraźniejsze zmiany efektów ilościowych. Z badań tych wynikło dodatkowe spostrzeżenie, że większy od wymienionych czynników wpływ na wielkość strat adsorpcyjnych ma rodzaj jonów wprowadzonych do roztworu.

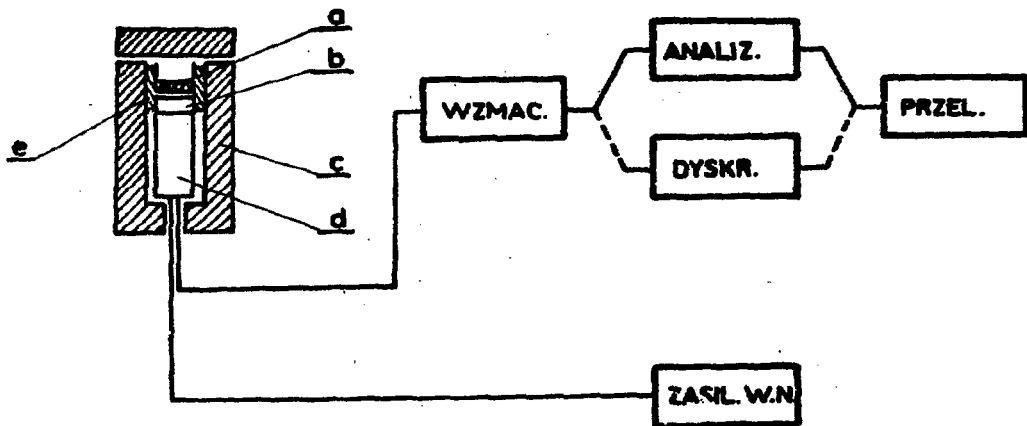
Literatura

1. Kaufman W.J., Orlob G.I., Measuring Ground Water Movement with Radioactive and Chemical Tracers. Waterworks. Assoc. J.Amer. 48,559, 1956.
2. Grabczak J., Waligóra B., Badania nad sorpcją związków radioizotopowych w ośrodku makrodyspersyjnym. Zesz.Nauk. UJ, 15, Prace Chem. 1970.
3. Halevy E., Radiotracers in Ground Water Investigations. Course IAEA, Ankara 1967, Turkey.
4. Hamid A., Warkentin B.P., Retention of  $^{131}\text{J}$  Use as a Tracer in Water Movement Studies. Soil Science Vol. 104, No 4, 1967.
5. Nir A., Halevy E., Research on the Use of Radioactive Isotopes in Hydrology. P.N. 71 Tahal, Tel Aviv 1959.
6. Lacey W.J., Laguna W., Method of Preparing Radioactive Cations for Tracing Ground Water. Science 124, 402, 1956.
7. Halevy E., Nir A., Harpaz Y., Laboratory and Field Experiments on the Suitability of Various Tracers. Second UN, Geneva 1958. /Vol:20,1613/.
8. Heemstra R.J., Watkins J.W., Armstrong L., Laboratory Evaluations of Nine Water Tracers. Nucleonics 19, No 1,92-96,1961.
9. Hours R., Les traceurs radioactifs an hydrologie. Le Houille Blanche, Raport CEAM, No 486, 1955.
10. Fliksier N.J., Badania przepływu wód gruntowych. CIINT Moskwa, PTJ, No 45, 1962.
11. Knutsson G., Field and Laboratory Tests of Chromium -51 EDTA and Tritium Water as a Double Tracer for Ground Water Flow. IAEA, Vienna 1963.



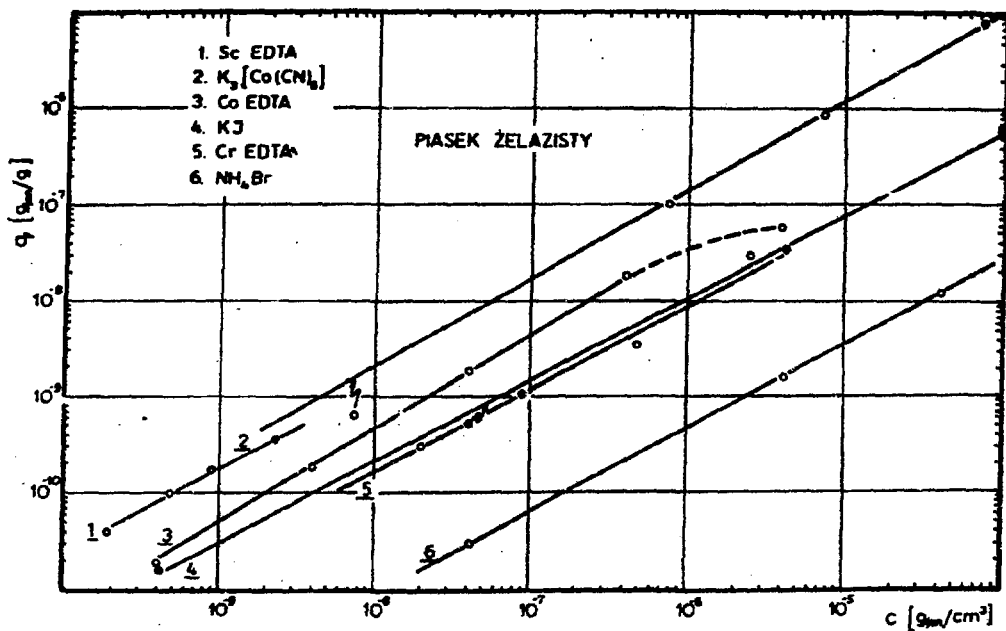
12. Zuber A., Dyspersja wskaźnika przy przepływach przez ośrodki porowate, w aspekcie zastosowań hydrogeologicznych.  
Zesz.Nauk. AGH, 302, Kraków, 1971.
13. Felly M.W., Walton A., The Potential Applications of Radioisotopes.  
VSAEC Report NYO-9040, New Jersey 1961.
14. Eden G.E., Melbourne K.V., Radioactive Tracers for Measuring the Periods of Retention in Percolating Filters.  
Int.Journ. of Applied Rad. and Isot. 8, 172, 1960.
15. Somer E., Applications of Radioisotopes in Hydrogeology and Soil Mechanics.  
The Danish Isotope Centre ES/KJ, 1965.
16. Coutrois G., Employ des radioelements en sedimentology.  
Symposium IAEA, Vienna 1966.
17. Dincer T., Application of Radiotracer Methods in Streamflow Measurements.  
Symposium IAEA, Vienna 1966.
18. Hull D.A., The Total Count Technique.  
Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 4, 1958.
19. Sternau R., Nir A., Use of Radioisotope Tracers in Large Scale Studies of Groundwater.  
Water Planning for Israel, No 34, 1966.
20. Rossouw S.F., Application of Radioisotopes and Radiation in Hydrology.  
A Bibliography Liason and Inform. Div. Pel. 85.
21. Inoue Y., Kaufman W.J., Prediction of Movement of Radionuclides Solution Through Porous Media.  
Health Physics 9, 705-715, 1963.
22. Watkins J.W., Mardock E.S., Use Radioactive Jodine as a Tracer in Water Flooding Operations.  
Petroleum Transactions AIME 6, 1954.

23. Lallemand A., Grison G., Contribution a la selection de traceurs radioactifs pour l'hydrogeologie. IAEA, SM- 129/52, 1969.
24. Cebulska A., Grabczak J., Lenda A., Zuber A., Zastosowanie niektórych kompleksowych związków chemicznych jako nośników wskaźnika promieniotwórczego przy radiometrycznych badaniach przepływu wód podziemnych. Opracowanie dla PH, ITJ, Kraków 1970.
25. Knutsson G., Forsberg H.G., Laboratory Evaluation of  $^{51}\text{CrEDTA}$  as a Tracer for Groundwaterflow./Discussion/ Isotopes in Hydrogeology, IAEA, Vienna 1967.
26. Feely H.W., Walton A., Barnett C., Bazan F., Zastosowanie izotopów w badaniach zasobów wodnych. PTJ., No 43, 1962.
27. Babko A., Analiza związków kompleksowych w roztworach. PWN, Warszawa, 1959.
28. Ościk J., Adsorpcja. PWN Warszawa, 1959.
29. Handbook of Chemistry and Physics, /forty first edition/ Chemical Rubber Publishing Co., 1959-1960..
30. Hubert J., Lenda A., Zuber A., A Solution of Dispersion Adsorption Equation with Linear Adsorption Isotherm. Nukleonika 16, No 5-6/71.
31. Sillen G., Marfell A.E., Stability Constants of Metal-Ion Complexes. The Chemical Society, London, 1964.
32. Cebulska-Wasilewska A., Badania nad sorpcją znaczników radioizotopowych stosowanych w hydrogeologii. /rozprawa doktorska, IFiTU AGH/ Kraków 1973.

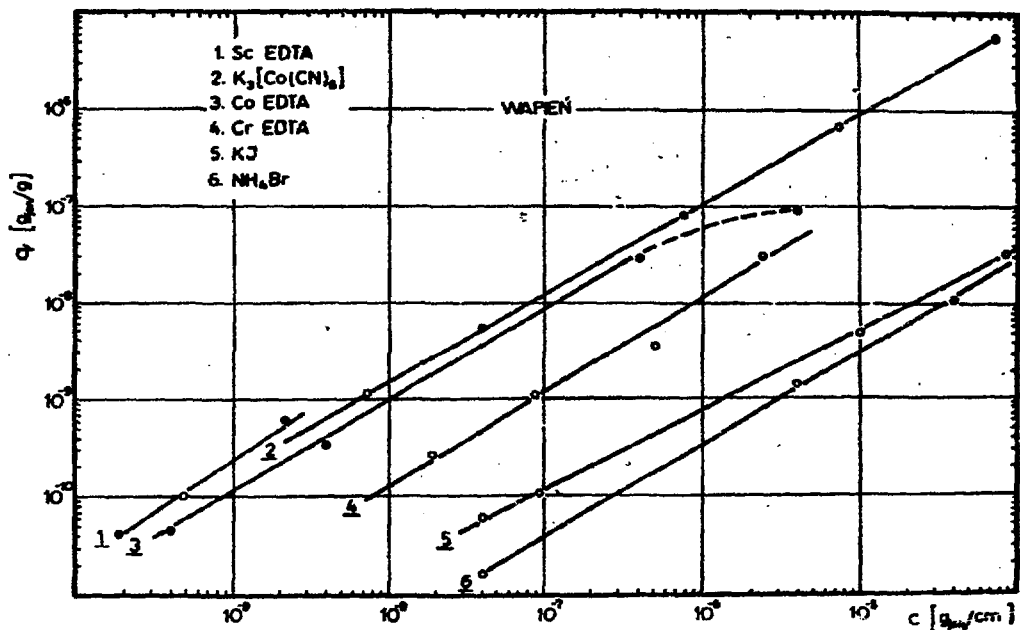


Rys. 1. Schemat blokowy aparatury pomiarowej:

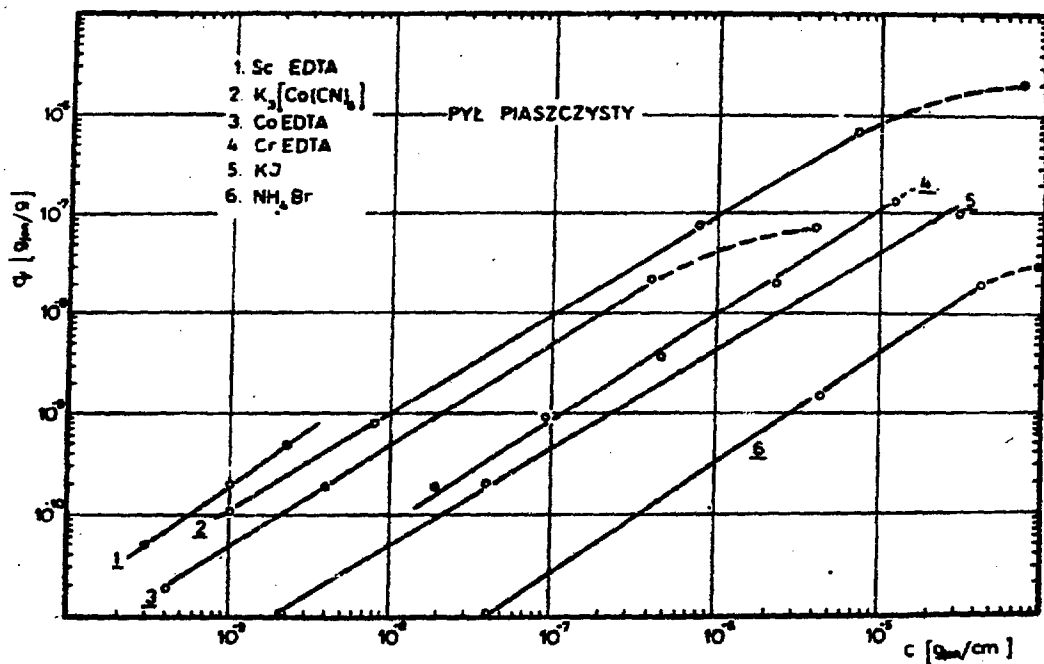
- a- próbka
- b- kryształ scyntylacyjny
- c- fotopowielacz
- d- ekran z ołowiu
- e- osłona steropianowa



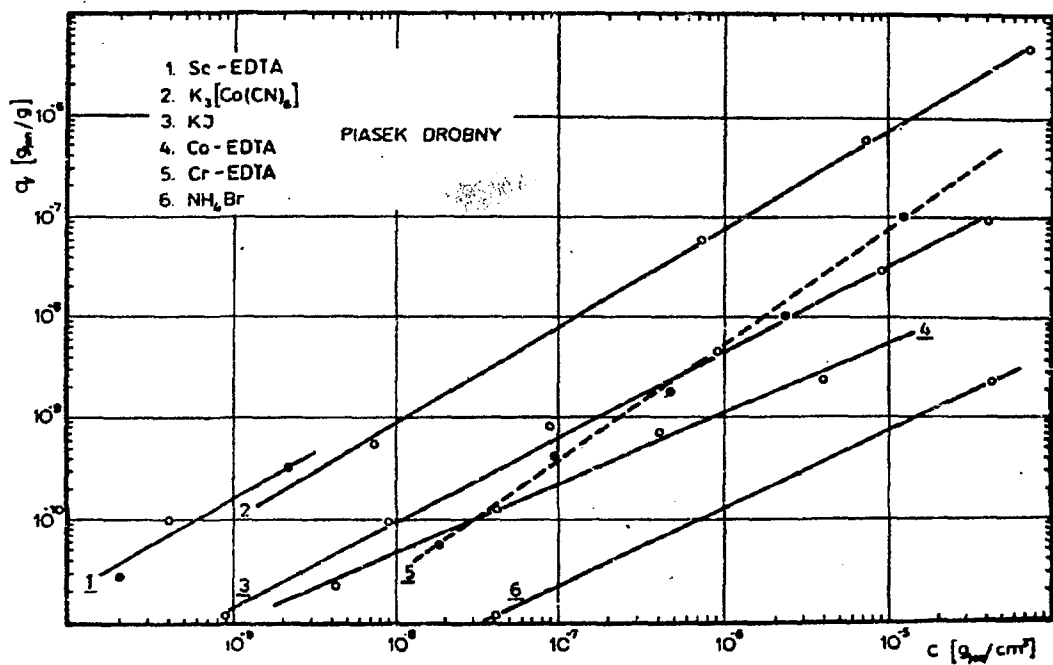
Rys. 2. Zależność pomiędzy wielkością strat adsorpcyjnych badanych znaczników na piasku żelazistym, a stężeniem kontaktowanego roztworu.



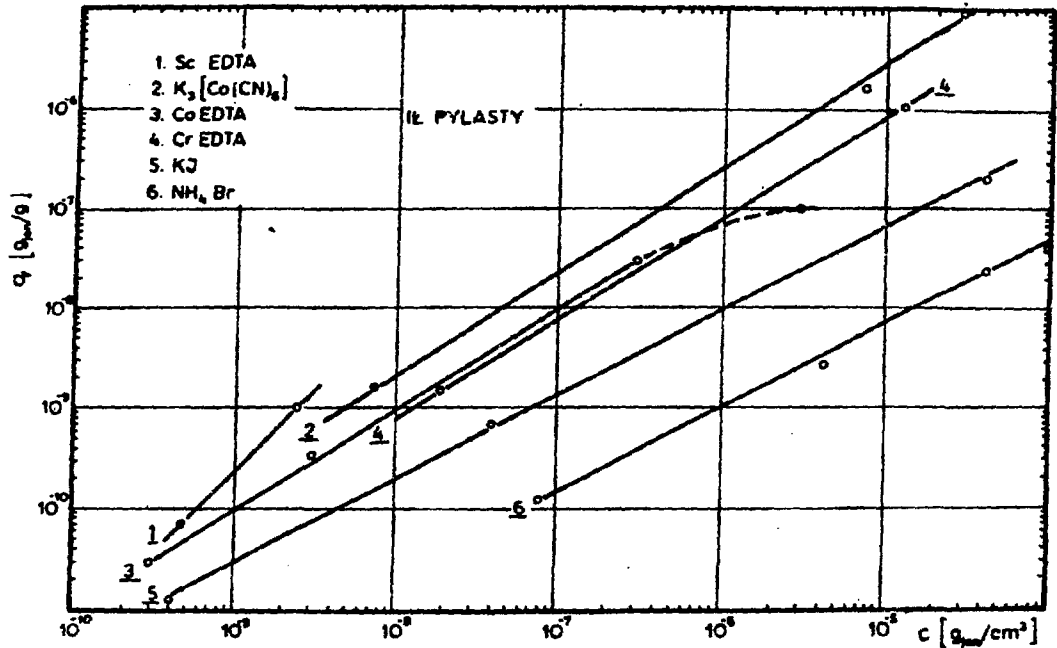
Rys. 3. Zależność strat adsorpcyjnych badanych znaczników na wapieniu od stężenia kontaktowanego roztworu.



Rys. 4. Zależność strat adsorpcyjnych badanych znaczników na pył piaszczysty od stężenia roztworu.

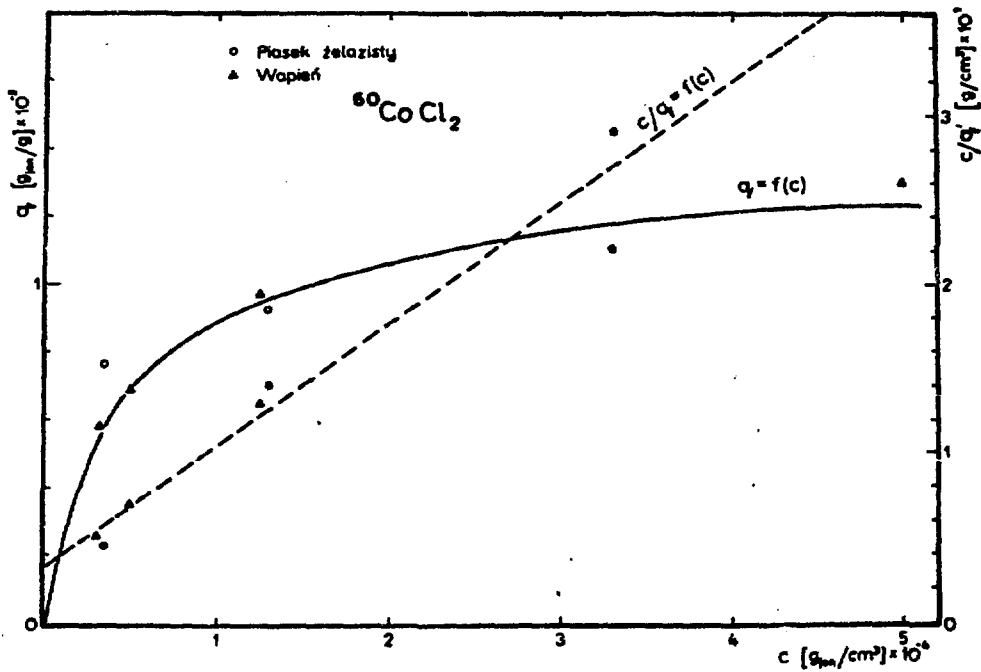


Rys. 5. Zależność strat adsorpcyjnych badanych znaczników na piasku drobnym od stężenia kontaktowanego roztworu.

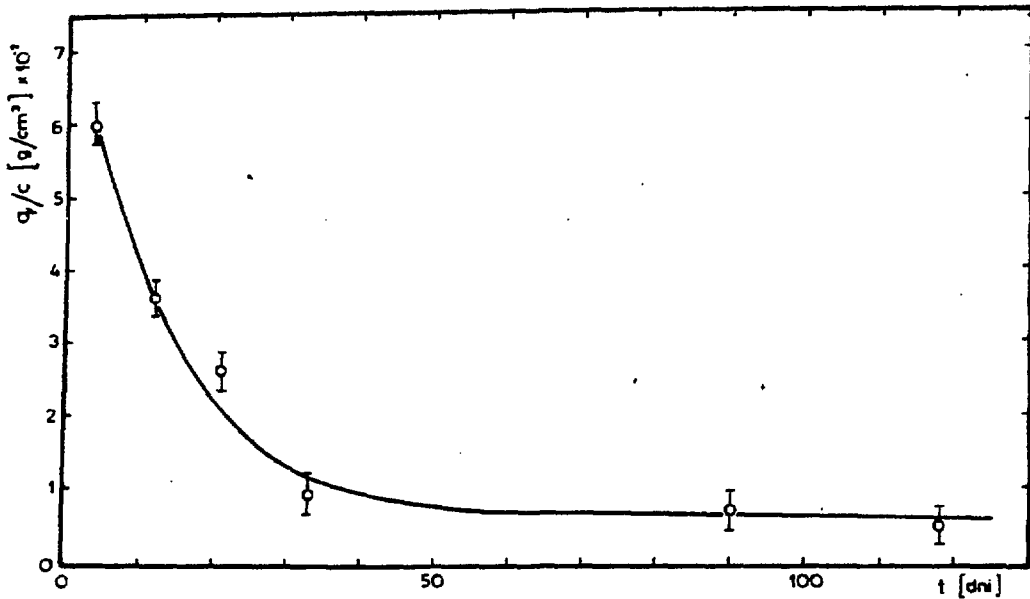


Rys. 6. Zależność strat adsorpcyjnych badanych znaczników na ile pylastym od stężenia kontaktowanego roztworu.

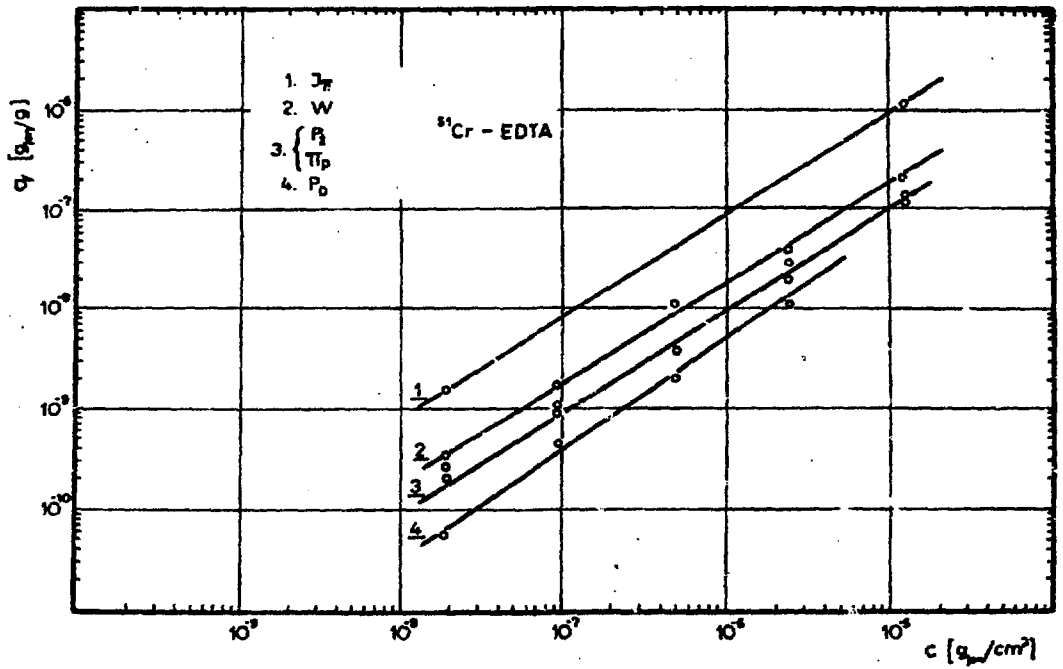




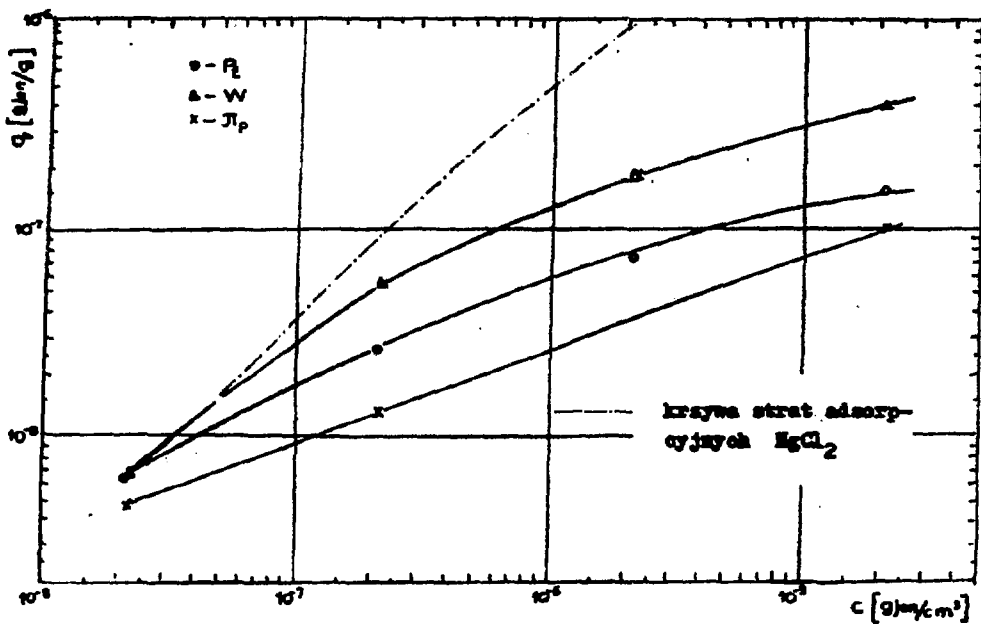
Rys. 7. Zależność strat adsorpcyjnych  $^{60}\text{CoCl}_2$  na piasku i wapieniu od stężenia roztworu.



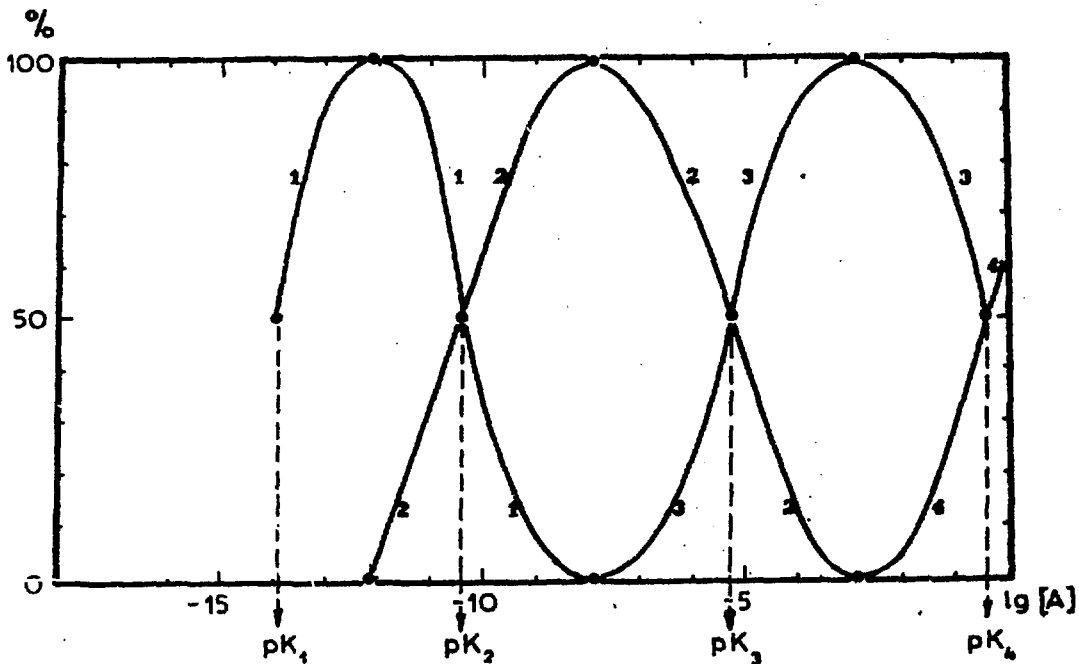
Rys. 8. Zależność współczynnika podziału od czasu trwania wymiany izotopowej.



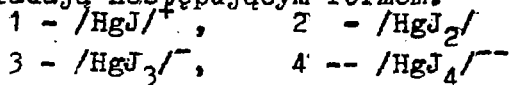
Rys. 9. Zależność strat adsorpcyjnych na różnych materiałach od stężenia roztworu CrEDTA.

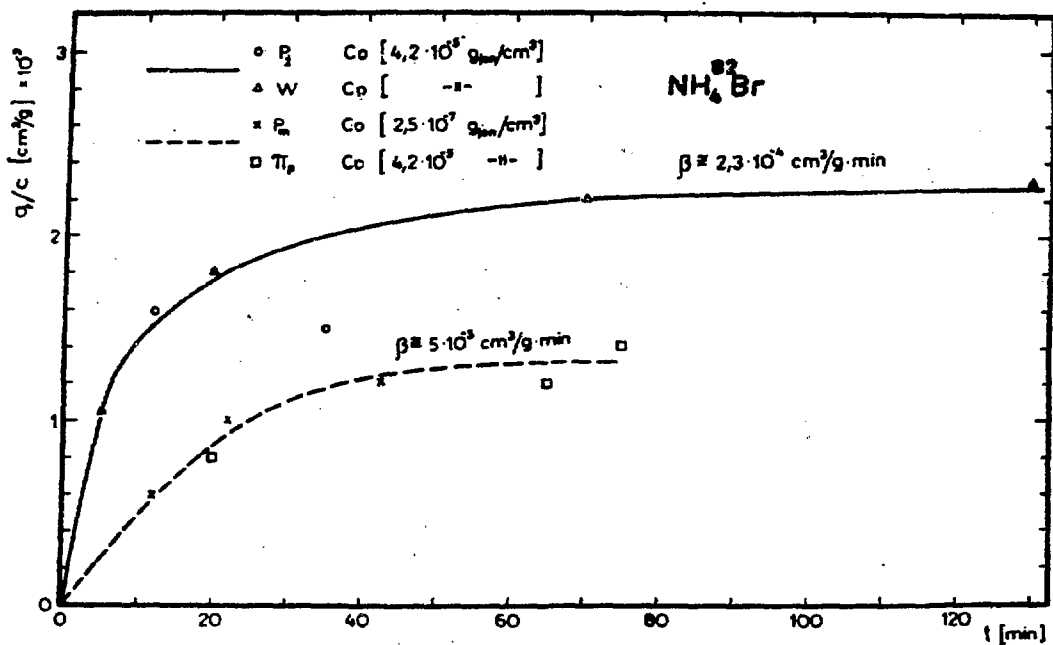


Rys.10. Zależność strat adsorpcyjnych na różnych materiałach od stężenia roztworu jodortęcianu potasu.

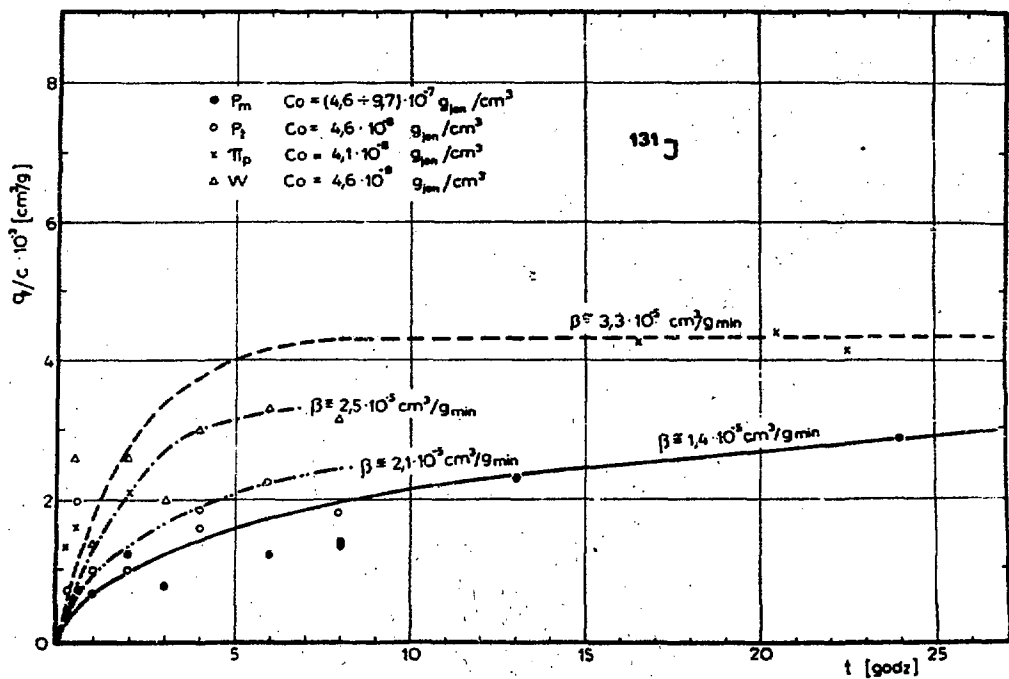


Rys.11. Podział jonu centralnego między różne formy kompleksów w roztworze jodortęcianu potasu. Poszczególne krzywe odpowiadają następującym formom:

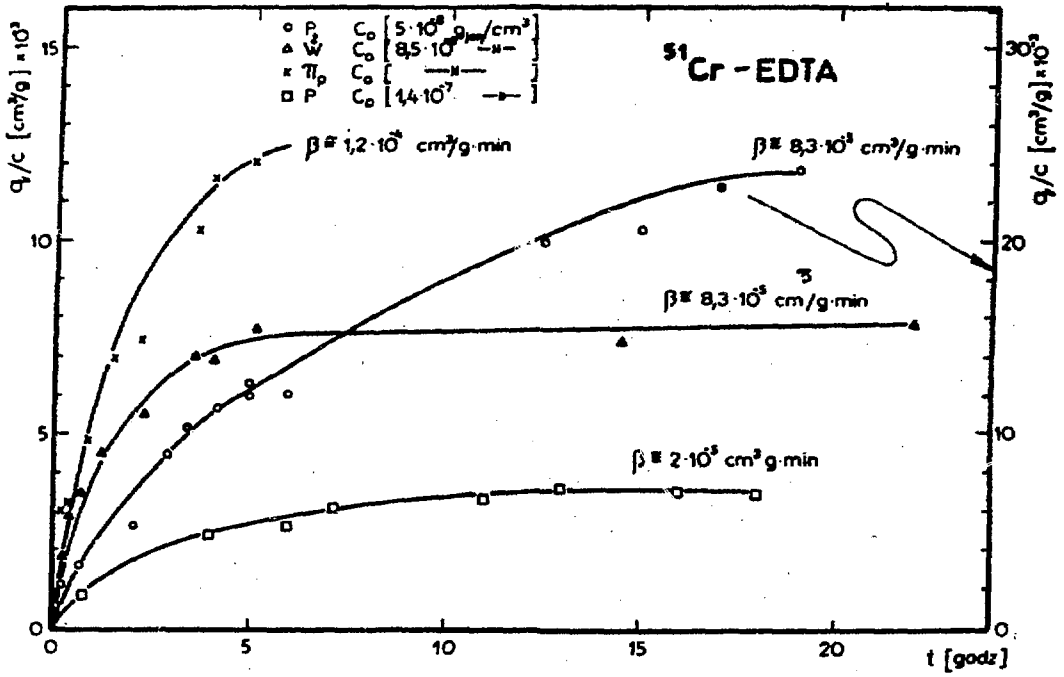




Rys.12. Kinetyka strat adsorpcyjnych na różnych materiałach dla znacznika NH<sub>4</sub>Br.

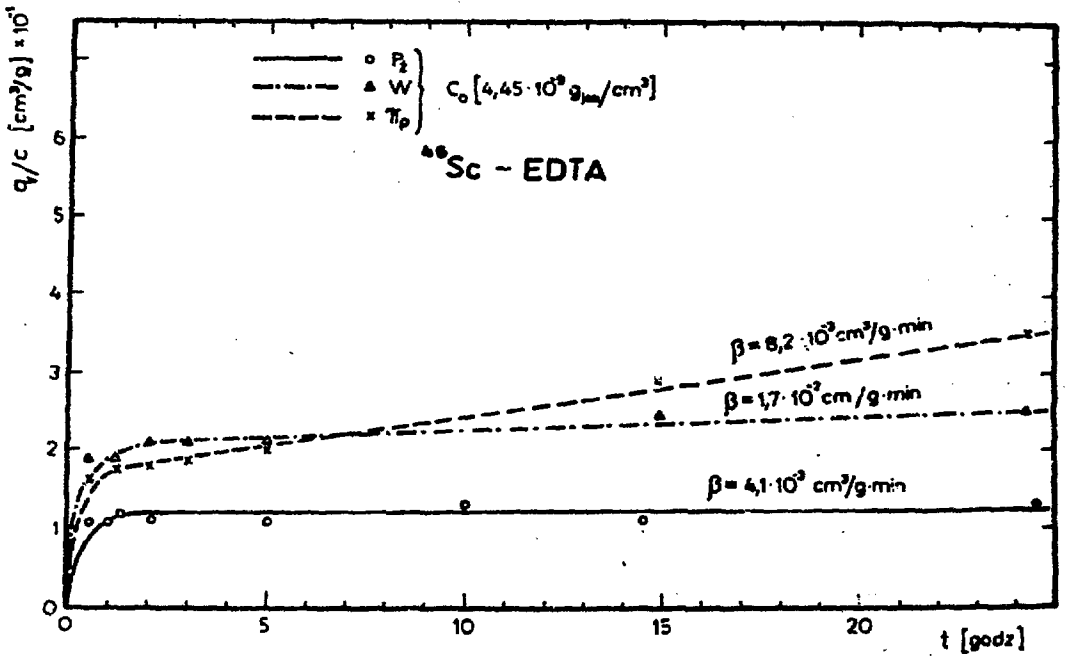


Rys.13. Kinetyka strat adsorpcyjnych na różnych materiałach dla jodku potasu.

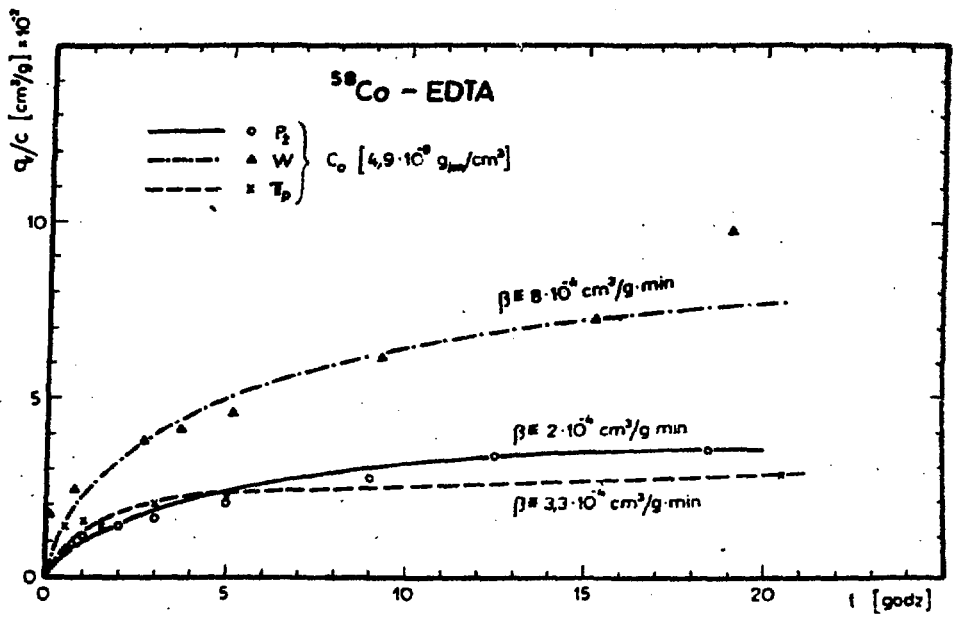


Rys.14. Kinetyka strat adsorpcyjnych Cr-EDTA na różnych materiałach gruntowych.

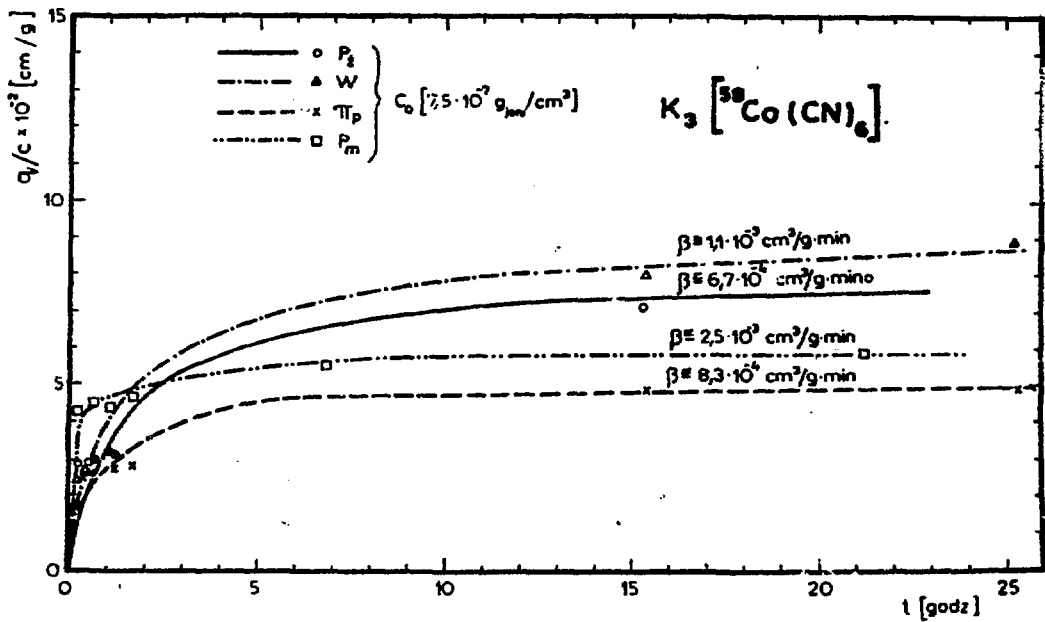




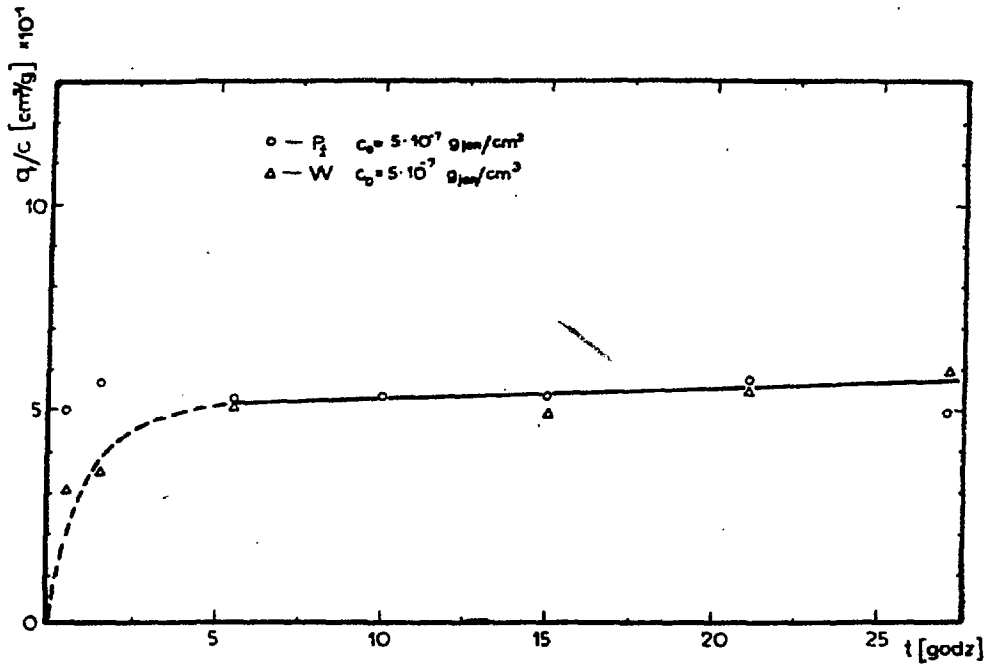
Rys.15. Kinetyka strat adsorpcyjnych Sc-EDTA na różnych materiałach gruntowych.



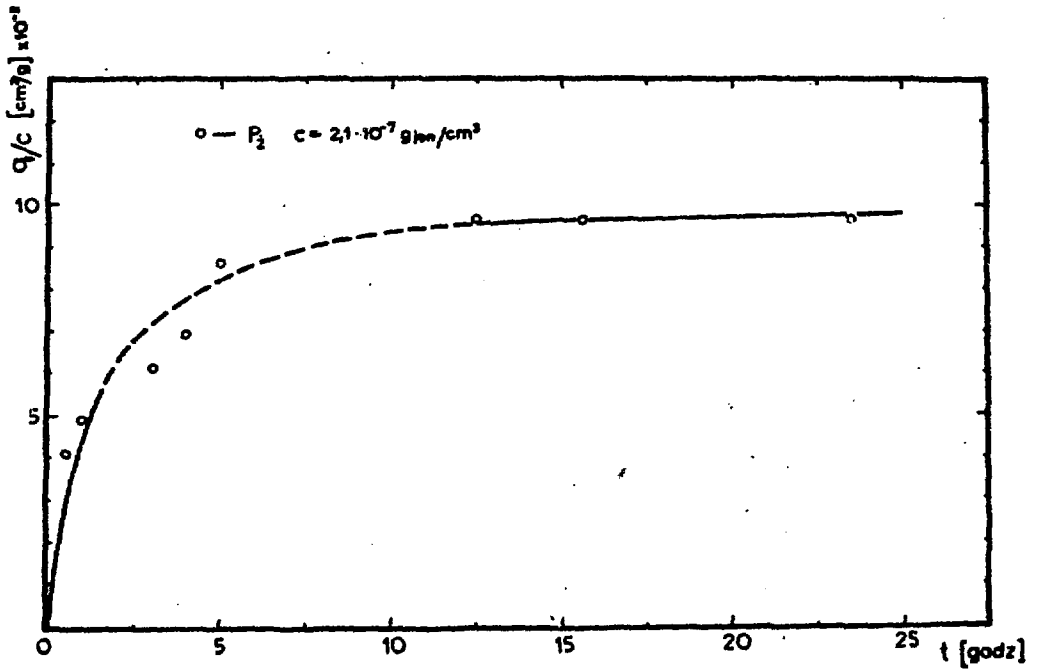
Rys.16. Kinetyka strat adsorpcyjnych Co-EDTA na różnych materiałach gruntowych.



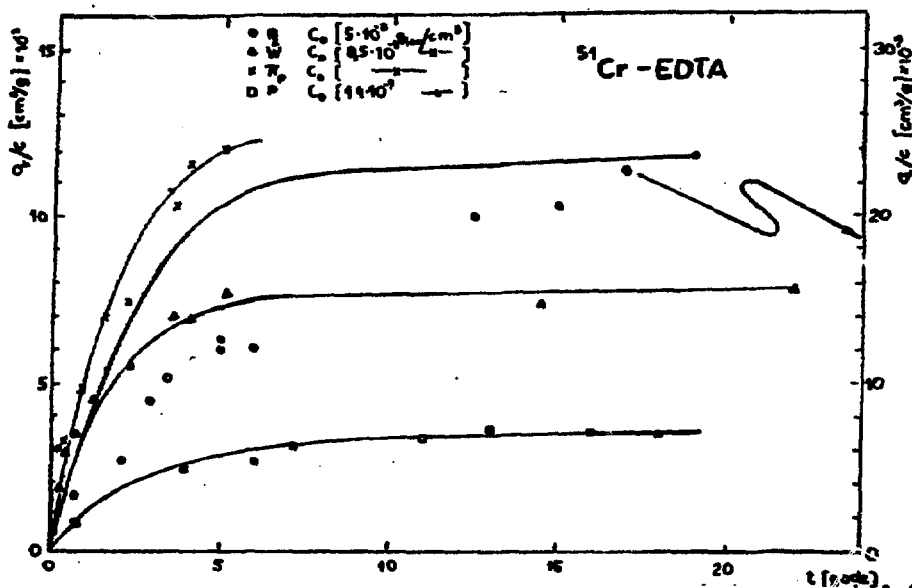
Rys.17. Kinetyka strat adsorpcyjnych cjanokobaltanu potasu na różnych materiałach gruntowych.



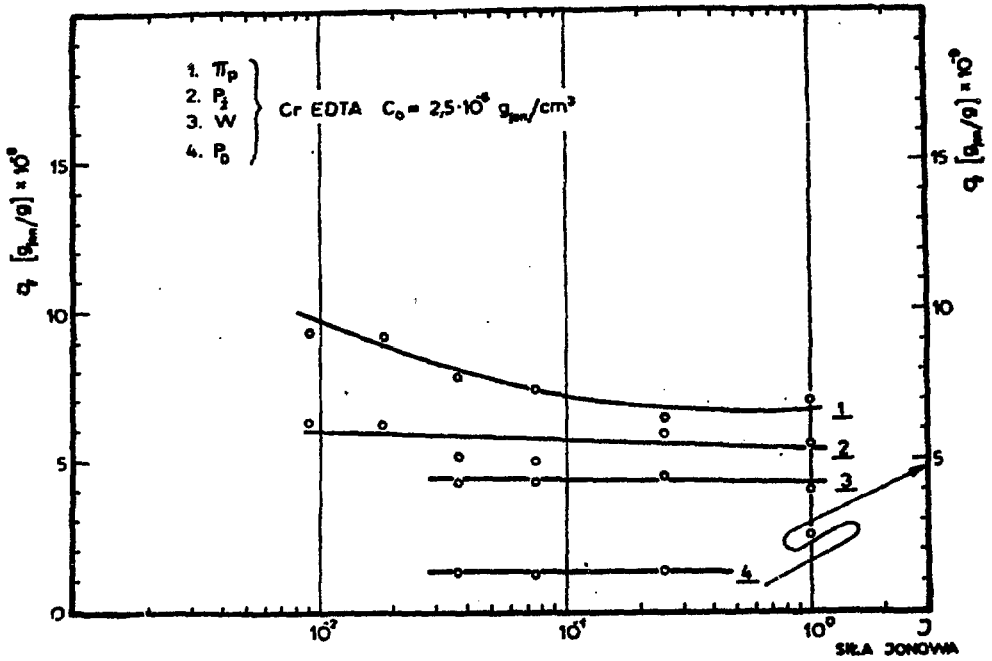
Rys.18. Kinetyka strat adsorpcyjnych chlorku rtęci na piasku żelazistym i na wapieniu.



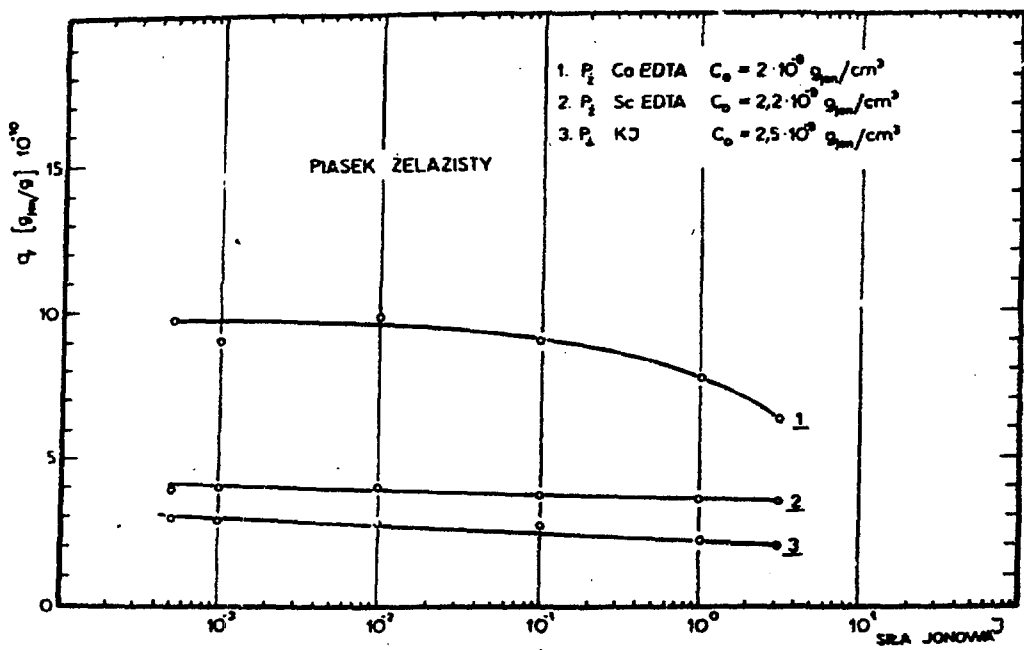
Rys.19. Kinetyka strat adsorpcyjnych jodortę-  
cianu potasu na piasku żelazistym.



Rys.20. Teoretyczne kinetyki strat adsorpcyjnych Cr-EDTA na różnych materiałach /krzywe ciągłe/ oraz otrzymane punkty doświadczalne.

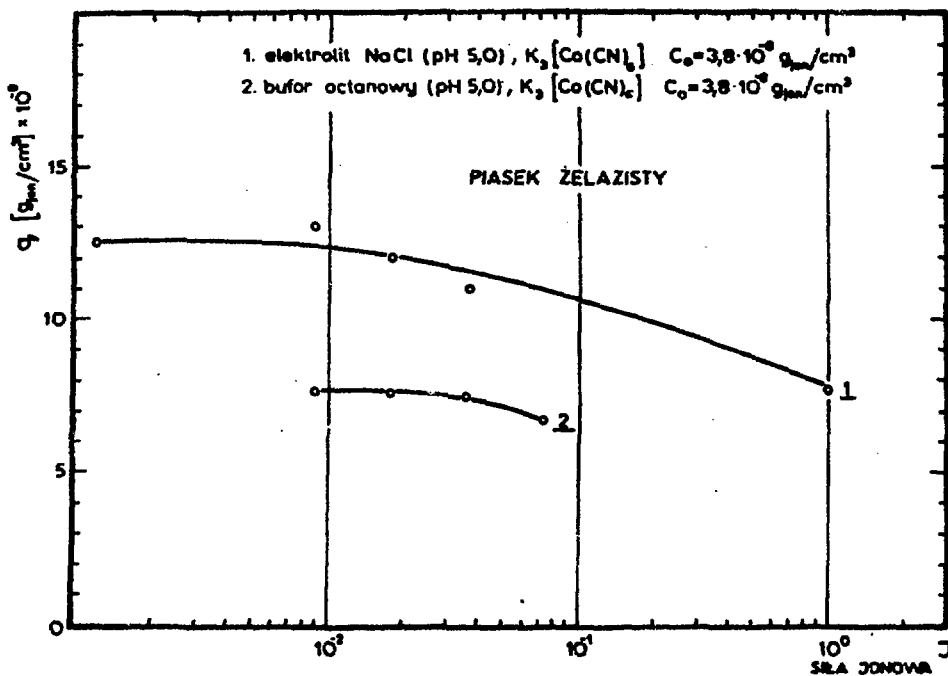


Rys.21. Zależność strat adsorpcyjnych od siły jonowej roztworu Cr-EDTA na różnych materiałach.

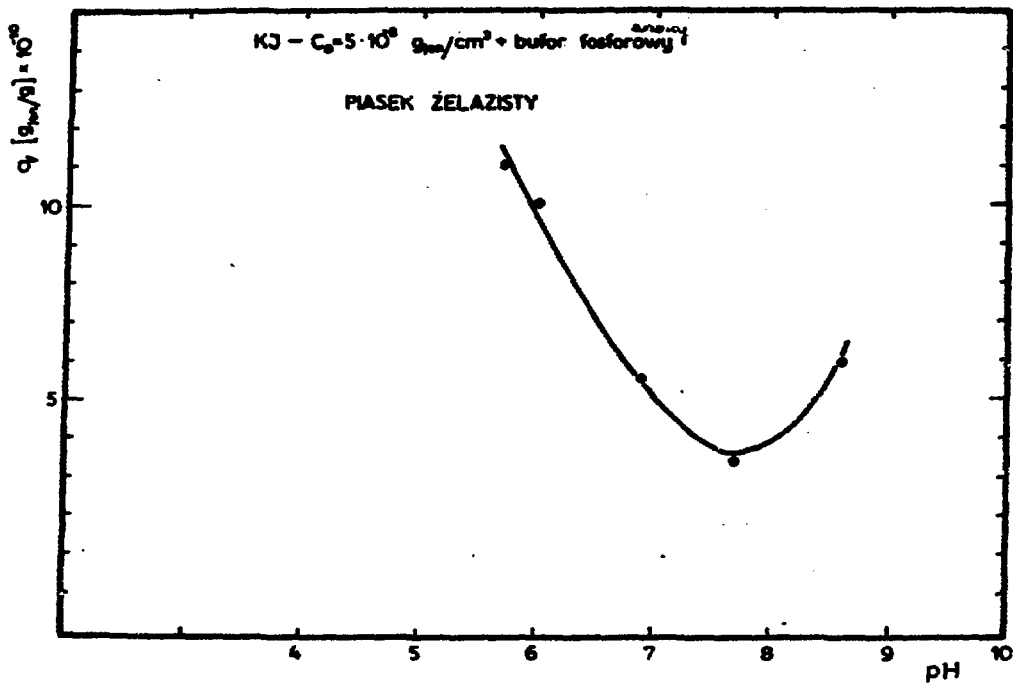


Rys.22. Zależność strat adsorpcyjnych na piasku żelazistym od siły jonowej roztworów.

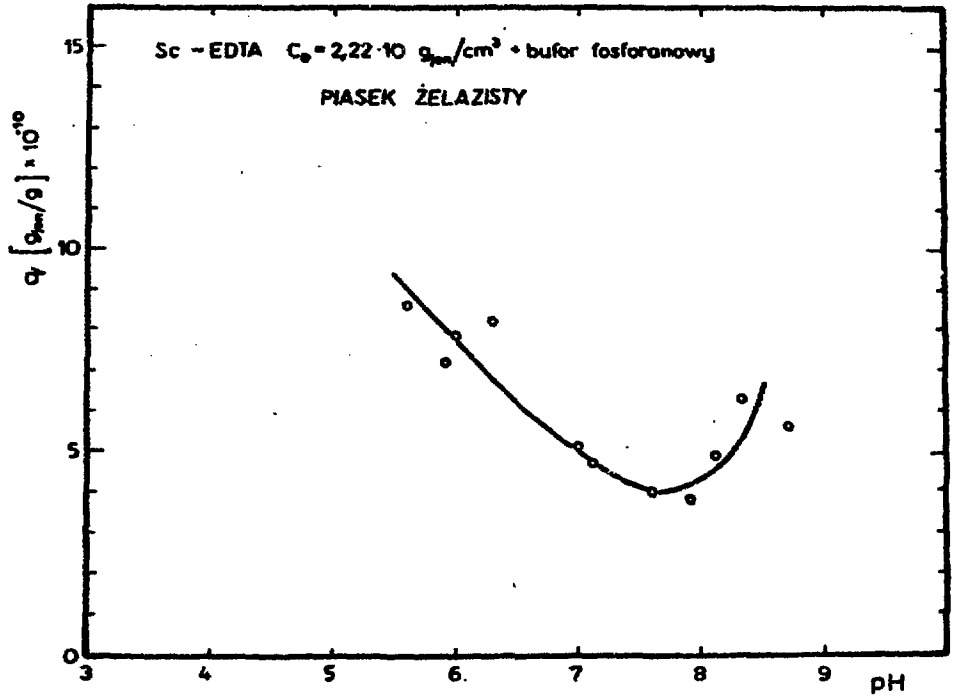




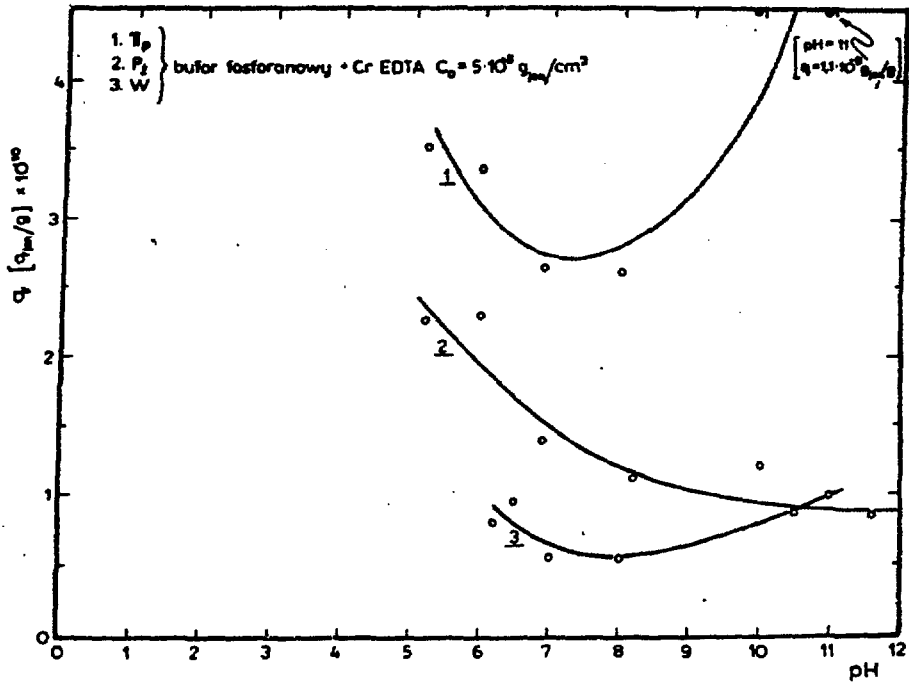
Rys.23. Zależność strat adsorpcyjnych na piasku żelazistym od siły jonowej roztworów cjanokobaltanu potasu.



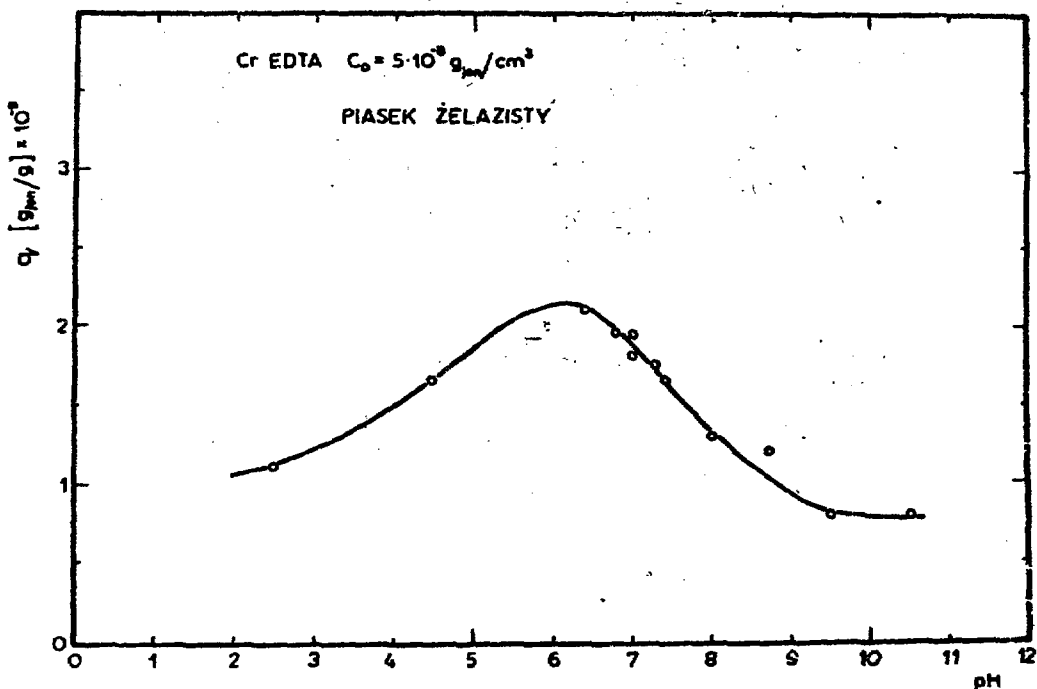
Rys.24. Wielkość strat adsorpcyjnych na piasku żelazistym w zależności od stężenia jonów wodorowych w roztworze KJ.



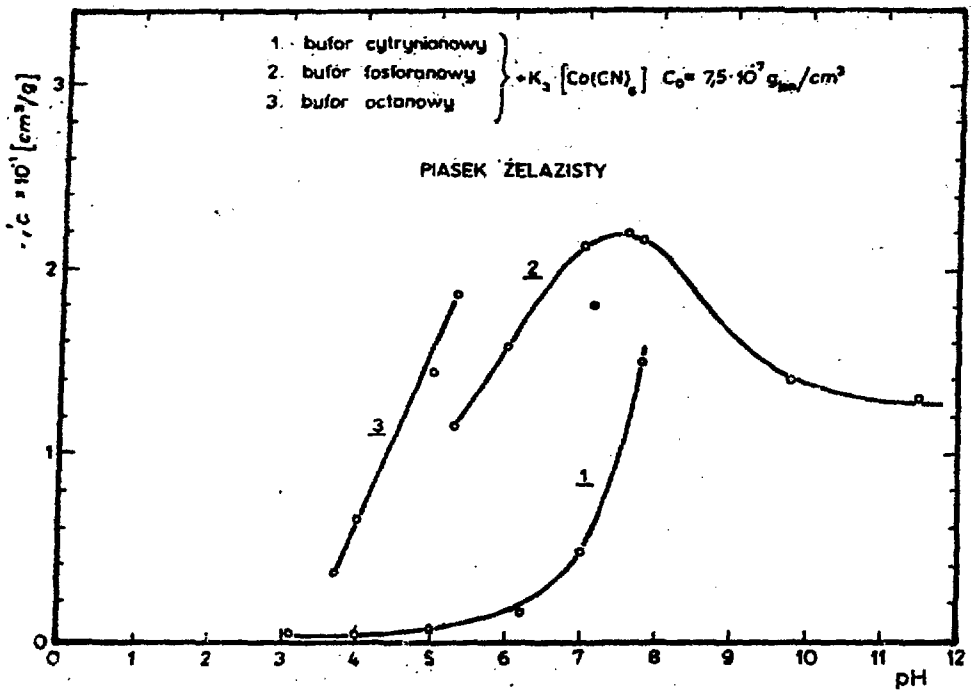
Rys.25. Zależność strat adsorpcyjnych na piasku żelazistym od stężenia jonów wodorowych w roztworze Sc-EDTA.



Rys.26. Zależność strat adsorpcyjnych na różnych materiałach od stężenia jonów wodorowych w roztworze Cr-EDTA.



Rys. 27. Zależność strat adsorpcyjnych na piasku żelazistym od stężenia jonów wodorowych w roztworze Cr-EDTA; pH roztworu regulowane przez dodawanie małych ilości HCl i NaOH.



Rys.28. Zależność strat adsorpcyjnych na piasku żelazistym od pH roztworu regulowanego przez dodawanie różnych buforów.



ГРАФОПАК 19 371/75 60