

Władysław JANUSZ\*

## WYZNACZANIE PARAMETRÓW PODWÓJNEJ WARSTWY ELEKTRYCZNEJ NA GRANICY FAZ $ZrO_2$ –WODNY ROZTWÓR NaCl METODĄ OPTYMALIZACJI NUMERYCZNEJ

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki wskazują, że adsorpcja jonów elektrolitu nośnego na komercyjnym  $ZrO_2$  jest nie tylko związana z reakcjami powierzchniowych grup hydroksylowych, ale również z reakcjami wymiany jonowej. Ten drugi proces nie wpływa na reakcje tworzenia ładunku powierzchniowego. Obliczenia modelowe oparte na teorii *site binding* pozwalają jedynie na dobre odtworzenie zależności gęstości ładunku powierzchniowego od pH, natomiast gęstość adsorpcji jonów elektrolitu nośnego w funkcji pH nie pokrywa się z obliczeniami modelowymi. Dla uzyskania dobrej zgodności wyników adsorpcji jonów w obliczeniach modelowych uwzględniono procesy wymiany jonowej i izotopowej między zanieczyszczeniami tlenu a roztworem.

### WSTĘP

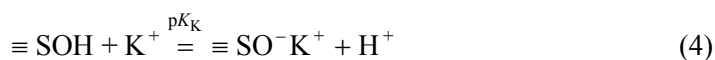
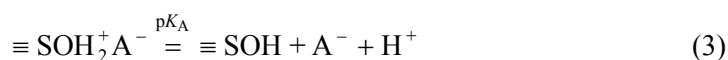
Układ  $ZrO_2$ –wodny roztwór elektrolitu jest coraz intensywniej badanym układem ze względu na praktyczne znaczenie dwutlenku cyrkonu. Badania nad podwójną warstwą elektryczną na granicy faz dwutlenek cyrkonu–wodne roztwory elektrolitu są ważne nie tylko z teoretycznego punktu widzenia, ale mają praktyczne zastosowanie w technologiach związanych z przeróbką tego związku, tj w ceramice, produkcji membran filtracyjnych i katalizatorów. Tlenek cyrkonu może ponadto występować w środowisku wodnych systemów nuklearnych jako produkt korozji. Z teoretycznego punktu widzenia układ dwutlenek cyrkonu–wodny roztwór elektrolitu jest interesujący ze względu na mechanizm procesu hydratacji powierzchni, gdyż w odróżnieniu od tlenków tytanu, żelaza czy krzemu, uwodniony tlenek cyrkonu ( $ZrO_2 \cdot H_2O$  lub  $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ ) jest bardziej stabilny niż tlenek nieuwodniony ( $ZrO_2$ ) [Pourbaix 1965]. Ważne jest zatem, jak dalece proces hydratacji może zmienić stopień rozwinięcia powierzchni, stopień dyspersji lub prowadzić do przemian fazowych.

Powszechnie uważa się, że ładunek na granicy faz nierozpuszczalny tlenek metalu–wodny roztwór elektrolitu powstaje na skutek reakcji powierzchniowych grup

---

\* Zak<sup>3</sup>ad Radiochemii i Chemii Koloidów, Wydzia<sup>3</sup> Chemii, UMCS, Lublin.

hydroksylowych z jonami wodorowymi lub wodorotlenowymi oraz z jonami elektrolitu nośnego:



W wyniku tych reakcji na powierzchni tlenku gromadzony jest ładunek dodatni (reakcja (1) i (3)) lub ujemny (reakcja (2) i (4)). W wyniku reakcji (3) dodatni ładunek powierzchniowy pochodzący od grupy powierzchniowej  $\equiv\text{SOH}_2^+$  umiejscowiony jest w płaszczyźnie powierzchniowej, natomiast zaadsorbowany anion w wewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza (Inner Helmholtz Plane – IHP) podwójnej warstwy elektrycznej (pwe). Podobnie dla reakcji (4) ładunek ujemny grupy  $\equiv\text{SO}^-$  jest zlokalizowany w płaszczyźnie powierzchniowej, natomiast zaadsorbowany kation w płaszczyźnie IHP. Reakcje te jednocześnie wyjaśniają rolę jonów wodorowych jako jonów potencjałotwórczych dla układów tlenek metalu–roztwór elektrolitu oraz wpływ elektrolitu na parametry podwójnej warstwy elektrycznej, tzn. obserwowany wzrost gęstości ładunku powierzchniowego i spadek potencjału  $\zeta$  ze wzrostem siły jonowej.

Gęstość ładunku powierzchniowego na granicy faz tlenek metalu–wodny roztwór elektrolitu najczęściej wyznacza się metodą miareczkowania potencjometrycznego suspensji. Jeśli powierzchnia tlenku zanieczyszczona jest substancjami o właściwościach kwasowych lub zasadowych, to dla określenia właściwej wielkości ładunku konieczne jest wprowadzenie poprawek uwzględniających obecność tych zanieczyszczeń. Wśród proponowanych w literaturze przedmiotu metod pozwalających na określenie ładunku powierzchniowego w obecności zanieczyszczeń jedynie procedura zaproponowana przez Lyklemeę pozwala na poprawne skorygowanie wyników miareczkowań ze względu na obecność zanieczyszczeń (Lyklema 1984).

Gęstości powierzchniowych grup kompleksujących anion lub kation elektrolitu nośnego można obliczyć z danych adsorpcji jonów. Najczęściej w tym celu stosuje się technikę wskaźników radioizotopowych. Jednakże zgodność między danymi z pomiarów adsorpcji a odpowiednimi wartościami uzyskanymi z obliczeń modelowych pwe uzyskuje się jedynie dla pewnych zakresów pH. Obliczone gęstości adsorpcji anionów dobrze pasują do eksperymentalnych danych dotyczących adsorpcji anionu

dla zakresu  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ . Podobnie obliczone za pomocą modelu *site binding* stężenia grup kompleksujących kation zgadzają się z danymi adsorpcji w zakresie  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ . Rozbieżność między obliczonymi stężeniami a eksperymentalnie określonym stężeniem powierzchniowym poza wymienionymi zakresami jest trudna do wyjaśnienia. Przypuszczano, że przyczyną jest to, że pomiary adsorpcji jonów i miareczkowanie potencjometryczne prowadzi się dla różnych stosunków ilości ciała stałego do roztworu (Koopal 1987). Niemniej jednak pomiary adsorpcji jonów przeprowadzone podczas miareczkowania potencjometrycznego suspensji wykazały, że adsorpcja anionów powyżej  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  i adsorpcja kationów poniżej  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  jest znacząca. Tlenki metalu mogą zawierać w swoim składzie zanieczyszczenia, które mogą wpływać nie tylko na wyniki miareczkowania potencjometrycznego suspensji, ale również na pomiary adsorpcyjne. Metoda wskaźników radioizotopowych jest również czuła na ewentualne reakcje wymiany jonowej lub izotopowej przebiegające na granicy faz tlenek metalu

–wodny roztwór elektrolitu. Procesy te w radioizotopowej metodzie pomiaru adsorpcji polegającej na pomiarze ubytku aktywności z roztworu wywołują taki sam efekt jak adsorpcja jonu, obserwuje się je zatem jako łączny efekt ubytku aktywności (Janusz 1996). Obecność takich zanieczyszczeń spowoduje „podwyższenie adsorpcji” jonów w pomiarach adsorpcji jonów elektrolitu nośnego. Dla określenia rzeczywistego udziału wymiany jonowej lub izotopowej oraz adsorpcji jonów elektrolitu nośnego, np. NaCl, oprócz reakcji (1)–(4) w obliczeniach modelowych uwzględniono reakcje wymiany jonowej i izotopowej



gdzie:

An – anion obecny na powierzchni, Ct – kation obecny na powierzchni.

Dotychczasowe badania nad układem dwutlenek cyrkonu–wodne roztwory elektrolitu koncentrowały się na pomiarach potencjału dzeta i pomiarach ładunku powierzchniowego metodą miareczkowań potencjometrycznych (Mlonjić et al. 1983; Regazzoni et al. 1983; Blesa et al. 1984; Radon et al. 1991 i 1992; Ardizzone et al. 1992). Jedynie w jednej pracy oprócz zależności gęstości ładunku od pH przedstawiono dane dotyczące adsorpcji jonów elektrolitu nośnego (Janusz 1988), ale, jak wspomniano w tej pracy, wyniki adsorpcji mogą być obarczone błędem związanym z wymianą izotopową. W niniejszej części pracy zostaną omówione wyniki badań nad układem  $\text{ZrO}_2$ –wodny roztwór NaCl uzyskane metodą miareczkowań potencjometrycznych i pomiarów adsorpcji jonów na tlenku, którego powierzchnię poddano procedurze oczyszczania. Na podstawie danych z miareczkowań potencjometrycznych obliczono stałe jonizacji i kompleksowania powierzchniowych grup hydroksylowych. Obliczono stężenia poszczególnych form

powierzchniowych tworzących ładunek na powierzchni tlenku numeryczną metodą optymalizacyjną MINUIT (James i Ross 1975).

## CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

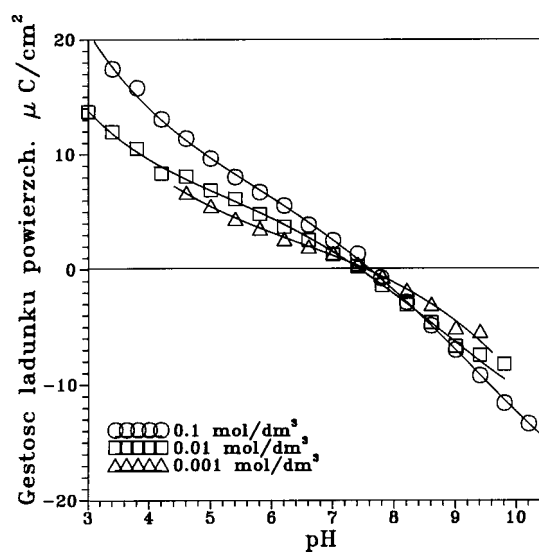
Do badania adsorpcji jonów elektrolitu nośnego (NaCl) i miareczkowania potencjometryczne używano dwutlenku cyrkonu firmy Ventron GmbH (Germany). Na podstawie analizy rentgenograficznej stwierdzono, że tlenek ten miał strukturę jednoskośną. Dla usunięcia zanieczyszczeń o charakterze jonowym, które mogłyby poważnie zniekształcić pomiary adsorpcji jonów, dwutlenek cyrkonu poddano ługowaniu w wodzie amoniakalnej. Następnie przemywano go wodą redestylowaną aż do uzyskania stałego przewodnictwa ( $< 2 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ ). Analizy metodą ASA i XRF próbki poddanej oczyszczaniu wykazały obecność:  $30,8 \pm 7,9$  ppm Na,  $210 \pm 18$  ppm Ca,  $1150 \pm 20$  ppm Ti i  $2,7 \pm 0,2\%$  Hf. Powierzchnia właściwa próbki dwutlenku cyrkonu, określona metodą desorpcji azotu, wynosiła  $27,9 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Pomiary adsorpcji jonów  $\text{Na}^+$  lub  $\text{Cl}^-$  prowadzono metodą wskaźników izotopowych, stosując Na-22 lub Cl-36. Adsorpcję na powierzchni tlenku określano z ubytku aktywności roztworu po wprowadzeniu do niego ciała stałego. Dla zachowania tych samych warunków w doświadczeniach z adsorpcją i pomiarami ładunku (miareczkowaniem potencjometrycznym) pomiary prowadzono jednocześnie lub w suspensji o takiej samej zawartości ciała stałego. Pomiary adsorpcyjne i miareczkowania potencjometryczne prowadzono w naczynku teflonowym termostatowanym w temperaturze  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i w atmosferze azotu. Pomiary pH prowadzono za pomocą zestawu firmy Radiometer, w skład którego wchodziły: pehametr PHM-84 z elektrodą szklaną G202C i kalomelową K701 oraz rejestrator REC-61.

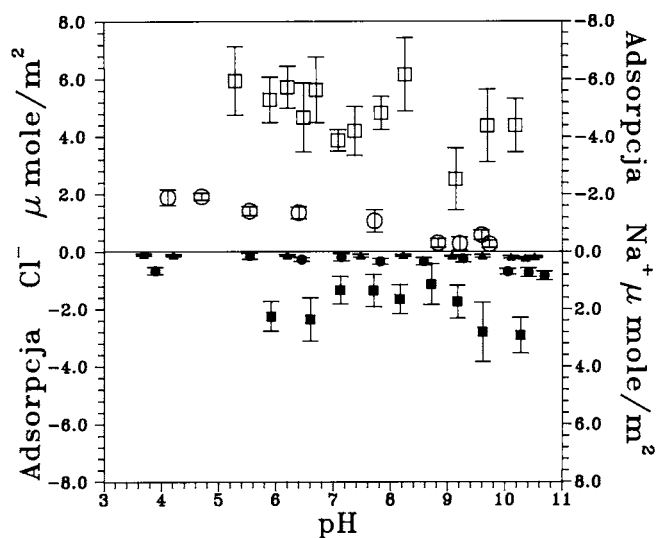
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W literaturze przedmiotu układ dwutlenek cyrkonu–wodne roztwory elektrolitów charakteryzuje się znacznym rozrzutem wartości  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  – od 4 do 10 (Milonjić et al. 1983; Regazzoni et al. 1983). Obliczona przez Yoona et al. wartość  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  wynosi 12,07 (Yoon et al. 1979). Położenie  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  w przypadku układu  $\text{ZrO}_2$ –wodny roztwór elektrolitu, podobnie jak dla innych układów, np. z  $\text{TiO}_2$ , może natomiast zależeć od czystości powierzchniowej tlenku. Badany przez autora niniejszej pracy tlenek został poddany wstępnie procedurze ługowania wodą amoniakalną dla usunięcia zanieczyszczeń o charakterze anionowym. Następnie osad wielokrotnie przemywano wodą redestylowaną do stałej wartości przewodnictwa supernatantu ( $2 \mu\text{S}$ ). Zależność ładunku powierzchniowego od pH dla układu  $\text{ZrO}_2$ –wodny roztwór NaCl przedstawiono na rys. 1. Jak widać, pzc badanego układu występuje dla  $\text{pH} = 7,6$ . Obserwowana wartość  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  dobrze się zgadza z wartością

$\text{pH}_{\text{pzc}}$ , jaką przewiduje się dla tlenku o powierzchni wolnej od zanieczyszczeń kwaśnych lub zasadowych. Na podstawie danych z miareczkowań potencjometrycznych obliczono stałe jonizacji i kompleksowania, przyjmując za Regazzonim gęstość powierzchniowych grup hydroksylowych równą 12,5 grupy  $\text{OH}/\text{nm}^2$ , (Regazzoni et al. 1983). Znajomość gęstości powierzchniowych grup hydroksylowych jest niezbędna do obliczenia stałych reakcji powierzchniowych grup hydroksylowych na granicy faz tlenek metalu–wodny roztwór elektrolitu. Gęstość tych grup może być określona na podstawie analizy stężenia jonów metalu na płaszczynach krystalicznych tworzących powierzchnię ciała stałego



Rys. 1. Gęstość ładunku powierzchniowego na granicy faz  $\text{ZrO}_2$ –wodny roztwór NaCl



Rys. 2. Gęstość adsorpcji jonów  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$  na granicy faz  $\text{ZrO}_2$ -wodny roztwór  $\text{NaCl}$ ;  
 ▲ – 0,001 M  $\text{Na}^+$ , ● – 0,01 M  $\text{Na}^+$ , ■ – 0,1 M  $\text{Na}^+$ , B – 0,01 M  $\text{Cl}^-$ , □ – 0,1 M  $\text{Cl}^-$

(Drzymała 1979) lub metodami eksperymentalnymi (Bohem i Knözinger 1983). Podawane gęstości powierzchniowych grup hydroksylowych dla  $\text{ZrO}_2$  wynoszą od 5 (Milonjic i wsp 1983) do 14 grup  $\text{OH}^-/\text{nm}^2$  ( $25 \mu\text{mole}/\text{m}^2$ ) (Nawrocki et al. 1993). Przypuszcza się jednak, że jest ona większa niż 12 grup  $\text{OH}^-/\text{nm}^2$  (Randon et al. 1991). Wartości stałych jonizacji i kompleksowania zamieszczono w tabeli 1. Różnica między wartościami stałych obliczonymi zmodyfikowaną metodą Schwarzenbacha (Janusz 1991) i metodą Davisa et al., (Davis et al. 1978) wydaje się znacząca. Ponieważ stałe reakcji powierzchniowych grup hydroksylowych wyznaczone metodą Davisa et al. mogą być obciążone błędami w obliczeniu współczynników  $pQ$  (*acidity quotients*) (Janusz 1991), zatem bardziej wiarygodne wydają się stałe obliczone zmodyfikowaną metodą Schwarzenbacha.

Tabela 1. Stałe jonizacji i kompleksowania powierzchniowych grup hydroksylowych układu  $\text{ZrO}_2$ -wodny roztwór  $\text{NaCl}$

Stała	Metoda obliczania stałych	
	Davis et al. 1978	Schwarzenbacha (Janusz 1991)
$pK_{a1}$	5,1	$5,6 \pm 0,4$
$pK_{a2}$	10,9	$10,9 \pm 0,1$
$pK_{Cl}$	6,3	$6,7 \pm 0,8$
$pK_{Na}$	10,5	$10,2 \pm 0,4$

Zależność gęstości adsorpcji jonów elektrolitu podstawowego (NaCl) od pH przedstawiono na rys 2. Przebieg zależności adsorpcji jonów  $\text{Cl}^-$  od pH roztworu charakteryzuje się typowym dla tlenku spadkiem adsorpcji ze wzrostem pH. Wielkość adsorpcji jest nieco niższa niż w przypadku tlenku cyrkonu firmy Merck. W przypadku adsorpcji jonów  $\text{Na}^+$  zależność adsorpcji od pH ma charakter skomplikowany. Początkowo adsorpcja ze wzrostem pH spada, minimum osiąga dla pH odpowiadającego w przybliżeniu  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , po czym rośnie. Ten początkowy spadek adsorpcji na ogół nie jest obserwowany w takich układach. Jedynie Smit i van Holten badając adsorpcję jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Br}^-$  na granicy faz tlenek glinu–wodny roztwór NaBr stwierdzili podobną zależność adsorpcji od pH (Smit i van Holten 1980). Istotną różnicą w porównaniu z adsorpcją jonów na innych tlenkach jest to, że zmiana adsorpcji kationu od najniższej wartości do najwyższej jest 3–5-krotna. Przedstawione na rys. 2 zależności charakteryzują się mniejszą zmiennością, adsorpcja jonów  $\text{Na}^+$  rośnie od  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  do  $\text{pH}=10$  ok. 2 razy, w podobny sposób zmienia się adsorpcja jonów chlorkowych.

Dla określenia stężenia poszczególnych form powierzchniowych tworzących ładunek na powierzchni tlenku przeprowadzono optymalizację parametrów pwe opierając się na modelu *site binding* pwe, procedurą numeryczną MINUIT (James i Ross 1975). W wyniku optymalizacji wyznaczono również stałe jonizacji i kompleksowania powierzchniowych grup hydroksylowych i rozkład potencjałów w podwójnej warstwie elektrycznej na granicy faz tlenek metalu–wodny roztwór elektrolitu. Podstawą optymalizacji była następująca funkcja :

$$F = \frac{\sum \left( \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_0} \right)^2 + \sum \left( \frac{A_{tA} - A_{eA}}{A_{eA}} \right)^2 + \sum \left( \frac{A_{tK} - A_{eK}}{A_{eK}} \right)^2}{N_p - N_u} \quad (7)$$

gdzie:

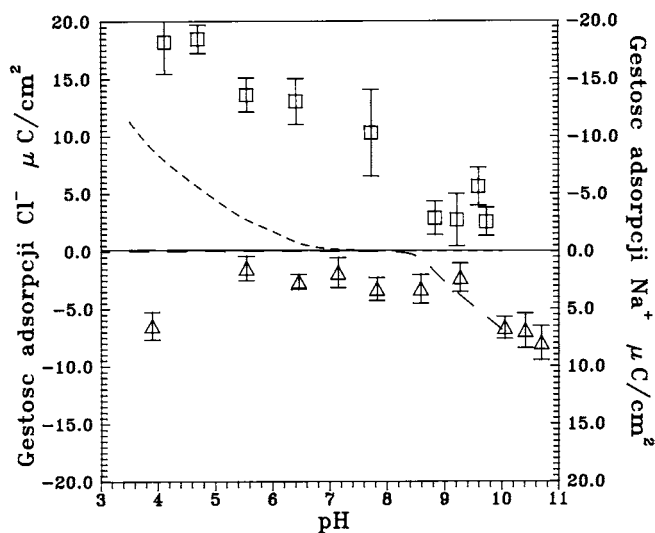
- $\sigma_0$  – gęstość ładunku powierzchniowego,
- $\sigma_t$  – gęstość ładunku powierzchniowego obliczona z teorii *site binding*,
- $A_{e,A}$  – eksperymentalna adsorpcja anionu,
- $A_{e,K}$  – eksperymentalna adsorpcja kationu,
- $A_{t,A}$  – obliczona gęstość adsorpcji anionu,
- $A_{t,K}$  – obliczona gęstość adsorpcji kationu,
- $N_p$  – liczba punktów eksperymentalnych,
- $N_u$  – liczba parametrów dopasowywanych.

Optymalizację prowadzono dla różnych wariantów modelu *site binding*, tj. modelu stałopojemnościowego, opartego na zależności potencjał–pH zaproponowanej przez Jamesa i Parksa, (James i Parks 1982). Najlepsze dopasowanie uzyskano, gdy do optymalizacji zastosowano model stałopojemnościowy w zakresie pH ograniczonym do 0,5 jednostki  $\text{pH}_{\text{pzc}} - 0,5 < \text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}} + 0,5$ . Otrzymane w ten sposób wartości ładunku powierzchniowego były dobrze dopasowane do wartości eksperymentalnych

dla wartości pH bliskich  $pH_{pzc}$ , natomiast w miarę oddalania się od pzc obliczone stężenia poszczególnych jonowych form powierzchniowych w wartościach bezwzględnych wzrastały szybciej niż eksperymentalne. Następnie dla uzyskania dopasowania prowadzono korektę wartości potencjału powierzchniowego i potencjału w IHP,  $\psi_o$  i  $\psi_\beta$ .

Obliczone z zastosowaniem prostego modelu pwe stężenia grup tworzących kompleks z anionem  $\equiv SOH^+Cl^-$ , były, dla wartości  $pH > pH_{pzc}$ , znacznie niższe niż adsorpcja jonów chlorkowych. Podobnie w przypadku jonów sodowych adsorpcja z roztworu o  $pH < pH_{pzc}$  była znacznie wyższa niż obliczone stężenia grup  $\equiv SO^-Na^+$ . Podobne zależności przy użyciu prostego modelu pwe uzyskano dla innych tlenków.

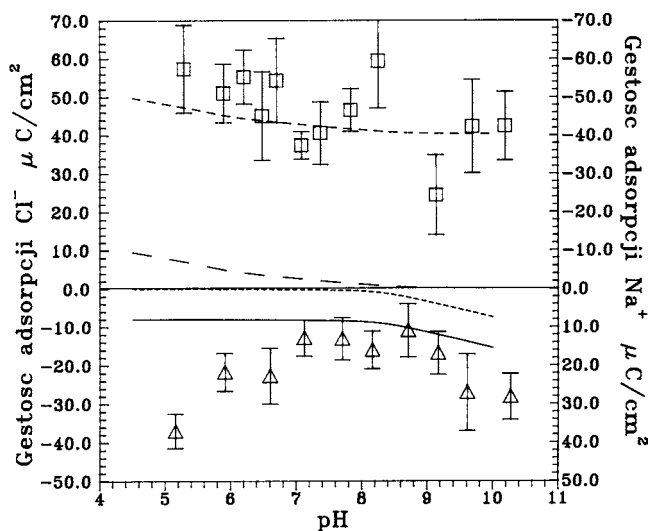
Lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych i wartości otrzymanych z obliczeń modelowych uzyskano, gdy uwzględniono reakcje wymiany izotopowej i jonowej. Przeprowadzona optymalizacja numeryczna parametrów pwe prowadzi do lepszego dopasowania wartości obliczonych do danych eksperymentalnych. W wyniku optymalizacji uzyskano następujące wartości stałych  $pK_{a1} = 5,5$ ;  $pK_{a2} = 10,9$ ;  $pK_{Cl} = 7$ ;  $pK_{Na} = 9,45$ ; stałą wymiany jonów chlorkowych  $pK_{exCl} = 2,48$ ; stężenie zanieczyszczeń o charakterze anionowym  $= 0,22 \mu\text{moli/g}$ ; stałą wymiany jonów sodowych  $pK_{exNa} = 0,003$ ; stężenie zanieczyszczeń kationowych  $0,08 \mu\text{moli/g}$ . Na rysunkach 3–5 porównano adsorpcję jonów sodu i chloru z stężeniem powierzchniowych form tworzących kompleksy z anionem lub kationem. Porównanie danych zawartych w tabeli 1 i wartości stałych otrzymanych w wyniku optymalizacji wskazuje, że stałe otrzymane metodą Schwarzenbacha są bardziej zbliżone do stałych otrzymanych przez numeryczną optymalizację.



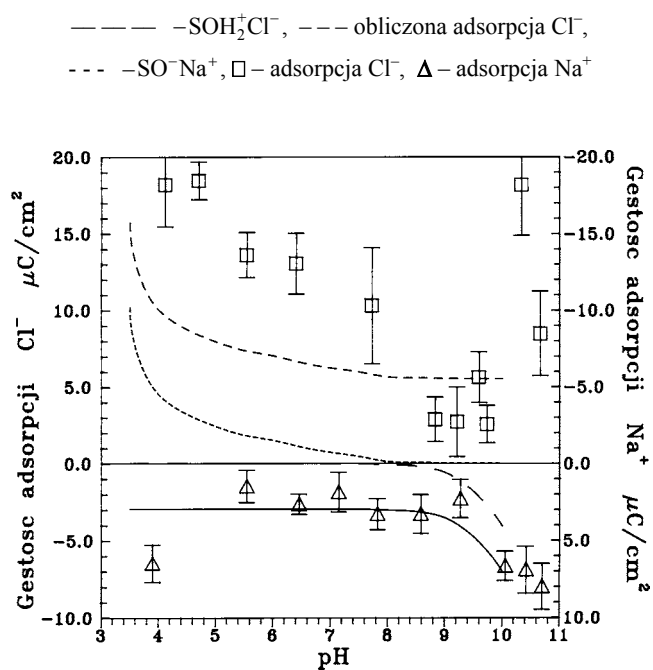


Rys. 3. Gęstość adsorpcji jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  vs. pH dla układu  $\text{ZrO}_2$ -0,01 M NaCl. Linie przerywane według modelu *site binding*:  
 ----  $-\text{SOH}_2^+\text{Cl}^-$ , — — —  $-\text{SO}^-\text{Na}^+$ ,  $\square$  – adsorpcja  $\text{Cl}^-$ ,  $\Delta$  – adsorpcja  $\text{Na}^+$

Na rysunku 4 przedstawiono dopasowanie danych otrzymanych w wyniku optymalizacji do wyników eksperymentalnych dla układu  $\text{ZrO}_2$ -0,1 M roztwór NaCl. Adsorpcję jonów sodu lub chloru porównano z sumarycznym stężeniem powierzchniowym form tworzących kompleksy z anionem lub kationem oraz całkowitym efektem łączącym adsorpcję związaną z tworzeniem ładunku i wymianą jonową. Podobne zależności dla układów w 0,01 i 0,001 M roztworze NaCl przedstawiono na rys. 5 i 6. Dopasowanie danych adsorpcji po uwzględnieniu wymiany jonowej jest, jak widać, dobre. Teoretycznie obliczone wartości adsorpcji nie są zbieżne do wartości zerowej dla anionu po przekroczeniu  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , natomiast dla kationu dla wartości niższych od  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Dla najwyższych sił jonowych adsorpcja znacznie przekracza wartość gęstości ładunku na powierzchni tlenku. Wskazuje to, że adsorpcja jonów sodu może być związana nie tylko z reakcją tworzenia ładunku, lecz także z reakcją wymiany jonowej. Taki mechanizm adsorpcji sugerowano w pracy, w której przedstawiono badania nad układem dwutlenek cyrkonu-wodny roztwór NaCl o  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 4,3$ . Gdyby  $\text{ZrO}_2$  tworzył na powierzchni warstwę żelową znaczna część adsorpcji mogłaby następować w takiej warstwie. Jednak, jak wykazały badania termogravimetryczne, dwutlenek cyrkonu w roztworze wodnym ulega jedynie hydroksylacji powierzchniowej (następuje pokrycie powierzchni tlenku formalną monowarstwą grup powierzchniowych),

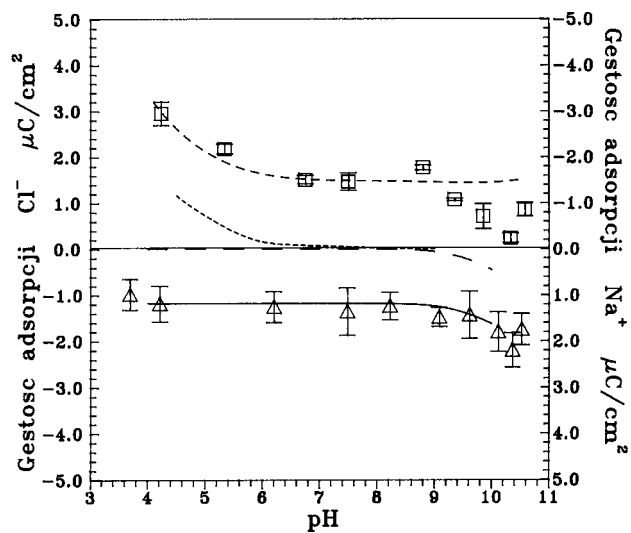


Rys. 4. Gęstość adsorpcji  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  vs. pH dla układu  $\text{ZrO}_2$ -0,1 M NaCl; linia ciągła – obliczenia według modelu *site binding*,



Rys. 5. Gęstość adsorpcji  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  vs. pH dla układu  $\text{ZrO}_2$ -0,01 M NaCl;  
 linia ciągła – obliczenia według modelu *site binding*,

- - - - -  $-\text{SOH}_2^+\text{Cl}^-$ , — — — — — obliczona adsorpcja  $\text{Cl}^-$ ,  
 — — — — —  $-\text{SO}^-\text{Na}^+$ ,  $\square$  — adsorpcja  $\text{Cl}^-$ ,  $\Delta$  — adsorpcja  $\text{Na}^+$



Rys. 6. Gęstość adsorpcji  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  vs. pH dla układu  $\text{ZrO}_2$ -0,001 M NaCl;  
 linia ciągła – obliczenia według modelu *site binding*,  
 - - - - -  $-\text{SOH}_2^+\text{Cl}^-$ , - - - - - obliczona adsorpcja  $\text{Cl}^-$ ,  
 — — —  $-\text{SO}^-\text{Na}^+$ ,  $\square$  – adsorpcja  $\text{Cl}^-$ ,  $\Delta$  – adsorpcja  $\text{Na}^+$

mimo iż bardziej stabilną termodynamicznie formą jest  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ . Inną najbardziej prawdopodobną możliwością jest proces wymiany izotopowej między wskaźnikami izotopowymi a zanieczyszczeniami, które, mimo procedury oczyszczania, pozostały na powierzchni tlenku.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wskazują, że w przypadku komercyjnych tlenków adsorpcja jonów elektrolitu podstawowego jest związana nie tylko z reakcjami powierzchniowych grup hydroksylowych, ale także z reakcjami o charakterze jonowymiennym, które nie prowadzą do zmiany ładunku na powierzchni tlenku. Opis teoretyczny procesu adsorpcji jonów oparty na teorii *site binding*, uwzględniający procesy wymiany jonowej i izotopowej między powierzchnią tlenku metalu a roztworem, pozwala nie tylko na dobre odtworzenie zależności gęstości ładunku powierzchniowego od pH, ale także na uzyskanie zgodności z danymi na temat adsorpcji jonów elektrolitu nośnego.

## LITERATURA

- ARDIZZONE S., CATTANIA M.G., SARTI M., 1992, *Colloids Surfaces*, 68, 25–35.  
 BLESA M. A., MAROTO A. J. G., REGAZZONI A.E., 1984, *J. Colloid Interface Sci.*, 99 (1), 32–40.  
 BOEHM H.P., KNÖZINGER H., 1983, [In:] *Catalysis Science and Technology* v. 4, Berlin, Springer-Verlag, 40–189.  
 DAVIS J.A., JAMES R.O., LECKIE J.O., 1978, *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 480.  
 DRZYMAŁA J., 1979, *Wiadomości Chemiczne*, 33, 101–121  
 JAMES R.O., PARKS G.A., 1982, [In:] *Surface and Colloid Sci.*, Matijević E. (Ed.), New York, Wiley-Interscience, 12, 119.  
 JAMES F., ROSS M., 1975, *Computer Phys. Comm.*, 10, 343–367.  
 JANUSZ W., J. 1988, *Radioanalytical and Nuclear Chemistry – Articles*, 125 (2), 393–401.  
 JANUSZ W., 1991, *Polish J. Chem.*, 65, 799–807.  
 JANUSZ W., 1996, [In:] *Fine Particles Science and Technology from Micro to Nanoparticles*, E. Pelizzetti (ed.), NATO ASI Series 3/12 Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 161–171.  
 KOOPAL L.K., RIEMSDIJK W.H., ROFFEY M.G., J. 1984, *Colloid Interface Sci.*, 1987, 118, 117.  
 LYKLEMA J., 1984, *J. Colloid Interface Sci.*, 99, 109–117.  
 MILONJIĆ S.K., ILIĆ Z.E., KOPEČNI M.M., 1983, *Colloids and Surfaces*, 6, 167–174.  
 NAWROCKI J., RIGNEY M.P., MCCORMIK A. CARR P.W., 1993, *J. Chromatography A*, 657, 229–282.  
 POURBAIX M., 1965, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, CEBELCOR Brussels, 213–233.  
 RANDON J., LARBOT A., JULBE A., GUIZARD C., COT L., 1991, *Key Engineering Materials*, Vols. 61, 62, 495–498.

- RANDON J., LARBOT A., GUIZARD C., COT L., LINDHEIMER M., PARTYKA S., 1991, *Colloids and Surfaces*, 52, 241–255.
- REGAZZONI A.E., BLES A. M. A., MAROTO A. J. G., 1983, *J. Colloid Interface Sci.*, 91 (2), 560–570.
- SMIT W., VAN HOLTEN L. M., 1980, *J. Colloid Interface Sci.*, 78 (1), 1–14.
- YOON, R. H., SALMAN, T., DONNAY, 1979, *J. Colloid Interface Sci.*, 70 (3), 483–93.

**Janusz W.**, Parameters of double electric layer at the interface  $ZrO_2$ -aqueous solution of NaCl by the numerical optimization method., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 125–135 (in Polish)

The results presented show that for commercial  $ZrO_2$  the adsorption of the electrolyte ions is connected not only with surface groups but also with ion exchange reactions. The latter do not change the surface charge. Theoretical description of ion adsorption processes, based on the site binding theory, renders well only the surface charge vs. pH. Contrary to the above, the adsorption of background electrolyte ions does not agree with theoretical calculations. To estimate participation of background electrolyte ions in the surface charge formation and correct adsorption measurements, the ion or isotope exchange processes between surface and solution must be considered. The  $ZrO_2$ -aqueous solution system is very sensitive to the contamination originated from the preparation of the oxide.