



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
Vegyész MSc

Országos Tudományos Diákköri Konferencia 2015

A hidrogénion diffúziós együtthatójának meghatározása hidrogélekben

Herczegh Tünde Csilla

Témavezetők:
Dr. Horváth Dezső
Dr. Schusztér Gábor

Szeged
2015

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. A hidrogélek néhány gyakorlati alkalmazása	7
2.1.1. Reakció-diffúzió-vezérelt mintázatképződés hidrogélekben	9
2.2. Diffúzióállandó meghatározása konduktometriás módszerrel	13
2.3. Diffúzióállandó meghatározása a PFGSE-NMR technikával	15
3. Célkitűzés	18
4. Modellszámítások	20
4.1. Elméleti háttér	20
4.1.1. A differenciális mérlegegyenletek numerikus kezelése	20
4.1.2. A differenciális Ohm-törvény alapjai	23
4.1.3. Az effektív diffúzióállandó összefüggései biner elektrolitokra	23
4.2. Az alkalmazott programcsomagok és kódok működése	25
4.3. Eredmények	26
4.3.1. Kétkomponensű rendszerek	26
4.3.2. Többkomponensű rendszerek	28
4.3.3. A vezetési cella számolási eredményei	30
5. Kísérleti rész	32
5.1. Impedanciamérés	32
5.2. A vezetésmérés folyamata	35
5.2.1. Gél- és oldatkészítés	35
5.2.2. Mérőeszközök, berendezések	36
5.2.3. A mérések indítása	37
5.3. A PFGSE-NMR mérések folyamata	38
5.3.1. Mintaelőkészítés	38
5.3.2. A mérések beállításai, kivitelezése	39
6. A mérések eredményei	40
6.1. Konduktometria	40
6.2. PFGSE-NMR mérések	41
6.3. Végeredmény	42
7. Összefoglalás	44

Irodalomjegyzék	46
Köszönetnyilvánítás	49
Mellékletek	50

1. Bevezetés

Modern világunkban, ahol lépten-nyomon a technikai fejlődés legújabb vívmányaiba botlunk, gyakran el is feledkezünk azokról a rejtett, de nem kevésbé lenyűgöző természettudományi jelenségekről, amelyek életünk minden pillanatát befolyásolják. Elég azonban csak figyelmes szemmel körbetekintenünk, hogy észrevegyük többek között a kémia tudományterületének számtalan sokszínű és izgalmas megjelenését mindennapjainkban, ráadásul ehhez még bonyolult eszközökre és műszerekre sincs szükségünk. Idézzünk fel például egy nekünk tetsző virágot, amelynek illatát már messziről is megérezhetjük; gondoljunk arra az alkalomra, amikor forró vizet öntünk kedvenc teafüvünkre, és pár percen belül készen is áll a kancsóban az ízletes ital. Ezen két példa mellett végtelenségig folytathatnánk még a felsorolást: mind azt sugallná, hogy az anyag körülöttünk folyamatos és önkéntes mozgásban van, részecskék terjednek és ütköznek egymással a legváltozatosabb körülmények között is. Világunkban minden pillanatban körbevesz minket a diffúzió jelensége.

Földi életünk alapjai többek között az élő és élettelen környezetet irányító kémiai és biokémiai reakciókon nyugszanak. Példának okáért a növények a fotoszintézis révén építenek fel egyszerű szerves anyagokból összetettebb szerves vegyületeket, így valósítva meg a napenergia átalakítását kémiai energiává. Amennyiben egy rendszerben kölcsönhatásba kerülnek egymással az ott folyó kémiai reakciók és a különféle transzportfolyamatok, például a diffúzió vagy a konvekció, az sokszínű és különleges jelenségek megjelenéséhez vezethet a kísérleti körülményektől, valamint a kölcsönható partnerek minőségi és mennyiségi jellemzőitől függően.

Biológiai és kémiai rendszerekben széles körben tanulmányozzák az önszerveződést mutató folyamatokat, struktúrákat, amelyek egyik jellegzetes fajtája a reakció-diffúzióvezérelt mintázatok kialakulása [1]. Ezek az alakzatok és minták nem csak szépek, de számos esetben közvetlenül kapcsolatba is hozhatóak hétköznapi példákkal, más tudományterületek analóg jelenségeivel. Az analógia talán a kémiai frontok és hullámok esetében érzékeltethető a legegyszerűbb és legnyilvánvalóbb módon. A hullámok terjedését kémiai reakciórendszerekben leginkább a jól ismert Belouszov-Zsabotyinszkij-reakció céltáblamintázatával és feltekeredő spiráljaival szemléltethetjük. A jelenséget egy, a kutatócsoportunkban készült kép mutatja be az 1. ábrán. A diffúzió szerepe abban nyilvánul meg, hogy elősegíti a reaktáns részecskék, ezáltal a hullám tovaterjedését a rendszer közegében, így jöhetnek létre az időben folyamatosan változó alakzatok. Ennek, a felfedezésekor egzotikusnak számító különleges jelenségnek, a dinamikai mechanizmusa közel megegyezik az 1986-os labdarúgó világbajnokság során elhíresült Mexikói hullám mechanizmusával. A meccs izgalmában a szurkoló közönség spontán hullámozást indított el a stadion lelátóján azzal, hogy az emberek egymást követve, karjaikat a magasba emelve felálltak, majd újra elfoglalták helyüket. Amíg a kémiai hullámok gerjeszthető reakciórendszerekben hozhatóak létre, addig ebben a társadalomtudományi és pszichológiai jellegű példában a szurkolók izgatottsága jelentette a gerjeszthetőséget. Ahhoz, hogy megkezdődjön a lelátói hul-



1. ábra. A Belouszov-Zsabotyinszkij reakcióban megfigyelhető kémiai hullámok változatos formái.

lámzás, a felugró emberek létszámának túl kell lépnie egy alsó kritikus határt, ugyanúgy, mint ahogy a kémiai rendszerben is megfelelő mennyiségű gerjesztett állapotú részecske szükséges a perturbációhoz. Mindkét esetben jellemezhetjük a folyamatot egy átlagos terjedési sebességgel, valamint azt is beláthatjuk, hogy a gerjesztett állapot tovahaladása után szükségszerűen el kell telnie egy lecsengési időtartamnak, hogy a következő hullám elindulhasson. További analógiákat is találhatunk ilyen jellegű hullámterjedésre a középkori európai pestisjárvány, vagy az 1970-es években Amerikában dúló, rókákat érintő veszettség példáiban. A populációt súlyosan sújtó betegségek kirobbanásához elég volt néhány gócpont, ahonnan már diffúziószerűen terjedhettek a kórokozók a szárazföldön.

Az ilyen és ehhez hasonló önszerveződő reakció-diffúzió rendszerek tanulmányozása során felmerülő kérdések, meglátások motivációt adnak arra, hogy a rendszerben uralkodó diffúziós hatásokat alaposabban megismerjük. A mintázatok önszerveződésének hajtóerejét egyfelől a pozitív visszacsatolásként működő autokatalízis adja, ellenben a figyelem középpontjában inkább a mintázatok kialakulásának azon sajátosságai állnak, miszerint a kémiai reakció reakciósrészecskéi jelentős sebességkülönbséggel diffundálhatnak az adott közegben. Tudományos Diákköri dolgozatom keretében egy olyan diffúziós rendszert mutatok be, amely az alapvető ismereteken felül kiegészül az ionos oldatokban fellépő elektrosztatikus hatások figyelembevételével. A rendszer vizsgálata magába foglalta több számítási és kísérleti módszer használatát is.

2. Irodalmi áttekintés

Kémiai értelemben a diffúzió egy transzportfolyamat, amely során anyagi részecskék, molekulák vagy ionok mozdulnak el és vándorolnak egy közegben, anélkül, hogy abban makroszkópius mozgás, konvekció jönne létre [2]. A közeg szilárd, folyékony vagy gáz halmazállapotú is lehet, amelyben a diffundáló részecskék inhomogén eloszlásban vannak jelen. Ennek következtében koncentrációgradiens jön létre, amellyel ellentétes irányban mozdulnak el a részecskék. Töltéssel rendelkező ionok esetében emellett egy potenciálgradiens is megjelenik, amely egy újabb transzportfolyamat, a migráció megjelenéséhez vezet.

A radioaktív nyomjelzéstechnika, valamint például az NMR spektroszkópiai módszerek elterjedésével megjelent az öndiffúzió kifejezés is, amely arra utal, hogy egyenletes koncentrációeloszlású közegekben a részecskék random mozgásának következtében (tehát koncentráció- vagy potenciálgradiens hiányában) is kialakul diffúziós jelenség, ezzel számos publikáció foglalkozik a szakirodalomban (ld. [3, 4]). A fluidumon belül nyomon követhetővé válik a részecskék mozgása és kicserélődése, ha például radioaktív izotóppal jelezzük a mérendő komponenst.

A diffúzió alapvető leírására Fick törvényeit használjuk. Fick első törvénye szerint a J fluxus, vagyis diffúzió esetében az anyagáram-sűrűség arányos a koncentrációgradienssel, a D arányossági tényező pedig a diffúzióállandó vagy diffúziós együttható, amellyel jellemezhetjük egy részecske diffúziós sebességét:

$$J = -D \frac{dc}{dx}. \quad (1)$$

Ebben az egyenletben jelen esetben a c koncentráció a tér x irányától függ csak. Levezethető a rendszer differenciális komponensmérlege, amelynek egy speciális esetét nevezzük Fick második törvényének. Feltételezve, hogy a D diffúzióállandó független az x helykoordinátától, valamint nincs a rendszerben forrás, a törvény egy parciális differenciálegyenlet alakját ölti, és így ad kvantitatív leírást a térbeli (jelen esetben egydimenziós) és időbeli koncentrációváltozásról [2, 5]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Legtöbbször az egyes ionok diffúziós sebességét nagyban meghatározza az, hogy a hozzájuk koordinálódó vízmolekulák egy hidrátburkot alkotnak, amely együtt mozog az ionnal. A hidrátburok hatása különösen azoknál a kisebb méretű ionoknál szembetűnő, amelyek körül a viszonylag nagyobb elektromos erőter révén nagyobb lesz a kialakuló hidratációs szféra is. Mindezekből azonban jelentősen eltérő diffúziós mechanizmust feltételezünk a hidrogénion esetében. Vizes oldatban ez az ion rendkívül mozgékony, amely arra utal, hogy a részecske nem az általános értelemben vett módon vándorol az oldószer közegben, hanem az egyes molekulacsoportok között a hidrogénhidak átrendeződésével átkerül az egyik vízmolekuláról a másikra. Ez a protonátadási mechanizmus megmagyarázza azt a kísérleti tényt, hogy a hidrogénion diffúziós

együtthatója vizes oldatokban körülbelül hétszer nagyobb, mint más, nagyobb ionoké.

Kinetikai és dinamikai számításokban, ahol a diffúziós hatások jelentős szerephez jutnak, elengedhetetlenné válhat, hogy meghatározzák a rendszer egyes komponenseinek D diffúziós együtthatóját. Erre számos lehetőség ismert az irodalomban, jelen áttekintőben annak a két módszernek az alapjait mutatom be részletesen, amelyeket munkánk során alkalmazunk: egy vezetésmérési módszert, valamint a pulzus gradiens spin echo NMR (PFGSE-NMR) technikát. Mivel méréseinket hidrogél közegben végezzük, ezért mindenképp ezen gélek széles körben történő alkalmazhatóságát ismertetem néhány példán keresztül, valamint a kémiai önszerveződés egyik fajtáját, a hidrogélekben kivitelezett reakció-diffúzióvezérelt mintázatképződést foglalom össze, mivel ezen jelenségek vizsgálata is hozzájárul munkánk motivációjához.

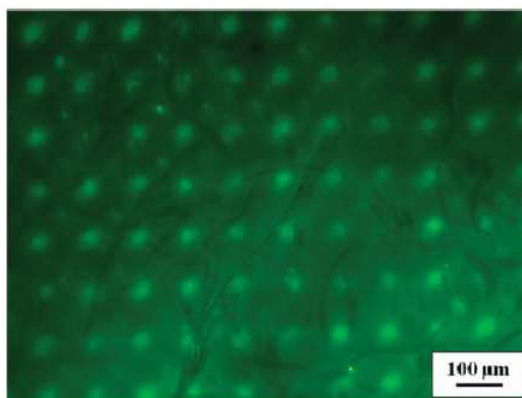
2.1. A hidrogél néhány gyakorlati alkalmazása

Az utóbbi évtizedekben egyre inkább előtérbe kerültek a különböző hidrogél használata alapuló technikák számos területen, többek között orvostudományi, farmakológiai kutatásokban is. A hidrogél szerkezete sok hasonlóságot mutat az élő szervezetek extracelluláris mátrixával, így megfelelő feltételek mellett alkalmazhatóvá válik annak modellezésére vagy helyettesítésére [6]. Az egyik legelterjedtebb hidrogél, az agaróz egészségre ártalmatlan és könnyen kezelhető poliszacharid gél, fizikai-mechanikai tulajdonságai rendkívül jól szabályozhatóak a koncentráció megválasztásával, emiatt gyakran szerepel közvetlenül fizikai sérülések, különösen idegrendszeri területek kezelésében. Pórusszerkezete miatt arra is alkalmazható, hogy gyógyszerhatóanyagokat oszlassanak el benne, amelyek aztán transzportfolyamatok révén eljuthatnak a sérült szövetekhez. Ilyen rendszerek tervezésekor az is figyelembe vehető, hogy az adott idegi sérülés, esetenként súlyos gyulladás milyen (az egészséges állapothoz képest) megváltozott kémiai környezetet (például csökkent pH-t) idézett elő, mivel így optimalizálható a hatóanyag és a bejuttatás módja. Az elmúlt évek eredményei között szerepel egy olyan pH-ra érzékenyebbé tett blokk ko-polimer micellás rendszer kidolgozása, amelyben a hidrofób gyógyszerhatóanyagot a micellák belsejébe zárták, ezek pedig savas pH-jú közegben szétesnek, és kiengedték a hatóanyag-részecskéket [6].

Az agarózgél alkalmazásai között megtalálhatóak a biomineralizációval, vagyis az élő szervezetben belüli ásványi anyagok képződésével foglalkozó példák is [7, 8]. Tekintve, hogy a sejtközi szövet jó modelljének tekinthető az agaróz, ezért az abban végzett kísérletek eredményeiből következtethetünk az élő szervezetekben zajló kristályképződés mechanizmusára is. Hidrogélekben megváltoznak az egyes ásványi anyagok, például kalcit kristályképződésének és -növekedésének kinetikai tulajdonságai, ezáltal morfológiai változások is bekövetkeznek [7]. A méret és alak jelentősen módosul az agaróz koncentrációjával, amelynek feltételezhető oka, hogy a polimerlánc a növekedés közben beépül a kalcitkristályba. Egy további biomineralizációval kapcsolatos példa keretében kutatók azt vizsgálták, hogy hidrogél közeg-

ben előállíthatóak-e mesterségesen olyan fogzománchoz hasonló kristályok, amelyek fogászati célokra is használhatóak, mivel a szervezetben is gél jellegű mátrix segíti elő az apatitkristályok kialakulását [8]. Ezekben a kísérletekben az agarózgél sikeressége újfent az egészségre való ártalmatlanságából származott, valamint abból, hogy gélesedési hőmérséklete jóval magasabb a testhőmérsékletnél, szemben például a zselatinnal, amely ez okból nem alkalmazható fiziológiai körülmények között. A kísérleti elrendezés szerint az előkészített vékony fogzománclapra először egy kalcium-klorid oldatot tartalmazó, majd egy sima agarózgél réteget juttattak, végül HPO_4^{2-} -ionok oldatával fedték le. A felületvizsgálati módszerek kimutatták először a pálcika-szerű, majd több nap elteltével a hexagonális, egyre homogénebb zománcszerű apatitstruktúra kialakulását. A Ca^{2+} - és HPO_4^{2-} -ionok kontrollált diffúziója egyértelműen hozzájárult a szerkezet formálódásához, mivel az élő szervezetbeli viszonyokhoz hasonlóan a részecskék egy irányból közelíthették meg a felszínt. A diffúzió meghatározó szerepe tehát úgy érvényesül, hogy megteremti az ionok állandó és egyenletes transzportját, míg a hidrogél közeg kizárja a nagyobb léptékű konvekciós folyamatok zavaró hatását.

A modern anyagtudomány elterjedten foglalkozik mikro- és nanorészecskék két- vagy háromdimenziós elrendezésével valamilyen mintázat vagy térháló szerint, amely megvalósításához szintén alkalmaznak hidrogéleket [9]. Amennyiben az agarózgélben előzetesen elkevert nanorészecske szuszpenzióban a részecskék töltéssel rendelkeznek, akkor rendezett formában könnyen a kívánt felületre vihetőek elektromos tér megfelelő alkalmazásával. A polisztirén nanorészecskéket egy mikrométeres beosztású háló szerint oszlatták el a 2. ábrán látható módon, amely fluoreszcens mikroszkóppal készült. A szerzők ezen kívül megállapították, hogy a részecskék migrációja mellett jelentősen megváltoztathatja a kapott eloszlást a diffúziójuk is, amennyiben a diffúziós mozgásuk elegendően gyors a közegben. Ahhoz, hogy a diffúzió hatását lecsökkentsék, a kísérlet egyéb paramétereit, például a gél koncentrációját vagy az áramerősséget kell optimálisan megválasztani.



2. ábra. Agarózgél segítségével létrehozott polisztirén nanorészecskék hálós eloszlásáról készült fluoreszcens mikroszkópos felvétel [9].

A hidrogélek, különösképpen az agaróz itt bemutatott, korszerű alkalmazásainak közös tulajdonsága, hogy kiemeli a gélekben elosztatott részecskék diffúziójának hozzájárulását az adott jelenség működésében. Ilyen közegekben a részecskék eltérő sebességgel diffundálhatnak a vi-
zes oldatokhoz képest, a diffúziós együtthatóknak pontos meghatározása tehát sok tekintetben elősegítheti a folyamatok mechanizmusának megértését és további vizsgálatát, valamint tervezését és optimalizálását.

2.1.1. Reakció-diffúzió-vezérelt mintázatképződés hidrogélekben

Egy további, a hidrogélek alkalmazásának széles körben és intenzíven kutatott részterülete a kémiai önszerveződés egyik formája, a reakció-diffúzió mintázatok kialakulásának vizsgálata, amely szintén következetesen összefonódik a diffúziós együtthatók meghatározására irányuló kutatásokkal. Alapvetően a diffúzió egyensúlyra vezető folyamat, mivel igyekszik kiegyenlíteni a rendszer inhomogén koncentrációeloszlását. Ismertek azonban olyan nemegyensúlyi rendszerek, ahol a diffúzió kémiai reakciókkal hat kölcsön, és a kísérleti körülmények következtében a koncentrációeloszlás kiegyenlítődése helyett éppen ellentétes folyamat zajlik le: a reaktánsok eltérő diffúziós együtthatói eredményezik azt, hogy hosszú ideig fennmaradható inhomogenitás alakul ki, amely makroszkópiusan is észlelhető mintázatként nyilvánul meg.

A rendszerben uralkodó viszonyoktól függően számtalan különbözőféle tér- és időbeli mintázat alakulhat ki, például kémiai frontok és hullámok, Turing-instabilitás vagy Liesegang-mintázatok [1]. Amennyiben ezen jelenségek modellezésére, matematikai leírására kerül sor, akkor elengedhetetlenül megjelennek a diffúziós együtthatók a számításokban, ezáltal motivációt adva arra, hogy minél több anyagra (komponensre) és minél változatosabb körülmények között meghatározzuk az értékeiket.

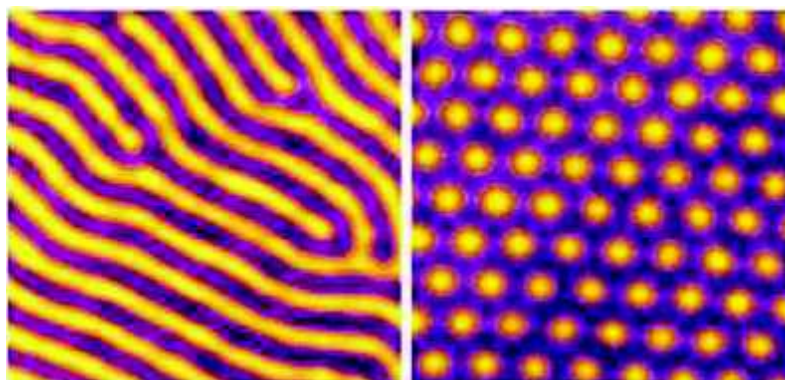
Ismertek olyan mintázatképződési folyamatok, ahol folyadékközegben a konvekció játszik döntő szerepet, más esetekben azonban pont ez nehezíti meg a tisztán reakció-diffúzió-vezérelt mintázatok képződésének megfigyelését. Emiatt már a kísérleti megfigyelések viszonylag korai szakaszában elterjedtek a gél fázisú mérések, ahol a konvektív hatások kizárhatóvá váltak, és csak a gélben diffundáló komponensek hozták létre a mintázatot [1]. Az esetek döntő többségében nyitott, egy oldalról táplált reaktorokat (rövidítve OSFR) alkalmaznak a mérésekhez. Ezek változatos alakzatú géldarabok, amelyekbe oldalról egy folytonosan kevert tankreaktorból (CSTR) történik a reaktánsok beáramoltatása. Reakció-diffúzió mintázatok alapvetően olyan nemlineáris, autokatalitikus kémiai reakciórendszerekben jöhetnek létre, amelyek mutathatnak akár bistabilitást, oszcillációt vagy gerjeszthetőséget, ezért például egy bistabil rendszerben CSTR-rel való betáplálásnál olyan, az egyensúlytól igen távoli állapotot tartanak fent a zavaró hatások kiküszöbölése érdekében (az úgy nevezett áramlási ágon tartva a rendszert), hogy a reakció konverziós foka megfelelően alacsony legyen az oldatfázisban, és csak a gélben, a reaktánsok bediffundálásával váljon jelentőssé. Reakció-diffúzió mintázatokkal gél OSFR-ekben

számos publikáció foglalkozik az irodalomban, jelen munka célját tekintve ebből a témakörből Partick De Kepper és kutatócsoportjának (Université Bordeaux, Franciaország), valamint az ELTE kutatójának, Szalai Istvánnak és munkatársainak munkásságát emeljük ki.

Egy lehetséges kísérleti elrendezés szerint a mintázatképződés egy adott átmérőjű és szélességű körgyűrű gélben történik, ilyen gélreaktorban vizsgálták többek között a jól ismert Belouszov-Zsabotyinszkij oszcilláló reakciót (BZ-reakció) is [10]. Ebben ferroin/ferriin jelenlétében látványos piros-kék színváltozás látható a gerjesztett kémiai hullámok terjedése közben, amelyek egy gél körgyűrűben egyenletesen eloszló félholdak formájában haladtak körbe. Gerjesztésük és kioltásuk fókuszált halogénlámpából származó fénysugárral történt, majd eloszlásuk, sebességük és pontos alakzatuk változását követték nyomon például különböző hőmérsékleteken.

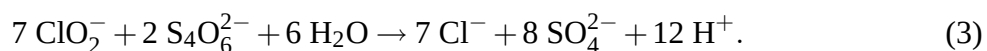
Az ilyen jellegű gélreaktorok tették azt is lehetővé, hogy az 1950-es években megjósolt Turing-mintázatok (3. ábra) kísérletileg is megfigyeljék és igazolják, valamint további tulajdonságaikat kutassák [11]. Az első, erre alkalmas rendszernek a CIMA-reakció – klorit-jodid-malonsav reakció, keményítő hozzáadásával – bizonyult, amelynek reakciói oldalról a kör alakú poli(akril-amid) gélbe diffundálva spontán kialakították a mintázatot. A megjelenő kék alapszín a keményítő trijodidionokkal képzett komplexe adja, ha pedig a rendszer paraméterei átlépik a kritikus értékeket, akkor időben lassan kialakulnak a hexagonális, pontszerű alakzatok. Ilyen kontrollálható paraméter lehet többek között a reakciók betáplálási koncentrációja, vagy a hőmérséklet; ez utóbbinak változtatásával azt találták, hogy az egyenletes kezdeti állapot és a nemegyensúlyi mintázat állapota közötti átváltás körülbelül 18°C -on következik be. A pontszerű minta helyett állandósult csíkozott alakult ki, ha megnövelték a jodid, vagy lecsökkentették a malonsav koncentrációját.

A Turing-mintázatok jellemzője egy belső hullámhossz, amely nagyban függ a kísérleti paraméterektől, és meghatározható a mérési eredményekből. A CIMA-reakció sikerét követően más reakciórendszerekben is tovább vizsgálták a mintázatképződést gél OSFR-ekben, például a



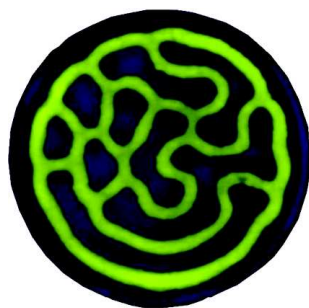
3. ábra. Turing-mintázatok a CIMA-reakcióban [11].

metilénkék-oszcillátor (metilénkék-szulfid-szulfát-oxigén reakció) esetében Turing-mintázatra hasonlító eredményeket kaptak [12,13]. Más reakciórendszerek elemzése, mint például a klorit-tetrationát rendszer [14,15], vagy a ferrocianid-jodát-szulfít reakció [16,17] ennél több lényeges eredményt ígért. A klorit-tetrationát rendszer autokatalitikus folyamatában a hidrogénion tölti be az autokatalizátor szerepét, a folyamat bruttó reakcióegyenlete a következő:



A reakciórendszerben lényegében kétdimenziós elrendezésben, körlap vagy körgyűrű alakú 2 (m/m)%-os agaróz gélreaktorban térbeli bistabil mintázatok alakultak ki, például gerjesztett, haladó hullámok [14]. A rendszer elméleti modellezésében és számításában szerepeltek döntő befolyással bíró gyors sav-bázis egyensúlyok is, amelyek szintén – a protonra nézve négyzetes autokatalízis mellett – szükségessé tették a hidrogénion diffúzióállandójának bevezetését az egyenletekbe. Mivel a szerzők nem ismerték a pontos értékét az adott reakciókörülmények között, ezért közelítéssel dolgoztak. Egy további, szintén savkatalizált autokatalitikus reakció a ferrocianid-jodid-szulfít (FIS) reakció, amelyben látványos lamellás mintázatok hozhatóak létre (4. ábra) [16,17].

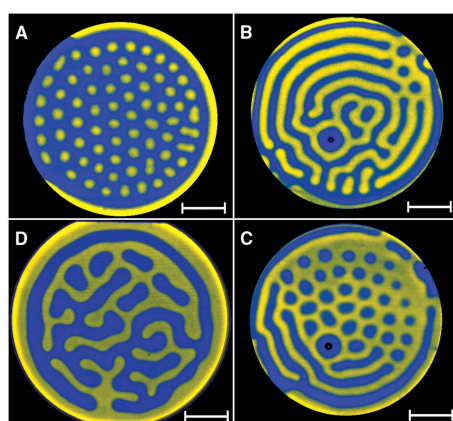
Az ilyen és az eddig említett autokatalitikus reakciórendszerekben aktiváló és gátló (inhibáló) kinetikus folyamatok alakítják ki a mechanizmust, ami a különleges jelenségekhez vezet; a kétváltozós Turing-mintázatokot mutató rendszerekkel kapcsolatban megállapították például, hogy a diffúziós együtthatók közti különbségek rendkívül lényegesek, mivel az aktivátor komponens diffúzióállandójának jóval kisebbnek kell lennie, mint az inhibitorénak. Ez a FIS reakcióban megvalósítható, ha a kísérlethez használt 4%-os agaróz gélhez elegendő poliakrilátot adnak, mivel ez kis mozgékonyaságú, enyhén savas funkciós csoportok megjelenéséhez vezet a közegben, és ez a megfelelő mértékben lecsökkenti a protonok diffúziójának sebességét. Hasonló hatást érhetett el az eredeti kísérletekben a poli(akrilamid) gél nem kontrollált hidrolízise, amikor az amid-csoportok egy része karboxil-csoportokká degradálódott.



4. ábra. Lamellás mintázatok a savkatalizált ferrocianid-jodid-szulfít reakcióban, agaróz gélben, poliakrilát hozzáadásával [16].

Ezt az elvet követve az utóbbi években olyan kísérleti módszert fejlesztettek ki, amelynek segítségével Turing-instabilitást tudtak viszonylag egyszerűen létrehozni, például a tiokarbamid-jodát-szulfid (TuIS) reakcióban [18]. 4 (m/m)%-os agaróz gélben, poliakrilát betáplálásával és brómkrezolzöld indikátor jelenlétében látványos Turing-mintázatok alakultak ki, ahogy ezt az 5. ábra is mutatja. A TuIS reakcióban szintén a hidrogénion tölti be az autokatalizátor szerepét; a bemutatott kísérleti módszerrel azonban számos más reakciórendszerben (többek között pH-oszcillátorokban, savkatalizált folyamatokban) is vizsgálhatóvá válik a reakció-diffúzió mintázatképződés, nem utolsósorban biokémiai rendszerekben is.

Látható, hogy a hidrogélekben vizsgált, pH-változás hatására bekövetkező folyamatoknak, mintázatképződésnek széles irodalmi spektruma van. Számtalan más érdekes példa említhető még, például a pH-ra érzékeny hidrogélek kemomechanikai oszcillációja, vagyis a változó pH hatására való zsugorodása és duzzadása [19], továbbá az olyan savkatalizált reakciórendszerek mintázatképződési lehetőségei, amelyek a korábbi időszakokban alkalmazott halogéntartalmú vegyületeket más anyagokkal, például hidrogén-peroxiddal váltják ki [20]. Végül pedig a legfrissebb kutatásokban már kihasználták a savkatalizált folyamatok kombinálhatóságát pH-ra érzékeny komplexképződési folyamatokkal is (pl. Ca^{2+} -ion és EDTA komplexképződési reakciója), hogy változatos és látványos, újszerű mintázatok hozzanak létre [21]. Mindezek tükrében érthető, hogy a kísérleti eredmények számolásos alátámasztásához, illetve a kísérletek tervezéséhez egyre inkább növekvő szükség van a komponensek diffúzióállandóinak ismeretére, és mivel a jelenleg intenzíven kutatott folyamatok többségében olyan autokatalitikus rendszerek szerepelnek, ahol a hidrogénion az autokatalizátor, ezért egyértelműen következik, hogy meg kell határozni a proton diffúziós együtthatóját a kívánt kísérleti körülmények között, különböző fajtájú és töménységű hidrogélekben. A következő alfejezetekben két olyan mérés technikát mutatok be, amelyek önmagukban nem, de kombináltan alkalmasak erre a feladatra.



5. ábra. Turing-mintázatok a tiokarbamid-jodát-szulfid rendszerben [18].

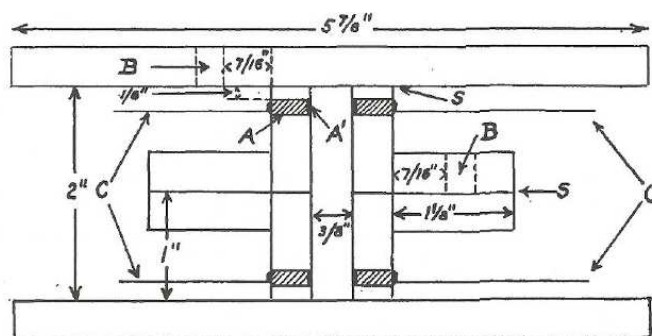
2.2. Diffúzióállandó meghatározása konduktometriás módszerrel

A Yale Egyetem kutatói 1945-ben közölték konduktometriás módszerüket, amely szerint egy speciálisan kialakított cellában található elektródpárok között mért elektromos vezetéértékekből határozható meg egy keresett diffúzióállandó [5]. Harned és French módszere alapos elméleti megfontolásokon, és az elektrokémiai cella tervezéséből adódóan lényegesen leegyszerűsödött kiértékelésen alapul. Méréseikben az a magasságú cella mérési terében egy-egy platinázott platina elektródpárt helyeztek a végektől ξ távolságra. A cella tervrajza a 6. ábrán látható: középen található a függőleges mérési tér, amelyet kezdetben desztillált vízzel töltenek fel. Az ábrán szürke csíkozással jelölt területek mutatják a mérési tér falába ágyazott, egymástól megadott távolságra elhelyezett elektródpárokat. A mérendő elektrolit oldatát a felső B jelű üregbe töltötték, majd azt úgy mozdították el, hogy érintkezzen a vízzel, ezek után kezdték meg adott időközönként a vezetés mérését a rendszerben.

A szerzők a kiértékeléshez használt egyenletük elméleti levezetéséhez Fick II. törvényéből indultak ki ((2) egyenlet), feltételezve, hogy a peremfeltételek szerint $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$, ha $x = a$ és $x = 0$. A (2) egyenlet azon megoldásai c -re, amelyek teljesítik ezeket a peremfeltételeket, Fourier-sorba fejthetők a következőképpen:

$$c = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\frac{n^2 \pi^2 D}{a^2} t} \cos \frac{n \pi x}{a} + c_0. \quad (4)$$

Felírva a $c(\xi) - c(a - \xi)$ különbséget, vagyis a koncentrációk különbségét az alsó és felső elektródpároknál, egyrészt az tapasztalható, hogy a páros tagok kiesnek az egyenletből, mivel ilyenkor ξ és $(a - \xi)$ behelyettesítésével a trigonometrikus kifejezések azonosságaiából következően az egymásból kivonandó tagok egyenlőek lesznek. Emellett az exponenciális tagok természetéből az is adódik, hogy a sorozat gyorsan konvergál egy határértékhez. A kísérletekhez használt



6. ábra. Harned és French első vezetésmérési cellájának keresztmetszete a diffúzióállandók meghatározásához. Az ábrán csíkozott jelöléssel láthatóak a platinázott platina fóliával burkolt réz elektródok [5].

cella méretei szerint ξ értéke $\frac{a}{6}$, amely behelyettesíthető az előző egyenletbe:

$$c(\xi) - c(a - \xi) = 2A_1 e^{-\frac{\pi^2 D}{a^2} t} + 2A_5 e^{-\frac{25\pi^2 D}{a^2} t}. \quad (5)$$

Bizonyos idő elteltével már csak az első tag bír szignifikáns szereppel, a többi elhanyagolható. Az egyenlet mindkét oldalának természetes alapú logaritmusát véve az eredmény egy elsőfokú egyenlet:

$$\ln(c(\xi) - c(a - \xi)) = -\frac{\pi^2 D}{a^2} t + C. \quad (6)$$

Jelölje G_B az alsó és G_T a felső elektród pároknál mért vezetéseket. A vizsgált koncentrációtartományban $(c(\xi) - c(a - \xi))$ arányos a $(G_T - G_B)$ különbséggel, így lehetséges a továbbiakban a vezetésekkel számolni anélkül, hogy számottevő hibát okozna ez a rendszerben. A meredekségre bevezették a $\frac{\pi^2 D}{a^2} = \frac{1}{\tau}$ jelölést, amelyet alkalmazva a mérési egyenlet a végleges formáját öltötte:

$$\ln(G_T - G_B) = -\frac{1}{\tau} t + C. \quad (7)$$

Harned és munkatársai ebben és későbbi munkáikban is ezt az egyenletet alkalmazták a mérések kivitelezéséhez és kiértékeléséhez. A diffúzióállandó meghatározásához a megfelelő időközönként mérhető vezetés értékét szükséges csak tudni mindkét elektród párnál, amelyek különbsége ábrázolható az idő függvényében, a kapott egyenes meredekségéből pedig közvetlenül számolható a diffúzióállandó:

$$D = \frac{a^2}{\pi^2} \frac{1}{\tau}. \quad (8)$$

A vezetésmérési cella elemeinek ilyen elrendezése számtalan előnyt nyújt mind a matematikai kezelésmódban, mind egyéb jelentős kísérleti és kivitelezési hibák minimalizálásában. Mivel Harned és munkatársai vizes közegben végezték méréseiket, ezért külön figyelmet fordítottak a rendszer termosztálására, valamint a külső mechanikus zavaró hatások és rezgések csillapítására az esetleges konvekciós áramok okozta hibák elkerülése érdekében. A szerzők a kísérlet indítását is körültekintően megtervezték, hogy áramlási zavarok nélkül hozhassák kapcsolatba a tiszta vizet és a diffundáló komponenseket tartalmazó sóoldatot.

A konduktometriás mérési módszerek elméletéből alapvetően következik, hogy egy adott oldatban minden jelenlévő ionos komponens hozzájárul a vezetéshez, ezáltal az egyéni komponensek hatása nem különböztethető meg. Ezen felül szintén alapvető sajátosság, hogy az ionos oldatban a kationok és anionok mozgékonyaságai, ezáltal a diffúziós tulajdonságai és együtt-hatóinak értékei nem lesznek függetlenek egymástól a diffúzióállandó mozgékonyasággal való arányossága miatt [22]. Amennyiben egy biner, 1:1 arányú elektrolit oldatában a két ion közül az egyik jóval mozgékonyabb, ezáltal a diffúziós együtt-hatója jelentősen nagyobb a másikénál, úgy ez előre siet az oldatban, amely töltésszeparációt és potenciálkülönbség kialakulását idézi elő. Annak érdekében, hogy a részecskék ezt kompenzálják, a lassabban mozgó ion hala-

dása felgyorsul, a gyorsabbé lelassul, ezáltal egy közös, közepes sebességgel haladnak tovább a közegben. Emiatt a fent bemutatott elektrokémiai cellával végzett vezetésmérésekből nem határozhatóak meg az egyedi ionok diffúzióállandói, csupán egy, a biner sóra jellemző D_{eff} effektív diffúziós együttható, amely kiszámítható egy egyszerű képlettel, ha ismert az anion és a kation diffúzióállandója (D_a és D_k ebben a sorrendben):

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_a} + \frac{1}{D_k} \right), \quad (9)$$

amennyiben pedig ismerjük a só effektív, és az egyik komponens egyedi diffúziós együtthatóját, akkor könnyen meghatározhatjuk a másik komponens értékét is. Dolgozatom keretében a 4.1.3. alfejezetben bemutatom ennek a képletnek a részletes levezetését.

Annak ellenére, hogy a vezetésmérés ezen megfontolások alapján nem szelektív módszer, a D_{eff} effektív diffúzióállandók hatékonyan mérhetőek, ellenben ha mindenképpen egyedi ionok diffúziós együtthatóinak a meghatározása a cél, akkor olyan szelektívebb technikákhoz kell fordulni, mint például a PFGSE-NMR spektroszkópia.

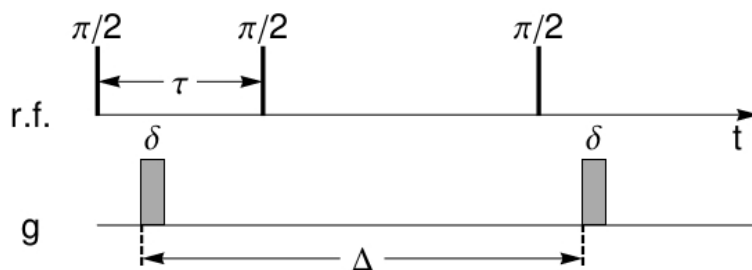
2.3. Diffúzióállandó meghatározása a PFGSE-NMR technikával

Az NMR, magyarul mágneses magrezonancia spektroszkópia, az elmúlt évtizedek során az egyik legjelentősebb spektroszkópai módszerré nőtte ki magát. Elvének alapja, hogy bármely atommag jellemző μ mágneses momentummal rendelkezik, amely arányos az adott mag $\mathbf{I}$ spinimpulzus-momentumával [23]. Az impulzusmomentum kvantált vektormennyiség, több lehetséges állapotot (irányt) vehet fel, amelyeket az m mágneses kvantumszám és a mag spin-kvantumszáma alapján számíthatunk ki. Konvenciók szerint a háromdimenziós (x,y,z) térben az $\mathbf{I}$ impulzusmomentum z-tengelyre vett merőleges vetületét tekintjük, amely szerint a lehetséges állapotok, irányok megadhatóak: $I_z = m\hbar$, ahol $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h a Planck-állandó. Alapállapotban, külső behatás nélkül ezek az állapotok azonos E energiájúak, tehát elfajultak. Ha azonban a magot egy állandó g_0 mágneses térbe helyezzük, akkor az elfajultság megszűnik, és különböző energiaállapotok jelennek meg, amelyek függenek a mágneses mező erősségétől, emellett az $\mathbf{M}$ eredő mágnesezettség a z-tengely irányába fog mutatni. A rendszer magasabb állapotba gerjeszthető egy alacsonyabb energiaszintről megfelelő frekvenciájú elektromágneses sugárzással, ha teljesül a spektroszkópai rezonanciafeltétel: $\Delta E = h\nu$, ahol ν a frekvencia. A gyakorlati NMR mérésekben ez néhány 10-100 MHz-es rezonanciafrekvencia a leggyakrabban alkalmazott, körülbelül 10 Tesla erősségű mágneses terek esetében, tehát a frekvencia a rádiósugárzás tartományába esik. Az NMR-spektroszkópia széles körű alkalmazhatóságát többek között az a tulajdonsága is adja, hogy a rezonanciafrekvencia kis mértékben függ a vizsgált mag molekulában való elhelyezkedésétől, vagyis attól, hogy milyen kémiai környezetben található, ezáltal részletes kvalitatív információ nyerhető a felvett spektrumokból.

Az NMR-spektroszkópia megszámlálhatatlan alkalmazási területe közül csupán egy a diffúziós együtthatók kísérleti meghatározása, amelynek alapjait és gyakorlati egyenletét Stejskal és Tanner fektették le, a módszer ma pulzus gradiens spin echo, röviden PFGSE-NMR (ang. *pulsed field gradient spin echo*) néven ismert [24]. Egy rádiófrekvenciás (r.f.) tér megfelelő hosszúságú impulzusa az $\mathbf{M}$ eredő mágnesezettséget 90° vagy 180° -kal elfordíthatja, ekkor a készülékben a kialakuló precesszió révén áram indukálódik az x-y tengelyek menti tekercsekben, és detektálható lesz az időben csillapodó szabad indukciós jel (FID). A kétdimenziós PFGSE-NMR mérésekhez emellett szükség van még egy második g növekvő gradiens térre, amely független a g_0 állandó mágneses tértől. Ezt a g gradiens teret az r.f. impulzusok között négyszögimpulzusban adják rá a rendszerre, és kikapcsolják a detektálás időtartamára, ahogy az a 7. ábrán, a LED (ang. *longitudinal eddy-current delay*) impulzusszekvenciáján látható. Az ábrán δ jelenti a gradiens tér négyszögimpulzusának időtartamát, Δ pedig a két négyszögimpulzus közötti időt, τ a rádiófrekvenciás impulzusok között eltelt időegység. Az egyre növekvő gradiens tér függvényében a detektorjel $I(g)$ intenzitása exponenciális lecsengést mutat a Stejskal-Tanner egyenlet szerint:

$$I(g) = I_0 \exp \left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau}{2} \right) \right), \quad (10)$$

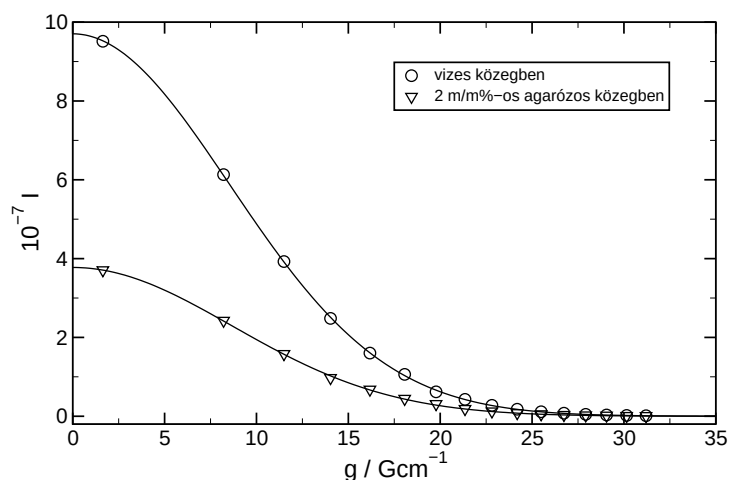
ahol I_0 az az intenzitás, amely a g gradiens tér jelenléte nélkül mérhető, γ a vizsgált mag giro-mágneses hányadosa (a mágneses momentum és a spinimpulzus momentum közti arányossági tényező), D pedig a diffúzióállandó.



7. ábra. A PFGSE-NMR mérések LED-impulzusszekvenciája

Kutatócsoportunkban korábban már mérték például az acetátion diffúzióállandóját agaróz gélben ^1H -PFGSE-NMR módszerrel [26]. A tapasztalt lecsengés valóban exponenciálisnak bizonyult, visszaadta a Stejskal-Tanner egyenlet általi összefüggést, ahogyan a 8. ábrán is látható, és a mérési pontokra történő illesztésből kiszámítható volt a diffúziós együttható. A mérések során meghatározták az acetátion diffúziós együtthatóját különböző töménységű agarózgélben, 0-tól 4 (m/m)%-os összetételig 0,5 %-onként.

A PFGSE-NMR technika a leggyakrabban mért, ^1H és ^{13}C -atommagokon kívül alkalmazható más magok esetében is, a műszer megfelelő behangolásával és a mérési paraméterek meg-



8. ábra. Vízben és agarózban mért acetátion jelintenzitásának exponenciális lecsengése a Stejskal-Tanner egyenlet szerint [26].

választásával. Egy példa a ^7Li mag, amelyet felhasználnak a ma korszerű lítium akkumulátorokban lejátszódó folyamatok nyomon követéséhez [29,30]. A mérések végezhetők egy további elektromos erőtér bevezetésével, amelynek segítségével nem csak az ion diffúziós együtthatója, hanem mellette a mozgékonyága és átviteli száma is mérhető lesz.

Általánosságban az NMR spektroszkópia alkalmazásánál ezen kívül további említésre méltó kérdés is felmerül. Amennyiben például proton-NMR mérések során vizes közegben kívánunk dolgozni, akkor az oldószer maga is problémát jelent, mivel a mintában jelenlévő vízből származó nagy jel lehetetlenné teszi a többi hidrogéntartalmú komponens detektálását. Emiatt több kísérleti módszer is született már a víz jelének elnyomására, amelyek közül a WATERGATE technika az egyik legelterjedtebb [27, 28]. Egyértelmű, hogy hidrogélekben történő ^1H -NMR diffúziós mérések során is szükség van ilyen technika alkalmazására a víz jelintenzitásának lecsökkentéséhez, ettől eltérő atommag esetében viszont ezzel a nehésséggel nem kell számolnunk.

3. Célkitűzés

Kutatómunkánk célja az irodalmi vonatkozások tükrében a hidrogénion diffúziós együtthatójának meghatározása különböző hidrogélekben. Rendszerünket és mérési eredményeinket egy kiválasztott közegben, 2 (m/V)%-os agaróz gélben mutatjuk be végig.

Mivel nem áll rendelkezésünkre olyan módszer, amellyel közvetlenül tudnánk mérni a hidrogénion diffúziós sebességét az adott körülmények között, egy kombinált méréstechnikát alkalmazunk. Az előző fejezetben bemutatott konduktometriás módszerrel megmérhetjük elektrolitok effektív diffúziós együtthatóját, egyedi komponensek, ionok vizsgálatára azonban nincs lehetőségünk, mivel nem tudjuk egymástól elválasztani az elektrolit anionjainak és kationjainak mozgását. A pulzus gradiens spin echo NMR technika ugyan alkalmas egyedi ionok diffúzióállandójának meghatározására, azonban tekintve, hogy a hidrogélek nagy mennyiségű vizet tartalmaznak, a hidrogénion vándorlásából származó bármilyen jel detektálása nem lehetséges a víz mellett. A két módszerből nyerhető eredmények között a (9) reciprokos képlet teremt kapcsolatot: amennyiben vezetésméréssel meghatározzuk egy olyan erős, biner elektrolit effektív diffúzióállandóját, amelyben a hidrogénion a kation, illetve megmérjük az anion egyedi diffúziós együtthatóját a PFGSE-NMR módszerrel, akkor az egyenlet értelmében kiszámíthatjuk a hidrogénion értékét. Egy kézenfekvő választás erős elektrolitnak a HCl, a kloridion azonban nem bizonyult hatékonyan mérhetőnek a PFGSE-NMR módszerrel. Ezzel szemben a ^{23}Na atommag NMR mérései megfelelően kivitelezhetőek, a paraméterek optimalizálhatóak a jó kiértékelhetőség érdekében. Amennyiben tehát ugyanolyan fajtájú és töménységű hidrogélben két erős elektrolit, NaCl és HCl effektív diffúziós együtthatóit is megmérjük, valamint PFGSE-NMR mérésekkel meghatározzuk a nátriumion egyedi diffúziós együtthatóját, akkor a (9) egyenlet kétszer történő alkalmazásával eljutunk a hidrogénion diffúziós együtthatójához, mivel a két elektrolitban közös az anion.

Méréseink kivitelezése előtt segédszámításokkal és -mérésekkel vizsgáltuk kísérleti rendszerünk viselkedését. Ezek közül dolgozatomban 4. fejezetében először a numerikus modellszámításainkat ismertetem. Az első részében az elektrosztatikus kölcsönhatások figyelembevételével felírt komponens- és töltésmérlegek numerikus integrálásával azt tanulmányoztuk, hogy az egyes hidrogélekben előfordulható háttérelktrolit a mérendő elektrolit ionjai mellett milyen mértékben járul hozzá a vezetéshez, vagyis mennyire befolyásolja a rendszer viselkedését. A második részben a differenciális Ohm-törvény numerikus megoldását mutatom be a konduktometriás mérésekhez használt elektrokémiai cella geometriai paramétereinek figyelembevételével. Ennek szükségességét az adja, hogy a cella saját tervek alapján készített, előzetesen nem hitelesített mérőeszköz. A gyakorlatban elterjedt platinázott platina elektródokkal ellentétben sima platinalapokat tartalmaz, mivel az előbbi a hidrogéllal végzett kísérletekben nem használható a felület sérülésének veszélye miatt, ami a hidrogél eltávolításakor lépne fel. A differenciális Ohm-törvény megoldásával a rendszer ideális viselkedését ismerhettük meg, például

ideális cellaállandókat számíthattunk a platina elektródparókra. A mérlegegyenletek numerikus integrálásából és a differenciális Ohm-törvény megoldásából kapott eredmények összehasonlításával pedig azt a tényt vettük figyelembe, hogy a vezetést nem egy pontban, hanem az elektródlapok teljes felületén mérjük. Amennyiben nem lépnek fel a rendszerben zavaró keresztirányú áramok, akkor a tényleges vezetés meg fog egyezni az elektródlapok felületére számolható átlagvezetéssel.

Dolgozat 5. fejezete a kísérleti rendszerek elrendezésével, a mintakészítéssel és adat-rögzítéssel foglalkozik, amelyben először a differenciális Ohm-törvény számolásainak gyakorlati kiegészítését, a cella elektródparjain végzett impedanciamérések folyamatát és eredményeit mutatom be. Ezen méréseinkből tájékozódunk a rendszer áramköri tagjainak az eredő impedanciához való hozzájárulásáról az áramfrekvencia függvényében, vagyis vizsgáltuk, hogy az adott mérési frekvenciákon a cellában található oldat ellenállásán kívül (amely a fontos mérendő mennyiség) megjelenik-e más domináns tag is. Mindezek mellett az impedanciamérésekből megállapíthattuk, hogy rendszerünk mennyiben tér el az előzőleg számított ideális állapottól (a mérésből kapott és korábban számított cellaállandók összehasonlításával). A fejezet további részeiben a konduktometriás és a PFGSE-NMR mérések előkészítését és kivitelezését részletezem. A dolgozat 6. fejezetében ezen mérések kiértékelését és a végeredményeket mutatom be.

4. Modellszámítások

Célkitűzésünknek megfelelően munkánk első szakaszában kísérleti rendszerünk elméleti modelljével foglalkoztunk. A numerikus integrálás módszerét alkalmazva megoldottuk rendszerünk differenciális mérlegegyenleteit, amelyhez egy CVODE megnevezésű programcsomagot használtunk. A kísérletekben használt hidrogél közeg az egyszerű vizes oldattal szemben olyan új lehetséges problémákat vetett fel, amelyekről számolásainkból kívántunk tájékoztató információkat nyerni. Különböző gélekben egyrészt jelentős mennyiségű, a mérendő ionoktól különböző háttéreklektrolit is jelen lehet, vagy előfordulhatnak kötött ionos funkciós csoportok, amelyek befolyásolják a többi diffundáló ion mozgékonyágát, ezáltal a mérhető vezetést is. Integráló modellszámításainkkal először arra a kérdésre kerestük a választ, hogy mekkora és milyen jellegű hibát okozna méréseinkben ez a háttéreklektrolit, és milyen koncentrációtartománytól hanyagolható már el a befolyása – más szóval meddig alkalmazható a konduktometriás módszer bemutatásánál ismertett (9) egyenlet az effektív diffúzióállandóra. Számolási munkánk második szakaszában ellenőrzés céljából feltérképeztük a méréshez készült elektrokémiai cella geometriai paramétereiből adódó vezetési sajátságait és viszonyait a differenciális Ohm-törvény megoldásával. Ehhez egy másik, OpenFOAM megnevezésű programcsomagot használtunk. Az így kapott eredményeink elemzésével arra voltunk kíváncsiak, hogy hogyan alakulnak a cella elektródparjai között az áramfolyási viszonyok.

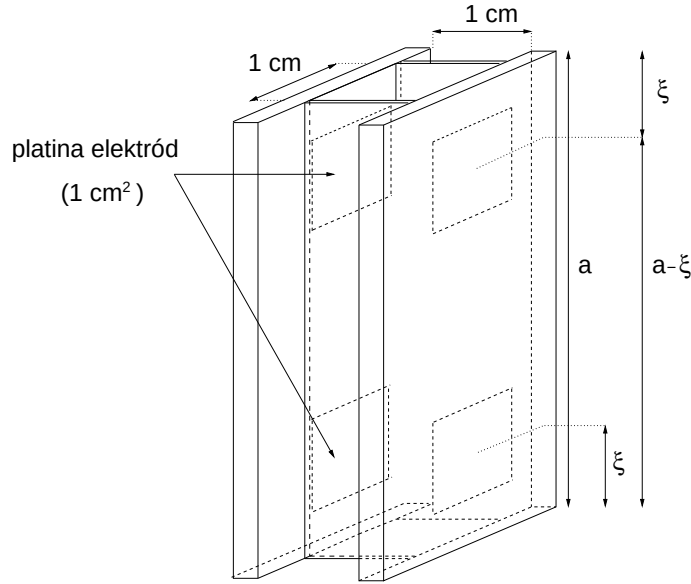
4.1. Elméleti háttér

4.1.1. A differenciális mérlegegyenletek numerikus kezelése

Számolásaink modelljének összes paraméterét a valós kísérleti rendszer alapján választottuk meg. Elsősorban figyelembe kellett vennünk az elektrokémiai cella méreteiből és arányaiból adódó geometriai tényezőket a 9. ábrán láthatóak szerint: a cella mérési terének hossza $l_0 = 6$ cm, keresztmetszete $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. A platina elektródparok felülete minden esetben 1 cm^2 , középpontjuk a cella végeitől $\xi = \frac{1}{6}$ távolságra, $1 - 1$ cm-re található. Numerikus integráló módszerünk szerint csak egy dimenzióban vizsgáltuk a diffúzió haladását, a többi irányt így a továbbiakban nem vettük figyelembe.

Fick második törvénye ((2) egyenlet), mint speciális esetre felírt differenciális komponensmérleg, elektrolitok diffúziójára nem ad teljeskörű összefüggést, mivel nem veszi figyelembe a diffundáló részecskék ionos voltát. Annak érdekében, hogy bevezessük modellünkben a migrációt is, jelölje Ψ a potenciált, mellyel teljes egészében felírható a diffúziós rendszer komponens- és töltésmérlege [31]:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} + \frac{z_k F D_k}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left(C_k \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right), \text{ valamint} \quad (11)$$



9. ábra. Az elektrokémiai cella háromdimenziós, sematikus ábrája. A számolásokban csak a diffúzió haladása szerinti x irányt vettük figyelembe.

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \sum_{k=1}^n \left(z_k F D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} + \frac{z_k^2 F D_k}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left(C_k \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) \right) = 0, \quad (12)$$

ahol n a komponensek száma, C_k , D_k és z_k a k -adik komponens koncentrációja, diffúzióállandója és töltése ebben a sorrendben, T a hőmérséklet, R a gázállandó és F a Faraday-állandó. A számolások megkönnyítése és az összefüggések átláthatósága érdekében gyakran alkalmazott módszer a dimenziómentesítés, amely lényegesen leegyszerűsítheti az egyenletek kezelését, valamint segíthet kiküszöbölni a számítások során vagy nagyon nagy, vagy nagyon kicsi számok egymással való osztásából származó numerikus hibákat is. A (11 – 12) differenciális mérlegegyenletek átalakításához bevezetjük dimenziómentes mennyiségekként a τ időt, a c_k koncentrációt, az ξ irányt, a ψ potenciált és a δ_k diffúziós együtthatókat a k -komponensekre: $\tau = \frac{D_k}{l_0^2} t$, $c_k = \frac{C_k}{C_0}$, $\xi = \frac{x}{l_0}$, valamint $\psi = \frac{F}{RT} \Psi$, amelyek segítségével a mérlegegyenletek a következőképpen alakulnak:

$$\frac{\partial c_k}{\partial \tau} = \delta_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial \xi^2} + z_k \delta_k \frac{\partial}{\partial \xi} \left(c_k \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right), \quad (13)$$

$$0 = \sum_{k=1}^n \left(z_k \delta_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial \xi^2} + z_k^2 \delta_k \frac{\partial}{\partial \xi} \left(c_k \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) \right). \quad (14)$$

A továbbiakban közelítő képleteket kell alkalmaznunk a differenciálhányadosokra a numerikus deriválás alapszabályai szerint. Végrehajtjuk a cella mérési terének egydimenziós diszk-

retizációját, amely azt jelenti, hogy N pont megjelölésével felosztjuk $N - 1$ egyenlő h nagyságú szakaszra. Ekkor a véges differenciák módszere szerint az i -edik pont körül felírt Taylor-formulából levezethetőek az első és második derivált közelítésére alkalmazható képletek:

$$c'_{k,i} = \frac{c_{k,i+1} - c_{k,i-1}}{2h}, \quad (15)$$

$$c''_{k,i} = \frac{c_{k,i+1} + c_{k,i-1} - 2c_{k,i}}{h^2}, \quad (16)$$

ahol $c_{k,i}$, $c_{k,i+1}$ és $c_{k,i-1}$ a k jelű komponens i -edik, $i + 1$ -edik és $i - 1$ -edik pontbeli koncentrációt jelöli.

A diszkretizáció bevezetésével módosulnak a (13) és a (14) dimenziómentes mérlegegyenletek, mivel megszüntettük a diffúzió tértől való függését: a parciális differenciálegyenletből olyan közönséges differenciálegyenlet-rendszert kaptunk, amely egyenleteinek száma a diszkretizált pontok és a komponensek számának szorzatával egyezik meg:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{k,i}}{d\tau} = & \delta_k \frac{c_{k,i+1} + c_{k,i-1} - 2c_{k,i}}{h^2} \\ & + z_k \delta_k \left(\frac{(c_{k,i+1} - c_{k,i-1})(\psi_{i+1} - \psi_{i-1})}{4h^2} + \bar{c}_{k,i} \frac{\psi_{i+1} + \psi_{i-1} - 2\psi_i}{h^2} \right), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{k=1}^n z_k \delta_k \frac{c_{k,i+1} + c_{k,i-1} - 2c_{k,i}}{h^2} \\ & + \sum_{k=1}^n z_k^2 \delta_k \left(\frac{(c_{k,i+1} - c_{k,i-1})(\psi_{i+1} - \psi_{i-1})}{4h^2} + \bar{c}_{k,i} \frac{\psi_{i+1} + \psi_{i-1} - 2\psi_i}{h^2} \right), \end{aligned} \quad (18)$$

ahol $\bar{c}_{k,i}$ egy átlagkoncentráció, amelyet a rendszer numerikus stabilitásának növelése érdekében vezettünk be.

Programkódjaink megírásához az egyenletrendszerek ezen végső formáit használtuk fel. A 6 cm hosszú cellánkat 12001 pontra, tehát 12000 darab $h = 0,1$ dimenziómentes egységnyi nagyságú szakaszra diszkretizáltuk. Ebből következik egyrészt, hogy a cella dimenziómentes hosszának értéke $a = 1200$ egység, másrészt pedig az elektród párok középpontja a 2000. és 10000. pontoknál található.

Az integrálás során az egyes lépések eredménye egy számolt koncentrációérték, amelyből a diszkretizáció szerint egy egyszerű képlettel kiszámítható a κ fajlagos vezetés minden i pontban, ha ismert az összes komponensre a töltés, dimenziómentes diffúzióállandó és a koncentráció az adott pontban:

$$\kappa_i = \sum_{k=1}^n z_k^2 \delta_k c_{k,i}. \quad (19)$$

Mind a számítások, mind a későbbi mérések adatsorainak kiértékelését a (7) egyenlet egy módosított alakjával végeztük, amelyhez az így számolt κ értékeket használtuk fel:

$$\ln(\kappa_f - \kappa_a) = -\frac{1}{\tau}t + C, \quad (20)$$

vagyis a fajlagos vezetések különbségét vettük a G vezetések helyett, mivel $\kappa_f - \kappa_a$ ugyanúgy arányos a koncentrációk különbségével az elektródpároknál. Amennyiben a cella elektródpárjain belül a két elektródfelület között párhuzamosan folynak az áramok, akkor élhetünk azzal a feltételezéssel, hogy átlagoljuk a középpont körül az elektródpár intervallumán a számolt fajlagos vezetéseket, és az átlagértékkel számolunk a kiértékeléskor.

4.1.2. A differenciális Ohm-törvény alapjai

A κ fajlagos vezetés, mint a konduktometriás mérés technika egyik legfontosabb mennyisége, analóg a D diffúzióállandóval, definíció szerint az arányossági tényező az elektromos áramsűrűség és a potenciálgradiens között:

$$j = -\kappa \nabla U. \quad (21)$$

Mivel a töltés időben nem változik ($\frac{\partial q}{\partial t} = 0$), ezért az előző egyenletet tovább differenciálva a

$$0 = \nabla j = \kappa \nabla^2 U \quad (22)$$

összefüggéshez jutunk. Konduktometriás mérések során a kiértékeléshez szükséges adatokat, a koncentrációt vagy a fajlagos vezetést a kísérleti módszer sajátosságaiból adódóan nem tudjuk közvetlenül mérni, ellenben az R ellenállást igen. Az ellenállás ismeretében ezek után már ki tudjuk számítani a fajlagos vezetés κ értékét, ha valamilyen módszer segítségével meghatározzuk a K cellaállandót:

$$\kappa = \frac{K}{R} = KG, \quad (23)$$

ahol G vezetés az R ellenállás reciproka.

4.1.3. Az effektív diffúzióállandó összefüggései biner elektrolitokra

A 2.2. alfejezetben bemutatásra került egy egyszerű reciprokos képlet ((9) egyenlet), amellyel a D_{eff} effektív diffúzióállandót kiszámíthatjuk az anion és a kation diffúziós együtthatóinak ismeretében. Érthető, hogy ez a képlet egy ideális, csupán 1:1 arányú, két komponenst tartalmazó kísérleti rendszert ír le speciális esetben, hidrogéles reakcióközegekben azonban ez az állapot általában nem valósul meg. Konduktometriás méréseinkben a vizsgált komponensek mellett a háttérelktrolit hatása is megjelenhet a mért effektív diffúzióállandóban, amelyet viszont szeretnénk a lehető legkisebb mértékűre lecsökkenteni.

A (9) egyenlet levezetésének lépéseiből nyilvánvalóvá válik, hogy milyen kikötéseket kell tennünk ahhoz, hogy ezt a leegyszerűsített formulát kapjuk. A potenciálgradienssel kibővített első Fick-törvényt dimenziómentes alakban felírva látható, hogy az effektív diffúzióállandó magába foglalja az összes komponens diffúzióállandóját és töltését:

$$J_k = -\delta_k c'_k - z_k \delta_k c_k \psi' = -c'_k D_{eff}, \quad (24)$$

Kifejezhetjük a ψ' potenciálgradienst, ha kikötjük, hogy makroszkópikus töltésszeparáció nem következhet be, emiatt

$$\sum_k z_k J_k = 0 \quad (25)$$

a komponensekre összegezve. J_k behelyettesíthető most az előző egyenletből:

$$\begin{aligned} \sum_k z_k J_k &= -\sum_k \delta_k c'_k - \sum_k z_k^2 \delta_k c_k \psi' = 0 \\ \Rightarrow \psi' &= \frac{-\sum_k \delta_k c'_k}{\sum_k z_k^2 \delta_k c_k}. \end{aligned} \quad (26)$$

Fontos összefüggés ezen felül, hogy a töltés és a koncentráció szorzata szintén az egyes komponensekre összegezve nulla, vagyis

$$\sum_k z_k c_k = 0. \quad (27)$$

Ebből látható, hogy amennyiben 1:1 arányú és egyszeres töltésű kationból és anionból álló sót vizsgálunk (vagyis a töltések rendre $z_{KA} = +1$ és $z_A = -1$), akkor az összegzésből triviálisan adódik a $c_{KA} = c_A$ egyenlőség, és a koncentrációk deriváltjaira is igaz lesz ez ($c'_{KA} = c'_A$). Ha viszont eltérnek az arányok és a töltések ettől, akkor már a fenti összefüggések sem érvényesek, ahogy a kation és az anion fluxusa sem fog megegyezni a (25) egyenletből adódóan. Egyszerű algebrai levezetéssel, az előbbi kifejezések felhasználásával a (24) egyenletből megkapjuk az effektív diffúzióállandó már ismert képletét, de szigorúan csak az 1:1 arány és az egyszeres töltések kikötésével:

$$\begin{aligned} J_{KA} &= -\delta_{KA} c'_{KA} - \delta_{KACKA} \psi' = -\delta_{KA} c'_{KA} - \delta_{KACKA} \frac{-\sum_k \delta_k c'_k}{\sum_k z_k^2 \delta_k c_k} \\ &= -\delta_{KA} c'_{KA} - \delta_{KACKA} \frac{\delta_A c'_A - \delta_{KA} c'_{KA}}{\delta_{KACKA} + \delta_{ACA}} = -\delta_{KA} c'_{KA} - \delta_{KACKA} \frac{\delta_A c'_{KA} - \delta_{KA} c'_{KA}}{\delta_{KACKA} + \delta_{ACA}} \\ &= -c'_{KA} \left(\delta_{KA} + \delta_{KACKA} \frac{\delta_A - \delta_{KA}}{\delta_{KACKA} + \delta_{ACA}} \right) = -c'_{KA} \delta_{KA} \left(1 + \frac{\delta_A - \delta_{KA}}{\delta_{KA} + \delta_A} \right) \\ &= -\left(\frac{2\delta_A \delta_{KA}}{\delta_A + \delta_{KA}} \right) c'_{KA} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\delta_{KA}} + \frac{1}{\delta_A} \right) c'_{KA} = -D_{eff} c'_{KA}, \end{aligned} \quad (28)$$

a KA jelölésű kationra, az A jelölésű anionra pedig ugyanígy analóg képlet nyerhető.

Nyilvánvalóan következik ebből, hogy ha eltérünk a fenti feltételektől, például több komponenszt vezetünk be a rendszerbe, vagy azok töltését variáljuk, akkor az effektív diffúzióállandót többé nem fejezhetjük ki a (9) egyenlettel, és rendszerünk viselkedése megváltozik. Modellszámításaink célja elsősorban az volt, hogy ezt a bekövetkezett változást tanulmányozzuk.

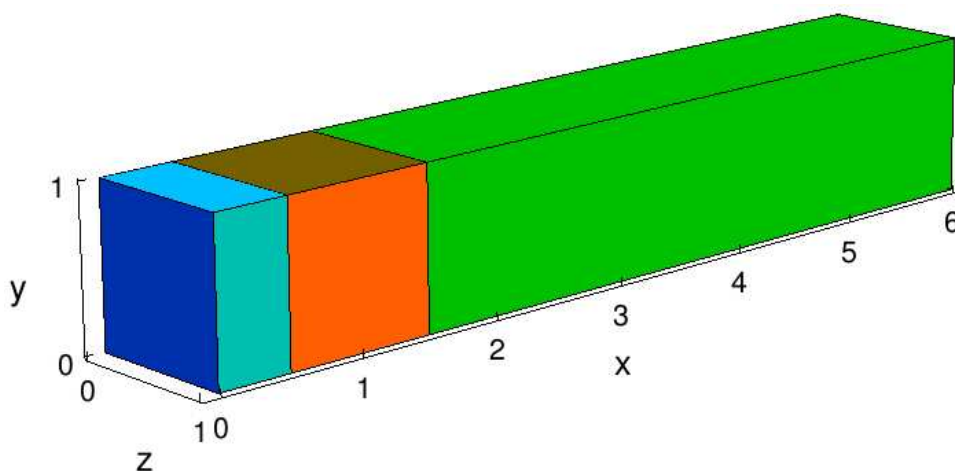
4.2. Az alkalmazott programcsomagok és kódok működése

Számolások munkánk alapját C programozási nyelven írt kódok jelentették. Néhány egyszerűbb adatkezelő és kiértékelő kód mellett az érdemi szerep annak a numerikus integráló programnak jutott, amellyel a dimenziómentes differenciális mérlegegyenleteket oldottuk meg a diszkretizáció elve szerint. A kód megírásához a CVODE szoftvercsomagot használtuk fel, amely a SUNDIALS gyűjtemény tagja. Ez a csomag különböző numerikus módszereket alkalmaz kezdeti érték problémák megoldására az adott rendszer sajátosságaitól függően.

A programkód megírása többlépéses folyamat volt, amelynek okát többek között a módszerben fellépő numerikus instabilitások kiküszöbölése jelentette. A végleges kódot először rövid dimenziómentes időtartamú próba-futtatásokkal teszteltük, majd rátértünk a tényleges reálisztikus paraméterekkel történő számolásokra. A program működési elve a következő volt: futása során először beolvasta a szükséges paramétereket – például a komponensek töltését és diffúzióállandóját, a kiindulási koncentrációprofil adatait és a futtatás dimenziómentes időtartamát – egy külön paraméterfájlból, majd megoldófüggvények meghívásával iteratíven oldotta meg a pontok szerint diszkretizált egyenletrendszert. A megoldás során adott időközönként kiszámította a koncentrációprofil a teljes cellában, majd további utasításokat követve megadta a koncentrációértékek alapján a kijelölt pontok fajlagos vezetését is a (19) egyenlet szerint.

Numerikus integrálási számolásaink után az elektrokémiai cella vezetési tulajdonságait tanulmányoztuk a differenciális Ohm-törvény megoldásával. Az ehhez alkalmazott OpenFOAM megnevezésű gyűjtemény (ang. *Open source Field Operation And Manipulation*) egy nyílt forráskódú C++ nyelvű programcsomag, amely többek között komplex folyadékmozgások és különféle áramlások modellezésére alkalmas. Egyszerűbb rendszerek esetében a programcsomag használata előzetesen megszerkesztett paraméterfájlok beolvasásával és futtatásával történik.

A cella áramlási viszonyainak meghatározásához szükséges volt a geometria legpontosabb és legrészletesebb megadása, amelyre a programcsomag blokkok formájában ad lehetőséget. Az elektród párok elhelyezkedéséből adódóan három téglatest alakú blokkot adtunk meg a 10. ábrán láthatók szerint, ezeket jobbsodrású derékszögű koordináta-rendszerben (x,y,z) koordinátákkal felírva definiálhattuk. Noha a cella két elektród pára öt blokk szükségességét vetné fel, a kísérleti mérés technikából adódóan elegendő a három egység: a vezetésmérés során nem kapcsolható be egyszerre mindkét elektród párt, hanem váltogatott módszerre van szükség az áramkör kapcsolásához (ld. részletesen az 5.2.3. alrészben). A második – a 10. ábrán narancssárga szín-



10. ábra. A differenciális Ohm-törvény megoldásához beprogramozott három blokk

nel jelölt – blokk a futtatáshoz megadott paraméterek szerint egyik esetben az alsó, máskor a felső elektród pár egységének felel meg.

A számolás pontosságának érdekében az OpenFOAM csomag tovább finomítja a geometria kezelését egy részletes térháló definiálásával. Mivel a differenciális Ohm-törvény megoldásával a numerikus integrálásból kapott átlagolt eredményeket kívántuk ellenőrizni, ezért a futtatásokat megelőzte a térháló szerinti κ -paraméterfájl elkészítése. Ehhez egy kiválasztott integrált koncentrációprofilra kiszámítottuk a fajlagos vezetést a (19) egyenlet szerint, majd a megfelelő pontokhoz tartozó értékeket eloszlattuk a térhálóban. A program ezek után ehhez a fajlagos vezetés eloszláshoz számolt ki egy R ellenállás értéket, amelyből egy elméleti cellaállandó segítségével megadhattuk az összegzett átlagos fajlagos vezetést. Ez volt végül az az érték, amelyet összehasonlítottunk a differenciális mérlegegyenletek numerikus integrálásából nyert átlagolt fajlagos vezetéssel.

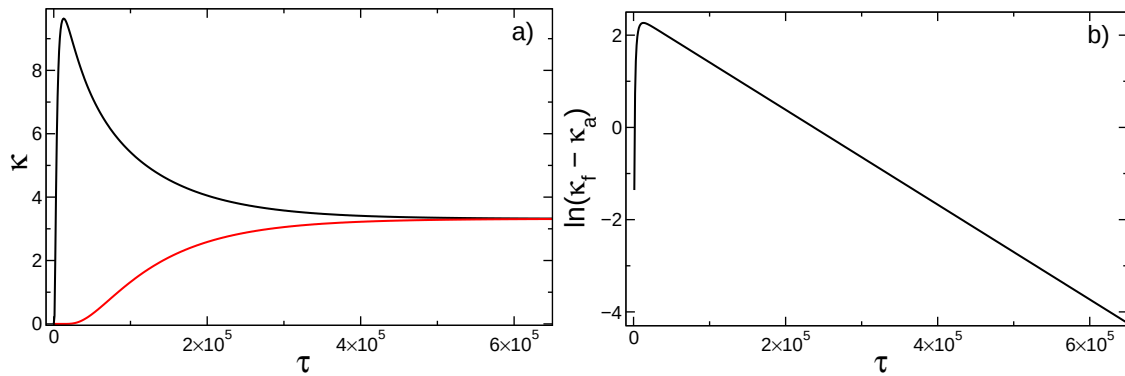
4.3. Eredmények

4.3.1. Kétkomponensű rendszerek

Legelső számolt kétkomponensű rendszerünkben a biner elektrolit kationjának és anionjának abszolút töltése egyaránt egy, a kation dimenzómentes diffúziós együtthatója pedig először háromszorosa, majd hétszerese volt az anionénak ($\delta_1 = 3$ vagy 7 , $\delta_2 = 1$). Ezen számarányok kísérleti tapasztalatokból és feltételezésekből származnak, mivel vizes közegben a H^+ -ion körülbelül hétszer gyorsabban diffundál, mint a mellette megtalálható anionok, hidrogélekben pedig feltételezhetően ez az arány a háromszoroshoz közelíthet. A számolások dimenziómentes időtartamát úgy választottuk meg, hogy az tényleges mennyiségekre átszámolva 20 napnak feleljen meg, mivel egy kísérleti mérés során körülbelül ennyi időre lenne szükség a teljesen

homogén koncentrációeloszlás eléréséhez. Mivel ilyen terjedelmű futtatások esetében a gép-idő is jelentősen megnő, ezért a későbbi számolások során megállapítottuk azt a legrövidebb dimenziómentes időtartamot, amely már elegendő a pontos kiértékeléshez. Jellemzően 200000 vagy 500000 időegységig futtattunk, mert ekkor már a két elektród-pár helyén meghatározott fajlagos vezetések között megfelelően kicsi volt az eltérés.

A háromszoros diffúzióállandó arányhoz tartozó számolás eredményének lényegi szakasza a 11. a-b) ábrán látható. Az adatsorok az átlagolt fajlagos vezetéseket tartalmazzák a felső és az alsó elektród-pár helyén az idő függvényében, valamint a logaritmizált görbét. Elsődlegesen megállapítható a számolások végeredményeiből, hogy elegendő idő után az elektród-párok intervallumára átlagolt fajlagos vezetés közel megegyezett az intervallum középpontjában számolt fajlagos vezetéssel, valamint más, a középpont körül vett kisebb intervallumokra átlagolt értékekkel is. A számértékek eltérése elegendően csekély volt ahhoz, hogy ezek közül bármelyiket alkalmazhassuk, a kiértékelések során így végig az 1500 – 2499., valamint a 9500 – 10499. diszkretizált pontokra végeztem az átlagolást és a későbbi ellenőrző összehasonlítást.



11. ábra. Az a) ábrán a koncentrációprofilból számított átlag fajlagos vezetés értékek láthatók az idő függvényében, háromszoros diffúzióállandó aránynál. Fekete szín jelöli a felső, piros az alsó elektród-párnál számolt adatokat. A b) ábrán a logaritmizációs kiértékelés során kapott lineáris összefüggést ábrázoltam.

A számolt fajlagos vezetések különbségének logaritmizálásával az elvárásoknak megfelelően mindkét hosszú időtartamú futtatásra lineáris összefüggést kaptam az idő függvényében egy kezdeti átmeneti szakaszt leszámítva, amely azonban nincs hatással a kiértékelhetőségre. A pontokra minden esetben egyenest illesztettem, ennek meredeksége pedig a háromszoros arány esetében $\frac{1}{\tau} = 1,0281 \cdot 10^{-5}$, a hétszeres aránynál pedig $\frac{1}{\tau} = 1,1993 \cdot 10^{-5}$ volt. Felidézve, hogy a cella dimenziómentes hossza $a = 1200$, a (8) egyenlettel kiszámoltam az effektív diffúzióállandókat:

$$\begin{aligned} D_{\text{eff}, \delta_0=3} &= \frac{a^2}{\pi^2} \frac{1}{\tau} = \frac{1200^2}{\pi^2} 1,0281 \cdot 10^{-5} = 1,50002 \approx \frac{3}{2} \\ D_{\text{eff}, \delta_0=7} &= \frac{a^2}{\pi^2} \frac{1}{\tau} = \frac{1200^2}{\pi^2} 1,1993 \cdot 10^{-5} = 1,74981 \approx \frac{7}{4}. \end{aligned} \quad (29)$$

A szembetűnően jól kerekíthető számértékek rámutattak arra, hogy amennyiben a megfelelő $\delta_1 = 3$ és $\delta_2 = 1$, vagy $\delta_1 = 7$ és $\delta_2 = 1$ értékek behelyettesítésével ki akarnánk számolni az effektív diffúzióállandókat a (9) reciprokos képlettel, akkor pontosan ezt a végeredményt ($\frac{3}{2}$ és $\frac{7}{4}$) kapnánk. Az alkalmazott numerikus integrálás tehát az elméleti megfontolásoknak megfelelő eredményt adta vissza.

4.3.2. Többkomponensű rendszerek

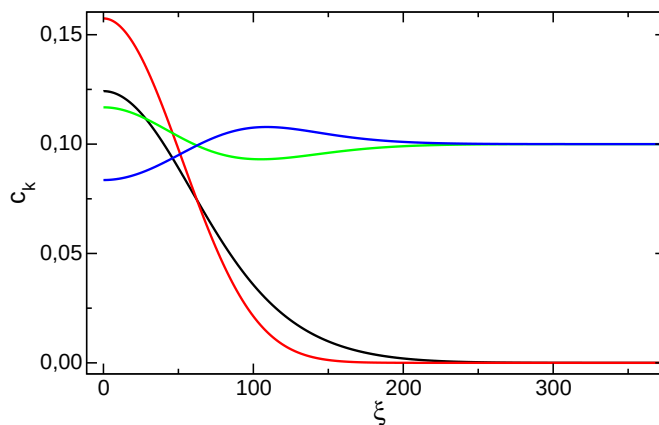
A differenciális mérlegegyenletek megoldásának következő szakaszában a hidrogélekben előforduló háttélektrolitok zavaró hatását tanulmányoztuk úgy, hogy modellünket négykomponensű rendszerre bővítettük ki a programkód és a paraméterfájlok módosításával. A két új komponens a háttélektrolit kationjaként és anionjaként jelent meg, ezek kiindulási koncentrációja homogén volt a cella teljes mérési terében.

Az így végzett futtatások során több paramétert változtattunk:

- a komponensek dimenziómentes diffúzióállandóit ($\delta_1, \delta_2, \delta_3, \delta_4$) többféleképpen: a mérendő kationé a kétkomponensű rendszerekre végzett futtatásoknál említett megfontolásokból $\delta_1 = 3$ vagy $\delta_1 = 7$, a mérendő anioné és a háttélektrolit kationé minden esetben $\delta_2 = 1$ és $\delta_3 = 1$, a háttélektrolit anioné pedig $\delta_4 = 1$ vagy $\delta_4 = 0$ lehetett;
- a háttélektrolit anionjának töltését, amely egyszeresen vagy kétszeresen negatív lehetett ($z_4 = -1$ vagy $z_4 = -2$);
- a háttélektrolit c kezdeti homogén koncentrációját, amely a $1 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-4}$ vagy a $1 \cdot 10^{-5}$ értékeket vehette fel.

A legutolsó esetben a háttélektrolit koncentrációk dimenziómentes jellegükből adódóan szintén egy arányt fejeztek ki a mérendő ionok koncentrációjához képest. Ez utóbbi koncentráció értékét 1 egységnek választottuk meg a cella első 100 diszkretizált pontjában, a további pontokban pedig nulla egységnek. Ehhez viszonyítva a háttélektrolit c értéke azt fejezi ki, hogy az 1 egységhez képest mekkora hányadban van jelen a diffúzió indítása előtt a mérési térben. Az elektrosztatikus-migrációs hatásokból következik, hogy amint elkezdődik a mérendő ionok diffúziója a cella egyik végéről, akkor várható módon a háttélektrolit kezdeti koncentrációeloszlásának homogenitása megszűnik. Ezt illusztrálja a 12. ábrán példaként bemutatott koncentrációprofil, amely többek között érzékelteti a feketével jelölt mérendő kation és a piros színnel jelzett mérendő anion diffúziós együtthatói közötti eltérést is, mivel a kation nagyobb sebessége révén nagyobb relatív koncentrációban van jelen a mérési tér távolabbi pontjaiban.

A négykomponensű rendszerekkel végzett számolásaink a fent felsorolt lehetőségek alapján két nagyobb részre és azon belül több kisebb egységre oszlottak. A jelentős különbséget a



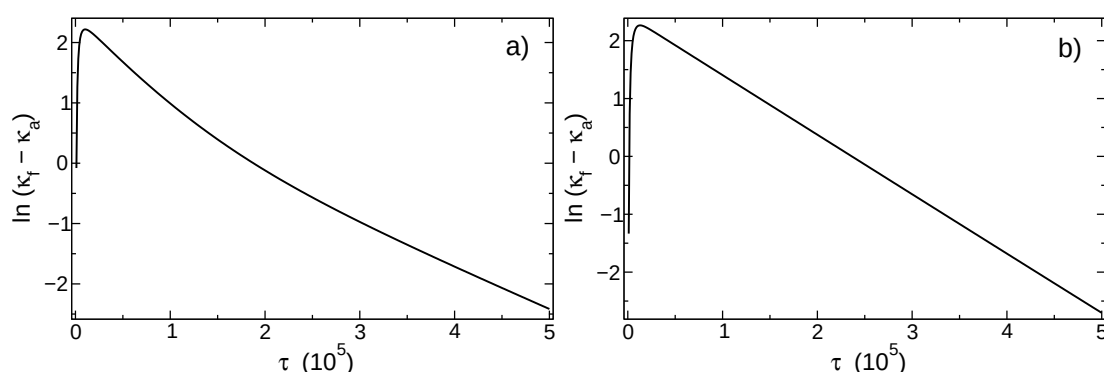
12. ábra. A koncentrácioprofil 1000 időegység után $1 \cdot 10^{-1}$ háttélektrolit koncentráció esetében. Fekete adatsor: mérendő kation, $\delta_0 = 3$; piros adatsor: mérendő anion, $\delta_1 = 1$; zöld adatsor: háttélektrolit kation, $\delta_2 = 1$; kék adatsor: háttélektrolit anion, $\delta_3 = 1$.

két nagyobb rész között a háttélektrolit anionjának diffúziós képessége jelentette, mivel egyrészt megengedhettük ennek a komponensnek a szabad mozgását, másrészt számításba vettük a kötött anionos funkciós csoportok előfordulásának lehetőségét. Ezen funkciós csoportok mozgékonyaságuk hiányával értelemszerűen nem, de töltésükből adódóan mégis hatással vannak a mért vezetésre a körülöttük mozgó ellenionok miatt, ezáltal pedig az effektív diffúzióállandó értékét is befolyásolják. A háttélektrolit anionjának diffúziós együtthatóját tehát az első részben $\delta_4 = 1$, a másodikban pedig $\delta_4 = 0$ értéként adtuk meg a paraméterek listájában. Mindkét részben ezek után elvégeztük a futtatásokat két esetben, ahol a háttélektrolit anionjának töltése (mozgékonyaságától függetlenül) $z_4 = -1$ vagy $z_4 = -2$ lehetett, illetve ezen eseteket is részleteztük mind a hat fent megjelölt koncentrációarányra, azon belül pedig a mérendő ionok diffúzióállandójának háromszoros vagy hétszeres arányára.

A kapott számolási eredményeket a Mellékletekben megtalálható 4. táblázat foglalja össze. A háttélektrolit koncentrációarányának hatása egyértelműen megmutatkozik az effektív diffúzióállandók számértékében: minél nagyobb, tehát minél inkább összemérhető a mérendő komponensek koncentrációjával, az effektív diffúzióállandó annál jobban eltér az ideális $\frac{3}{2}$ -es vagy $\frac{7}{4}$ -es hányadostól. Ellenben észrevehető, hogy $1 \cdot 10^{-3}$ -os vagy ennél kisebb koncentrációarányánál már sok esetben eléggé lecsökken a torzító hatás ahhoz, hogy az eredmények megközelítsék az ideális értékeket. Számolásainkból tehát azt a következtetést vonhattuk le, hogy egy bizonyos háttélektrolit küszöbérték alatt már négykomponensű rendszerben is alkalmazható az effektív diffúzióállandót megadó reciprokos képlet, mert a háttérionok hatása ekkor elhanyagolhatóvá válik. A küszöbérték szerint a háttélektrolit koncentrációjának legalább három-négy nagyságrenddel alacsonyabban kell lennie a mérendő ionokénál, ilyenkor pedig az alsó és felső elektródpárokhoz számolt fajlagos vezetések között is közel egy nagyságrend az eltérés.

A kísérletek kiértékelése szempontjából rendkívül fontos, hogy a háttélektrolit jelenléte

nem csak a számértékekben, hanem grafikusan is észlelhető a kiértékelő görbék alakját tekintve. Erre példát a 13. ábrán mutatunk be. A grafikonokon a (20) kiértékelőegyenlet szerint a számított fajlagos vezetések különbségeit ábrázoltuk az idő függvényében. A két adatsort szolgáltató futtatás között csak a háttélektrolit koncentrációaránya tért el, az a) jelű ábrarészen ez $1 \cdot 10^{-1}$, a b) esetében pedig $1 \cdot 10^{-4}$ volt, minden más paraméter megegyezett. Látható, hogy a nagyobb koncentrációarány esetében az elméletileg várt egyenes jelentős görbületre tesz szert, ezzel szemben ha elegendően kicsi a jelenlévő háttélektrolit mennyisége, akkor az egyenes nem szenved érzékelhető torzulást. Ebből arra következtethetünk, hogy amennyiben kísérleti eredményeinkben ilyen alakú eltérést tapasztalunk a lineáris összefüggéstől, akkor egy lehetséges okként felmerül a háttélektrolit hatása.



13. ábra. A háttélektrolit hatásának érzékeltetése a kiértékelő görbéken. Az a) grafikon esetében a háttélektrolit koncentrációaránya $1 \cdot 10^{-1}$, a b) grafikonon pedig $1 \cdot 10^{-4}$ volt, minden más paraméter megegyezett a két futtatás során.

4.3.3. A vezetési cella számolási eredményei

A differenciális Ohm-törvény megoldásával első lépésben szakirodalmi értékek segítségével meghatároztuk az elektród párok elméleti K cellaállandóját, majd a (23) egyenlettel megadtuk az átlag fajlagos vezetést. A cellaállandó kiszámításához a leggyakoribb fizikai kémiai adat-táblázatokban megtalálható fajlagos vezetések értékét használtuk fel különböző koncentrációjú kálium-klorid oldatokra, az adott κ mennyiségét állandóként vittük be a teljes térhálóra vonatkozóan. Eredményként $K = 0,707 \text{ cm}^{-1}$ -t kaptunk úgy, hogy ebben, és az összes további futtatásban a definiált térháló $300 \times 50 \times 50$ -es beosztású volt.

Az ellenőrzés során összesen 48 koncentrációprofilnál vetettük össze a kétfajta számolásból, a numerikus integrálásból és a differenciális Ohm-törvény megoldásából kapott átlagolt fajlagos vezetéseket, néhány kiemelt példa található a Mellékletek 5. táblázatában. A utolsó oszlopban látható, hogy minden esetben csak csekély eltérés mutatkozott a fajlagos vezetések között, a 48 összehasonlítás közül a legnagyobb különbség mindössze 0,191% volt. A

mérlegegyenletek numerikus integrálásának eredményeinél azt tapasztaltuk, hogy az elektród-párok középpontjában számolt fajlagos vezetés nem tér el számottevően a középpont körül vett különböző nagyságú intervallumokon átlagolt fajlagos vezetésektől sem, a differenciális Ohm-törvény megoldása pedig szintén közeli egyezést mutatott. Ebből tehát arra következtethetünk, hogy a cella vezetési viszonylataiban valóban párhuzamos az áramfolyás, és így nemcsak alkalmazható az átlagolás feltételezése, hanem akár többféle, a numerikus integrálásból nyert κ értékkel is ugyanúgy elvégezhetnénk a kiértékelést.

5. Kísérleti rész

Munkánk kísérleti fázisában célkitűzésünknek megfelelően elektrolitok effektív diffúzióállandóit mértük a korábbiakban bemutatott vezetésmérési módszer és elméleti megfontolások alapján, valamint az alkalmazott hidrogélekben a PFGSE-NMR technikával meghatároztuk a nátriumion egyedi diffúzióállandóját. Ahhoz, hogy végeredményként kiszámíthassuk a H^+ -ion diffúziós együtthatóját, a konduktometriás kísérletekben NaCl és HCl mérésére volt szükség, mivel mindkét anyag effektív diffúzióállandójához hozzájárul a kloridion hatása. Minden mérésünk célhőmérséklete $25^\circ C$ volt, az alkalmazott hidrogél pedig a 2 (m/V)%-os összetételű agaróz volt.

A 4.1.1. alfejezetben ábrázolt, egyedi tervek alapján készült elektrokémiai cellánk sima platinalapos elektródparjai jelentősen különböztek az általánosan alkalmazott nagyfelületű platinázott platina fajtájú elektródoktól, mivel a hidrogéles közegű mérésekhez nem használhatunk ilyet a felület sérülésének veszélyéből adódóan. Annak érdekében, hogy az elektródparok működését ellenőrizhessük, még a cella használatba vétele előtt impedanciamérést végeztünk rajtuk. Az eredményekből fényt deríthettünk az esetleges szerkezeti hibákra, valamint ellenőrizhettük a mérési áramfrekvenciák beállításait, és meghatározhattuk a gyakorlati cellaállandókat. Ezen utóbbi értékeket összevethettük a számolásokból kapott értékkel is. A konduktometriás és a PFGSE-NMR mérések leírásánál részletezzük a gél- és oldatkészítés folyamatát, illetve a kísérleti berendezések működésének a lényegét.

5.1. Impedanciamérés

Az általunk is használt elektrokémiai cellával történő vezetésméréshez nem alkalmazhatunk egyenáramot abból az okból, hogy elkerüljük az elektródok felületén lejátszódó elektrolízist. Egy váltakozó áramú kört azonban nem tisztán az ohmos ellenállással, hanem a Z impedanciával jellemezhetünk. Egy rendszer eredő impedanciája számos tényezőből tevődik össze, és a váltakozó áram frekvenciájától függ az egyes tényezők hatásának nagysága. A vezetésmérésekhez használt konduktométer különböző ellenállástartományokban adott frekvenciákon végez mérést, emiatt ezen értékeknél le kellett ellenőriznünk, hogy vajon az impedancia közel megegyezik-e az elektródparok közti oldat ohmos ellenállásával, mivel a diffúziós együtthatók meghatározásához erre az egyezésre volt szükség. Amennyiben ismert koncentrációjú és fajlagos vezetőségű oldattal végezzük az impedanciamérést, akkor az oldat ellenállásából kiszámíthatjuk az elektródparok cellaállandóit is.

Az impedancia, mint a váltakozó áramkör látszólagos ellenállása, jól kezelhető komplex mennyiségként [32]: a valós részének tekinthetjük az R ohmos ellenállást, a képzetesnek pedig az X kapacitív ellenállást, így $Z = R + iX$. Az X kapacitív ellenállás közvetlenül függ az ω körfrekvenciától: $X = \frac{1}{\omega C}$, itt C az áramköri kondenzátor kapacitását jelöli. Ideális kondenzátorok

impedanciája tisztán képzetes mennyiség: $Z_C = \frac{1}{i\omega C}$.

Váltakozó áramkörök impedanciája felírható néhány szabály figyelembevételével: soros kapcsolás esetében az eredő impedancia az egyes impedanciák összege; párhuzamos kapcsolásnál az eredő impedancia reciproka az egyes impedanciák reciprokainak összege. Elektrokémiai cellánkra két lehetséges kapcsolási rajzot írhatunk fel, amelyek a 14. ábrán láthatóak. R_s jelöli a cella mérési terében az oldat ellenállását, C_g pedig a geometriai tényezőkből adódó kondenzátor kapacitása. Emellett ha áram folyik a rendszerben, akkor a platina elektród párok felszínén elektromos kettősréteg alakul ki, amelyet a konstans fázisú elem (CPE) modellel jellemezünk. A kettősréteg egyrészt kondenzátorként viselkedik, amelynek kapacitása C_{dl} , impedanciája pedig függ egy n érdességi tényezőtől, amely az elektród párok felületére jellemző 0 – 1 közötti érték, másrészt rendelkezik egy saját R_{dl} ellenállással is, amely kis áramfrekvenciákon válik jelentőssé.

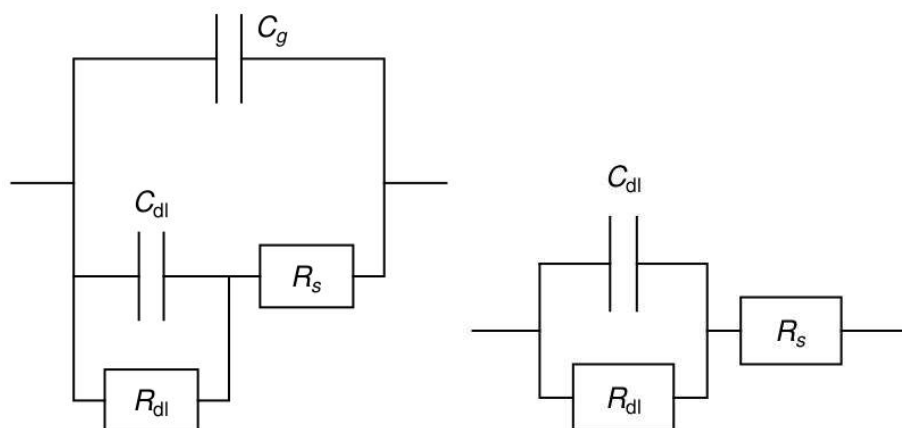
A cella impedanciájának mérését 10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú, ismert fajlagos vezetésű KCl oldattal végeztük 0,1 – 100000 Hz-es frekvenciatartományban a felső és az alsó elektród párokra külön, az adatok kiértékelése pedig nemlineáris görbeillesztéssel történt. Az illesztendő függvényt a cellára felírt kapcsolási rajz alapján lehetett levezetni az eredő impedanciára, először a 14. ábra bal oldali formájára. Az oldat ellenállásának impedanciája megegyezik az ohmos ellenállásával, tehát $Z_s = R_s$; a geometriai kondenzátor impedanciája felírható a fent bemutatott képlettel: $Z_g = \frac{1}{i\omega C_g}$. A CPE modell szerint a kettősrétegre levezetett impedanciában, a kondenzátorra vonatkozó tagban megjelenik az n érdességi paraméter:

$$\frac{1}{Z_{dl}} = \frac{1}{R_{dl}} + (i\omega)^n C_{dl} \Rightarrow Z_{dl} = \frac{1}{\frac{1}{R_{dl}} + (i\omega)^n C_{dl}}, \quad (30)$$

ennek tükrében pedig a soros és párhuzamos kapcsolások összegzésével kifejezhető az eredő impedancia:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{Z_g} + \frac{1}{Z_{dl} + Z_s}} = \frac{1}{i\omega C_g + \frac{1}{\frac{1}{R_{dl}} + (i\omega)^n C_{dl}} + R_s}. \quad (31)$$

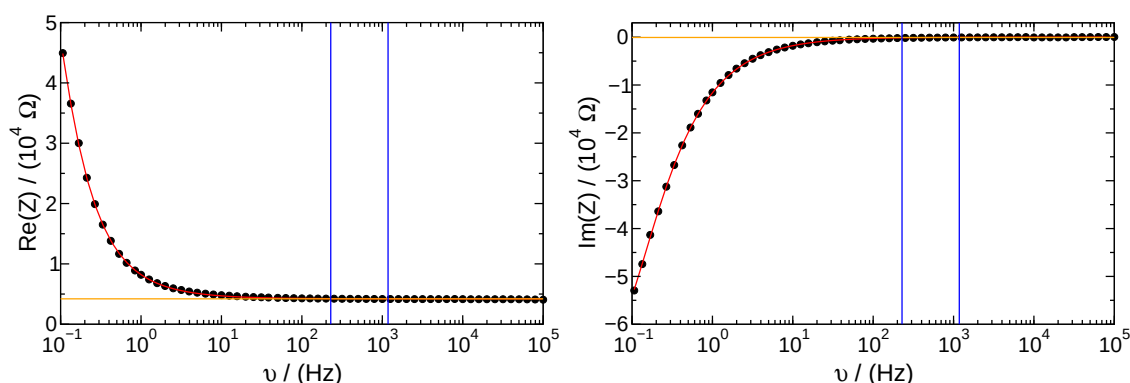
A mérési adatsorokra először tehát ezt a függvényt illesztettem, amelynek paramétereiként meghatároztam R_s , R_{dl} , C_{dl} , C_g és n értékeit. Az elsődleges próbaillesztések után nyilvánvalóvá vált, hogy a geometriai kondenzátor kapacitása minden esetben elegendően kicsi ahhoz, hogy elhanyagolható legyen, emiatt a későbbiekben nem is vettük figyelembe modellünkben ($C_g = 0$), ahogy az a 14. ábra jobb oldali kapcsolási rajzán látszik. A mérési adatsorok illesztésére látható egy példa a 15. ábrán, a bal oldalon az impedancia valós ($Re(Z)$), a jobb oldalon pedig a képzetes ($Im(Z)$) részét ábrázolva a frekvencia függvényében. A valós és az imaginárius egységek szétválasztásának szükségességét az adta, hogy az alkalmazott programmal (Wolfram Mathematica) így oldható meg a komplex mennyiségek kezelése az illesztendő paraméterek valós feltételének kikötése mellett. Az ábrán továbbá színes vonalakkal jelöltem néhány ki-



14. ábra. Az elektrokémiai cella két lehetséges kapcsolási rajza, ahol C_g a geometriai kondenzátor, R_s az oldat ellenállása, C_{dl} és R_{dl} pedig a kettősréteg kondenzátor és ellenállás.

emelt paramétert: narancssárga vonal jelzi a bal oldali grafikonon az illesztésből kapott oldatellenállást (R_s), amelynek értéke $4207 \, \Omega$, a jobb oldalon pedig a konstans nullát, ezen kívül mindkét grafikonon kék vonalak jelzik a konduktométer alapbeállításaként használt 238 Hz-es és 1033 Hz-es frekvenciát a $10 \, \text{k}\Omega$ -os és $100 - 1000 \, \Omega$ -os ellenállástartományban ebben a sorrendben. Az impedanciamérés eredményeiből eszerint megállapítható, hogy a konduktométer mérési frekvenciái elektrokémiai cellánk viselkedésének szempontjából a közel frekvenciafüggetlen tartományba esnek, ahol egyrészt az impedancia képzetes része elhanyagolhatóan kicsi, másrészt valós része elegendő mértékben megközelíti az oldat ohmos ellenállását. A mérőeszköz beállításai tehát megfelelőek voltak a kísérletek elvégzéséhez.

Az illesztésekből kapott paramétereket az 1. táblázatban foglaltam össze. A méréshez használt $10^{-3} \, \text{mol/dm}^3$ koncentrációjú KCl oldat szakirodalomban megtalálható fajlagos vezetése $\kappa_{\text{KCl}} = 1,469 \cdot 10^{-4} \, \text{S/cm}$, amelyből a (23) egyenlettel a felső elektródpárra $K_f = 0,62 \, 1/\text{cm}$



15. ábra. A eredő impedancia képletének illesztése az adatsorokra jellemző paraméterek és értékek bejelölésével. $\text{Re}(Z)$ jelenti az impedancia valós, $\text{Im}(Z)$ pedig a képzetes részét.

cellaállandó értéket kaptam, az alsó elektródparra pedig $K_a = 0,60 \text{ 1/cm-t}$. Ezek az értékek összevethetőek a vezetési cella számításaiból nyert cellaállandóval ($K = 0,707 \text{ 1/cm}$), amelyből látható, hogy azok nagyságrendileg megközelítették egymást, tehát kísérleti rendszerünkben összhangban voltak a mérési és a számolási eredmények.

1. táblázat. Az impedanciamérés adataira illesztett paraméterek hibaértékükkel.

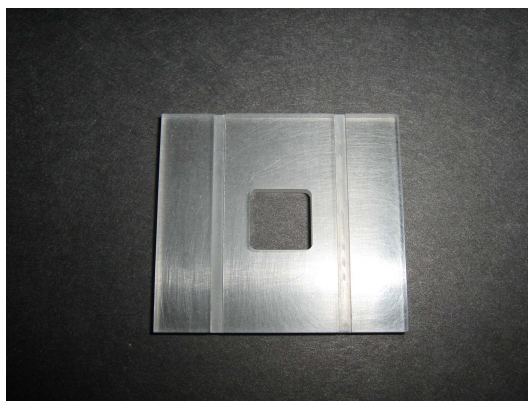
		Felső elektródpar	Alsó elektródpar
KCl $10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$	$R_s / (\Omega)$	4207 ± 10	4051 ± 90
	$R_{dl} / (k\Omega)$	$166,9 \pm 0,8$	$84,7 \pm 2$
	$C_{dl} / (\text{F})$	$(1,720 \pm 0,002) \cdot 10^{-5}$	$(1,384 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$
	n	$0,8336 \pm 0,001$	$0,8163 \pm 0,007$

5.2. A vezetésmérés folyamata

5.2.1. Gél- és oldatkészítés

Az impedanciamérésekkel történt előzetes ellenőrzések után következtek a konduktometriás kísérletek. Egy-egy mérés kivitelezéséhez először el kellett készítenünk az adott hidrogélt, amellyel kitölthettük a cella mérési terét, illetve egy $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ keresztmetszetű vékony plexi sablont a diffúzió indításához szükséges géldarabhoz (16. ábra). Agarózgélnél a felhasznált agaróz szilárd formájú, analitikai tisztaságú reagens volt (VWR, DNA Grade Electran[®]), amelyből a $2 \text{ (m/V)\%-os}$ töménységű gél esetében minden esetben $0,2 \text{ grammot}$ mértem be egy 25 cm^3 térfogatú főzőpohárba. Ehhez automata pipetta segítségével 10 cm^3 ioncserélt vizet adtam, majd a főzőpoharat fűthető mágneses keverőberendezésre helyeztem. Lefedve, folyamatos kevertetés mellett lassan melegítettem az oldatot addig, ameddig az ki nem tisztult, és a szilárd agarózdarabok teljesen fel nem oldódtak. A melegítés időtartama alatt összeszereltem a cellát és néhány tartozékát (ld. részletesen az 5.2.2. alrészben), majd a kész, forró oldatot óvatosan a mérési térbe és az indító géldarab sablonjába töltöttem. A sablont két kisméretű plexidarab közé helyeztem, hogy benne a géldarab a megfelelő lapos formát vegye fel, a kifolyó felesleget pedig dermedés után távolítottam el róla. A cella mérési teréből még a gél lehűlése és dermedése előtt egy tiszta és száraz tű segítségével óvatosan eltávolítottam a buborékokat és a túltöltésből származó oldatfelesleget. Dermedés után légmentesen lezártam a cellát, és a 25°C -ra termosztált kísérleti tartályba helyeztem.

Az egyes mérésekhez $1,0 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaCl vagy $1,0 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HCl oldatokat használtam. Az első esetben az oldatot szilárd nátrium-klorid (Molar, analitikai tisztaságú) bemérésével készítettem, a HCl oldatokhoz pedig $37 \text{ (m/m)\%-os}$ sósav állt rendelkezésemre (Molar), amelyből 1000 cm^3 1 mol/dm^3 koncentrációjú hígítást készítettem. Az



16. ábra. A diffúzió indításához szükséges géldarabka készítését ezzel a vékony sablonnal végeztem. Az ebben megdermedt agaróz így könnyen a NaCl vagy HCl oldatba helyezhető és kivehető.

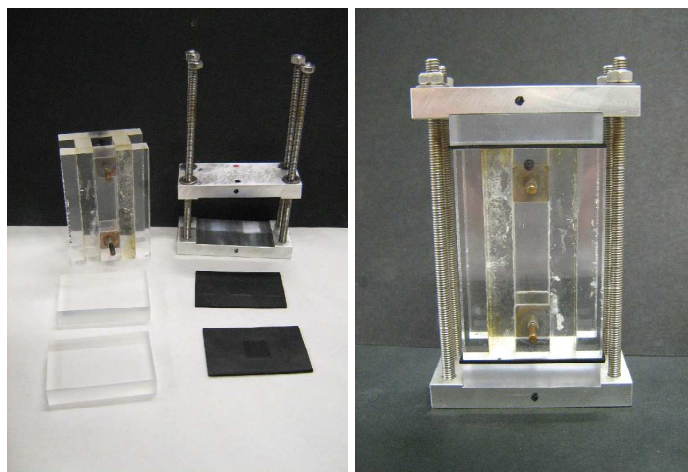
oldat pontos koncentrációját KHCO_3 -tal történő titrálással határoztam meg metilvörös indikátor jelenlétében, a folyamat közben beoldódó CO_2 kiforrálásával, eredményként $1,02 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációt kaptam. A kész oldatot 50 cm^3 térfogatú főzőpohárba töltöttem, a diffúziót indító géldarabot tartalmazó sablont óvatosan elválasztottam az azt közrefogó két plexidarabtól, és behelyeztem a főzőpohárba. Ezután legalább 12 órán keresztül hagytam impregnálódni a diffúziós mérés megkezdése előtt, a géllel feltöltött cella pedig legalább ugyanennyi ideig termosztálódott a kísérleti hőmérsékleten.

5.2.2. Mérőeszközök, berendezések

Az elektrokémiai cella mérési terét plexilapok határolták, az elektród párok ebbe simultak bele a megfelelő pontokon. A cellát további plexidarabok és gumilapok kiegészítésével szereltem össze egy fém keretbe a 17. ábrán láthatóak szerint: egy alsó plexilapra került az első fekete színű gumilap, erre pedig a cella álló helyzetben; a gumilap és a cella között az alsó és felső végen is kenőanyagként kevés vazelint alkalmaztam, hogy a két réteg szorosan és légmentesen illeszkedjen, valamint megakadályozzam a még folyékony géloldat kifolyását a feltöltésnél. Dermedés után a cella felső végére ráfektettem a másik gumilapot és plexidarabot, majd a fémkeret csavarjaival szorosan lezártam a mérési teret.

A méréshez szükséges hőmérsékletet egy Heto HMT 200 típusú fűtőegységgel és külön vezérelhető hűtőfolyadék-tartállyal rendelkező termosztáttal állítottam be. A kísérleti elrendezés további elemei láthatóak a 18. ábra fényképein. A termosztátból műanyag csöveken keresztül jutott a megfelelő hőmérsékletre melegített víz egy keskeny rézcsőbe, amely szoros tekercset alkotott egy fém tartály körül. A tartály fedőlapjában megfelelő nyílások voltak találhatóak a vezetékeknek és egy hőmérsékletmérő termoelem mérőszálának egyaránt.

Mielőtt a tartályba helyeztem a géllel feltöltött és lezárt cellát, csatlakoztattam az elektród-



17. ábra. A cella és tartozékai: balra összeszerelés előtt, jobbra pedig összeszerelt állapotban.

párok réz kivezető egységeihez a vezetékeket. Ezek a cella elektródpárjait az áramkört váltogató relével kötötték össze, amely egyrészt kapcsolatban volt a konduktométerrel (Thermo Scientific típusú), másrészt az adatgyűjtést és feldolgozást végző számítógéppel. A konduktométert és a relét együttesen vezérelte a megfelelő mérőprogram, egy ettől függetlenül indítható másik program pedig irányította a termoelemmel történő folyamatos hőmérsékletmérést és adatmentést.



18. ábra. A kísérleti elrendezés részletei. A bal oldalon: az adatgyűjtést végző számítógép mögött látható a konduktométer, mellette pedig az áramkörök közti váltást végző relé, a termosztált tartály bekötő műanyag csöveivel és a termoelem külső egysége; a jobb oldalon: a termosztált tartály, benne a cellával és a termoelem mérőszálával.

5.2.3. A mérések indítása

Az effektív diffúzióállandók meghatározásához több napig folytak a vezetésmérések. Mivel a kiindulási állapotban a cellában található gél nem tartalmazta még a mérendő oldat komponenseit, ezért a diffúziót az előre elkészített, NaCl vagy HCl oldattal impregnált agaróz géldarab-

kával indítottam meg. Az egyes mérések során a géldarabot tartalmazó sablont csipesz segítségével óvatosan kiemeltem az oldatból, és a felesleg leitatása után a félig szétszerelt cella felső végére helyeztem. Ezután szorosan lezártam a rendszert, és két órára visszahelyeztem a termosztált tartályba. A két óra elteltével eltávolítottam a sablont és a géldarabot, majd elindítottam az elektronikus adatgyűjtést a számítógépen. Mivel a két elektródpár egyszerre nem mérhetett, ezért a relé programozott kapcsolgatásával oldottuk meg az adatok rögzítését: egy mérési ciklusban a konduktométer körülbelül fél percig mérte a vezetést a felső, utána ugyanennyi ideig az alsó elektródpárnál, végül pedig egy, az indításkor megadható időtartamig szüneteltette a mérést. A szünet időtartamának általában egy vagy két percet adtam meg. A vezetésméréssel párhuzamosan elindítottam a hőmérséklet regisztrálását is a tartályban, amely futott a kísérlet teljes időtartama alatt. Általában hét nap, vagy bizonyos esetekben rövidebb időtartam után leállítottam a mérő programokat, majd rendszereztem és mentettem a mérési adatokat tartalmazó fájlokat, szétszereltem és kitisztítottam a cellát tartozékaival együtt.

5.3. A PFGSE-NMR mérések folyamata

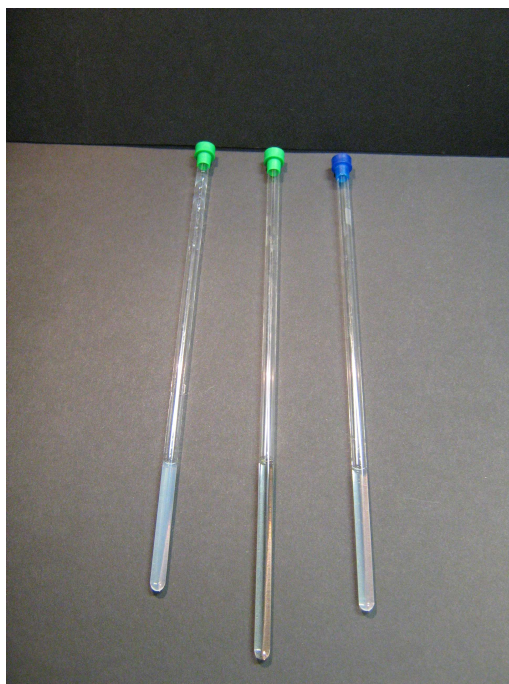
5.3.1. Mintaelőkészítés

A PFGSE-NMR mérések kivitelezéséhez egy vékony, 5 mm átmérőjű kvarcüveg csőbe kellett bejuttatni hidrogéles mintáinkat. Szemben az általános oldatfázisú NMR mérésekkel, a meleg állapotban folyékony gélek betöltésénél külön figyelmet kellett fordítani arra, hogy a végső minta buborékmentes legyen, mielőtt a gél dermedése bekövetkezne.

Mivel a cél a nátriumion diffúzióállandójának mérése volt, így a hidrogélekhez először 25 cm^3 $0,1\text{ mol/dm}^3$ -es nátrium-klorid oldatot készítettem, szilárd NaCl pontos bemérésével (Molar). Figyelembe véve, hogy az NMR spektroszkópiai mérések során a mágneses tér lockolását leggyakrabban a mintához adott deuterált anyagokkal végzik, ezért a nátrium-klorid oldatot D_2O -ra nézve 10 (V/V)%-os összetételűként készítettem el.

A 2 (m/V)% töménységű agarózgélhez 0,2 g szilárd agarózt (VWR, DNA Grade Electran[®]) mértem be egy 25 cm^3 -es főzőpohárba. Az előre elkészített és homogenizált, nehézvizet tartalmazó nátrium-klorid oldatból $10,00\text{ cm}^3$ -t hozzámértem a szilárd anyagokhoz automata pipetta segítségével, és az elegyet lefedve fűthető mágneses keverőre helyeztem. A lassú melegítés és kevertetés közben az NMR csövet forró vízfürdőben előmelegítettem annak érdekében, hogy a gél ne dermedjen meg túl hamar a cső felsőbb szakaszában, ezáltal buborékos, mérésre alkalmatlan mintát eredményezve. A kitisztult, forró gél körülbelül 3-4 cm magasságig automata pipettával töltöttem a csőbe, majd lezártam a végét. A gél szobahőmérsékletre lehűlve megszilárdult a csőben, ahogy az a 19. ábrán látható.

Ugyanilyen módszer szerint további előzetes gélmintákat is készítettem, amelyek szintén láthatóak a 19. ábrán: 8 (m/V)%-os zselatin (VWR) és 1 (m/V)%-os agar-agar (Spektrum 3D)



19. ábra. Gélminták a PFGSE-NMR mérésekhez: balról jobbra haladva látható a képen az agaróz, valamint további előkészített minták zselatin és agar-agar gélekből az NMR csövekben.

gélmintákat, melyek mérései a zselatin minta esetében elkészültek, az agar-agar gél esetében pedig folyamatban vannak.

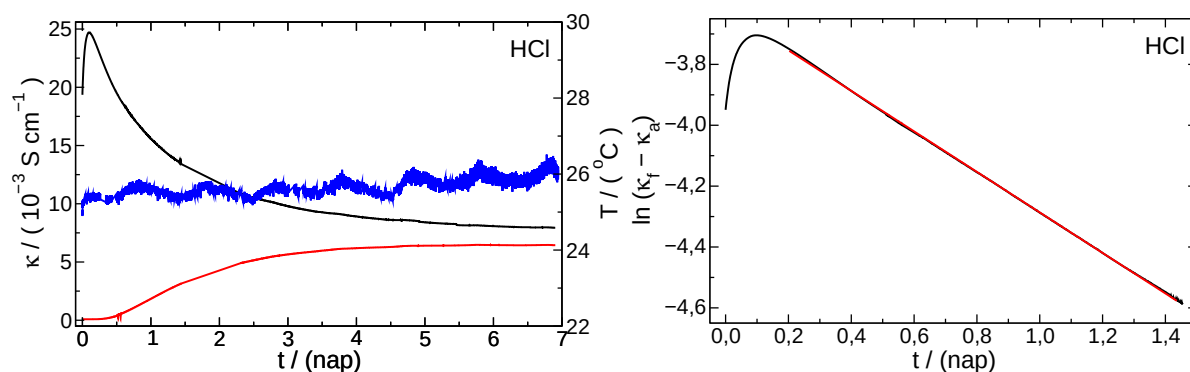
5.3.2. A mérések beállításai, kivitelezése

PFGSE-NMR méréseinket a Szegedi Tudományegyetem Bruker Avance DRX 500 MHz NMR-készülékén végeztük. Az egyes mérések beállításai bármely hidrogél minta esetében megegyeztek. A hőmérséklet állandóságát a mérőfejnél termosztát biztosította 25°C-on. Az NMR cső készülékbe helyezése után a paraméterek és utasítások megadását a wobblás folyamatával kezdtük, amely a mérendő atommag rezonanciafrekvenciájára való beállítást jelenti, ez a mag esetünkben a ^{23}Na volt, ezen felül pedig a készülék spektrális szélességének értékét 4000 Hz-nek választottuk meg. A lock-olást, vagyis a mágneses tér rögzítését a mintaelőkészítés szerint D_2O -ra végeztük, majd a shimelés során megfelelően hangoltuk a készülék tekercseit a tér homogenitásának növelése érdekében. Az Irodalmi áttekintésben bemutatott, 7. ábra szerinti impulzusszekvencia nyomán az impulzusok közötti időtartamokat a következőképpen adtuk meg: $\tau = 0$ volt minden esetben, $\Delta = 0,03$ s és $\delta = 22000$ μs . A g gradiensteret egy mérésen belül 5 és 50% között változtatta a műszer 16 lépésen keresztül, minden pontban 64 rész mérés eredményét átlagolva. A mérési idő letelte után az adatok mentése és kiértékelése következett.

6. A mérések eredményei

6.1. Konduktometria

Vezetésméréseink újabb fajtájú és töménységű hidrogélekben jelen dolgozat beadásának és bemutatásának idejében is folyamatosan zajlanak, részletes eredményeinket eddig a 2 (m/V)%-os agarózgél kísérleti rendszerére mutatom be. A vezetésmérések időtartama alatt rögzített adatokat a kiértékelés során feldolgoztam, ábrázoltam, matematikailag átalakítottam, és a differenciális mérlegegyenletek numerikus integrálásával számolt eredményekhez hasonlóan egyenesillesztéssel meghatároztam belőlük az effektív diffúzióállandókat. A mért G vezetéseket először átszámítottam az impedanciamérésből származó cellaállandók segítségével, majd az így kapott fajlagos vezetések különbségét logaritmizáltam, és ábrázoltam az idő függvényében. A cellaállandóval átszámolt mérési adatsorokat közös grafikonon ábrázoltam a hőmérséklettel, ahogy az a 20. ábra bal oldalán is megfigyelhető a hidrogén-klorid esetében. A kék hőmérsékletgörbe egyes mérések esetében periodikus ingadozást mutatott, amely a napszakok váltakozásából adódott. A bemutatott grafikonon észrevehető, és a többi mérésre is mindig érvényes volt, hogy a rendszer a kísérlet teljes időtartama alatt tartotta a körülbelül 25-26°C-os hőmérsékletet a napi eltérésekkel is, az ilyen mértékű periodikus ingadozás pedig nem befolyásolta a mért adatokat.



20. ábra. A bal oldalon a mérési adatsorok szemléltetése HCl esetében: a fekete görbe a felső, a piros pedig az alsó elektródpárnál mért, cellaállandóval átszámolt fajlagos vezetést jelöli az idő függvényében, a kék vonal a hőmérséklet napi ingadozását mutatja. A jobb oldali grafikonon a kiértékelő egyenesillesztésre mutatunk példát szintén hidrogén-kloriddal végzett mérés esetében.

Az egyenesillesztést nem a teljes kísérleti időtartam adataira végeztem, hanem egy rövidebb, alkalmas szakaszra. Nátrium-klorid diffúziójára általánosságban megállapíthattuk, hogy a kezdeti felívelő szakaszt figyelmen kívül hagyva az első 2-3 nap adataira kaptuk a legpontosabb illesztést. Hidrogén-klorid esetében a hidrogénion nagyobb mozgékonyasága miatt ennek az időtartamnak közel a fele is elegendő volt a pontos kiértékeléshez. Ezen túllépve már felléptek olyan zavaró hatások, amelyek következtében az egyenes torzult, feltehetőleg a háttérelektro-

lit nagyobb koncentrációaránya miatt jellemzően csökkent az abszolút meredeksége, és nőtt a görbülete.

Az illesztett egyenesek meredekségéből számolt effektív diffúzióállandókat a 2. táblázatban tüntettem fel. Mindkét elektrolit oldatával három-három különálló mérést végeztem, hogy elegendő adat álljon rendelkezésre az összehasonlíthatósághoz és reprodukálhatósághoz. Az egyes eredményekből átlagot és szórást számoltam, amelyeket szintén feltüntettem a diffúzióállandókat tartalmazó táblázatban mindkét anyagra. Nátrium-klorid esetében az egyes mérések eredményei jó egyezést mutattak, szórásuk két nagyságrenddel kisebbnek bizonyult a három mérési eredmény átlagánál. Megállapítható tehát, hogy erre az anyagra kísérleteink megfelelően reprodukálhatónak minősültek. Hidrogén-klorid esetében ennél nagyobb mértékben tértek el egymástól az egyes effektív diffúzióállandók, ezáltal szórásuk értéke is nagyobb lett, kiugrónak mindezek ellenére egyik mérés eredménye sem minősíthető. Az egyenesillesztéshez minden esetben ugyanúgy a kezdeti, elegendően egyenes szakaszokat vettem csak figyelembe. Arra következtethetünk, hogy a nagyobb mértékű eltéréseket más jellegű és eredetű hatások okozhatták, amelyek a kísérlet során felléphetek, például az agarózgél érzékenysége a pH megváltozására, amely NaCl-nál értelemszerűen nem, de a HCl-os méréseknél felléphetett.

2. táblázat. A kísérletileg meghatározott effektív diffúzióállandók értékei, átlagaik és szórásuk 25°C-on, 2 (m/V)%-os agarózgélben

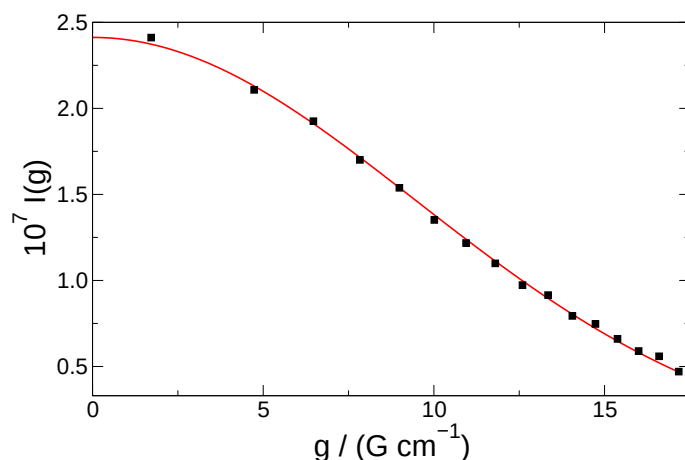
	$D_{eff} / (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$			$\overline{D_{eff}} / (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$
NaCl	1,56	1,53	1,57	$1,55 \pm 0,02$
HCl	2,96	2,81	3,03	$2,93 \pm 0,11$

6.2. PFGSE-NMR mérések

PFGSE-NMR méréseink a konduktometriás kísérleteinkhez hasonlóan szintén tovább folytatódnak ugyanazon fajtájú és töménységű hidrogélekben, mint amelyeket a vezetésmérésekhez használtunk. Eredményeinket ebben az alfejezetben a 2 (m/V)%-os agaróz, valamint kiegészítésként a 8 (m/V)%-os zselatin hidrogélekre ismerettem.

A felvett spektrumok közvetlen feldolgozása a GIFA megnevezésű programcsomaggal történt, amely elvégezte a FID Fourier-transzformációját és továbbalakítását kiértékelhető mennyiségekké. Ezek után a Stejskal-Tanner egyenlet értelmében exponenciális függvényillesztést végeztünk a gradienstér függvényében ábrázolt jelintenzitás pontjaira, a művelethez a Wolfram Mathematica programot használtuk, amelyre egy példa látható a 21. ábrán. Annak következtében, hogy a mérési paramétereket az 5.3.2. alfejezetben részletezett módon adtuk meg, vagyis a g gradienstér és a δ , Δ időkülönbségek értékét megfelelő mértékben választottuk meg, elérhe-

tővé vált, hogy az $I(g)$ jelintenzitás csökkenésében közel egy nagyságrendnyi változás következzen be, és az exponenciális illesztéssel történő kiértékelés is megbízhatóbbá váljon.



21. ábra. Egy példa az exponenciális illesztésre a Stejskal-Tanner egyenlet szerint a PFGSE-NMR mérések kiértékelése során: a fekete négyzetek jelölik a g gradienstér függvényében mért intenzitásokat, a piros vonal pedig az illesztett görbét.

A nátriumion egyedi diffúziós együtthatójának mért értékeit, valamint az illesztésekből származtatott hibaértékeket a megadott hidrogéles rendszerekben a 3. táblázat tartalmazza. A reprodukálhatóság ellenőrzésének érdekében ezen kísérleteinket is többször végeztük el, ugyanazt a mintát pár nap különbséggel kétszer is megmértük. Az eredményekből látható, hogy a mérések között elegendően kicsinek bizonyult az eltérés mindkét hidrogélben, az illesztésből számított hibák pedig két nagyságrenddel kisebbek a diffúzióállandók értékénél. Ezen felül a kétfajta közegre nyert eredményeket összehasonlítva az tapasztalható, hogy a nátriumion diffúziós sebessége egyértelműen függ a hidrogél anyagi minőségétől.

3. táblázat. A Na^+ mért diffúziós együtthatói a PFGSE-NMR mérésekből számítva

hidrogél	$D_{\text{Na}^+} / (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$		$\overline{D_{\text{Na}^+}} / (10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$
2 (m/V)% agaróz	1,32	1,37	$1,35 \pm 0,018$
8 (m/V)% zselatin	1,03	1,07	$1,05 \pm 0,018$

6.3. Végeredmény

Célkitűzésünknek megfelelően összegezzhetjük a kétféle mérési módszerrel, konduktometriásan és a PFGSE-NMR technikával nyert eredményeinket: a 2 (m/V)%-os agarózgél kísérleti rendszerében rendelkezésünkre áll minden adat, hogy kiszámítsuk a hidrogénion diffúziós együtthatóját.

Feltételezve, hogy a vezetésmérések alatt a mérendő erős elektrolitok, a nátrium-klorid és a hidrogén-klorid koncentrációja elegendően nagy a gélben előforduló egyéb ionos komponensekhez képest, alkalmazhatjuk a (9) reciprokos képletet mindkét elektrolitra:

$$\frac{1}{D_{\text{NaCl}}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_{\text{Cl}^-}} + \frac{1}{D_{\text{Na}^+}} \right), \text{ valamint } \frac{1}{D_{\text{HCl}}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_{\text{Cl}^-}} + \frac{1}{D_{\text{H}^+}} \right). \quad (32)$$

A képletek értelmében a NaCl effektív diffúzióállandójából, valamint a nátriumion egyedi értékéből első lépésben kiszámítottam a kloridionra vonatkozó egyedi diffúziós együtthatót, amely $D_{\text{Cl}^-} = (1,86 \pm 0,053) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ -nak adódott. Második, és egyben végső lépésként ebből a számított értékből, valamint a HCl mért effektív diffúziós együtthatójából meghatároztam a hidrogénion keresett diffúzióállandóját, 25°C hőmérsékleten és 2 (m/V)%-os agarózban: $D_{\text{H}^+} = (6,94 \pm 0,55) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Végeredményünk számértékéből lényeges következtetéseket vonhatunk le. Egyszerű vizes oldatokban a hidrogénion speciális diffúziós mechanizmusából következően a diffúziós együtthatója általánosságban körülbelül hétszerese a mellette előforduló másfajta ionokénak. Eredményünk ezzel szemben rámutat, hogy hidrogél közegekben ez az arány többé már nem érvényes (a kloridionra nyert értékkel összehasonlítva valamivel kevesebb, mint négyszeresének adódik csak), de az elméleti számításokban feltételezett háromszoros arány sincs teljes mértékben összhangban a valós viszonyokkal. A térhálós polimerszerkezettel való kölcsönhatás következtében egyértelműen lecsökken a hidrogénion vándorlási sebessége, tehát valószínűleg a gyors protonátadási mechanizmus kisebb hatékonysággal működik csak, mint vizes oldatokban.

7. Összefoglalás

Kutatásunk célja a hidrogénion diffúziós együtthatójának meghatározása különböző fajtájú és töménységű hidrogélekben. Jelen munka keretében bemutatásra került az a két kísérleti módszer – egy konduktometriás mérés technika, valamint a PFGSE-NMR spektroszkópia –, amelyek kombinációjával megkaphatjuk a keresett diffúzióállandót, emellett részletesen beszámoltunk diffúziós-migrációs rendszerünkre végzett modellszámításainkról, amelyek révén bővíthettük tudásunkat a rendszer viselkedéséről.

Ezen modellszámításainkban numerikus integrálással megoldottuk az elektrosztatikus kölcsönhatásokat is figyelembe vevő differenciális komponensmérlegeket és töltésmérlegeket egy olyan diszkretizációs elv alapján, amely lehetővé tette a parciális differenciálegyenletek átalakítását közönséges differenciálegyenlet-rendszerekké. Ezen számításainkkal a hidrogéles közegekben jelenlévő háttélektrolit hatását tanulmányoztuk azokra az effektív diffúziós együtthatókra, amelyeket a vezetésmérésekből meghatározhatunk. A vizsgálat folyamatának részeként először kétkomponensű rendszerekre oldottuk meg a differenciális mérlegegyenleteket, az így kapott eredmények az elméleti megfontolásokkal egyértelműen szorosan összhangban voltak. A modellt ezek után kibővítettük négyváltozós rendszerekre, amelyekben bevezettük egy háttélektrolit további két ionos komponensét. Az így végzett számítások során egyrészt tapasztalhattuk, hogy a háttélektrolit hatása akkor hanyagolható el a mérések kiértékelése szempontjából, ha a koncentrációja elegendően kicsi a fő diffundáló ionos komponensekéhez képest. Ellenben ha a két elektrolit koncentrációja összemérhető, akkor mind a számolt effektív diffúzióállandókban, mind a kiértékelő görbék grafikus megjelenésében eltérés mutatkozik a kétkomponensű rendszerek ideális állapotától. Ezen felül megállapítottuk azt is, hogy a kiértékelésekhez alkalmazható logaritmikus egyenlet csak akkor adja a kívánt lineáris összefüggést, ha a cella két elektródpárjánál mért (vagy számolt) értékek között közel egy nagyságrendnyi az eltérés.

Számításaink következő szakaszában a vezetési cella elektromos tulajdonságait térképeztük fel a differenciális Ohm-törvény megoldásával úgy, hogy részletesen számításba vettük a cella és az elektród párok geometriai adottságait és paramétereit. Feltételeztük, hogy a kísérleti módszerből adódóan kiértékeléseinkhez akkor átlagolhatjuk az elektród párok intervallumára a fajlagos vezetéseket, ha az áramfolyás párhuzamosan történik az elektródlapok között. A kétfajta számolásból nyert számértékek összevetésével azt tapasztalhattuk, hogy a vezetési cella áramfolyási viszonylatai valóban megfelelnek ennek a feltételezésnek. Ezen kívül kálium-klorid különböző koncentrációjú oldatainak fajlagos vezetéseit használtuk fel, amelyek segítségével kiszámítottunk egy elméleti cellaállandót is a két elektród párra.

Munkánk következő szakaszában elvégeztük nátrium-kloridra és hidrogén-kloridra az effektív diffúzióállandók meghatározását konduktometriás mérésekkel. Elektrokémiai cellánk

egyedi tervezésű és készítésű eszköz volt, ebből adódóan a vezetésmérések megkezdése előtt ellenőrzés céljából megmértük az elektród párok impedanciájának áramfrekvenciától való függését. A méréseket 10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú KCl oldattal végeztük. Ennek eredményeit egyrészt felhasználtuk arra, hogy meghatározzuk azt a frekvenciafüggetlen tartományt, ahol meghatározóan az oldat ellenállását mérhetjük a többi áramköri egység jelentős hozzájárulása nélkül, mivel a vezetésmérésekhez alkalmazott áramfrekvenciáknak ebbe a tartományba kellett esniük. Másrészt impedanciaméréseink illesztéseiből kiszámítottuk az elektród párok kísérleti cellaállandóit is, amelyeket összevetettünk az elméleti úton nyert értékkel.

Konduktometriás kísérleteink időtartama több napra terjedt ki, ezalatt végig nyomon követtük a hőmérséklet ingadozását a termosztált tartályban. Az adatsorok elemzéséből megállapítottuk, hogy a napi periodikus hőmérsékletingadozás a hidrogéles közeg sajátásaiból adódóan nem okozott számottevő hibát a mérésekben. Az adatgyűjtést és kiértékelést elektronikusan végeztük, a vezetés időbeli méréséhez a két elektród párnál egy automatizált, áramkört váltogató módszert alkalmaztunk. Három-három mérést végeztünk 2 (m/V)%-os agaróz gélben nátrium-kloridra és hidrogén-kloridra is, a mérési adatsorokat korrigáltuk a kísérleti úton nyert cellaállandókkal, és a differenciális mérlegegyenletek integrálásának eredményeihez hasonlóan értékeltük ki őket. A logaritmizált görbék megfelelően hosszú szakaszára egyenest illesztettünk, a meredekségből pedig kiszámítottuk az elektrolitok effektív diffúziós együtthatóit.

A vezetésmérésekkel párhuzamosan folyamatosan zajlottak a PFGSE-NMR spektroszkópiai kísérleteink is, amelyekben a nátriumion egyedi diffúzióállandóját mértük a konduktometriás kísérletekkel megegyező körülmények között. A gélminták elsősorban 2 (m/V)%-os agarózból és 8 (m/V)%-os zselatinból készültek, a mágneses tér lock-olását nehézvízre végeztük. A Stejskal-Tanner egyenlet ismeretében a jelintenzitás exponenciális lecsengését követtük nyomon egy változó gradienstér függvényében, a diffúzióállandót exponenciális illesztéssel számítottuk ki. Végül a két eltérő módszerrel megkapott kísérleti eredményekből a 2 (m/V)%-os töménységű agarózgélre az elméleti megfontolásokat figyelembevéve kiszámítottuk a hidrogénion D_{H^+} diffúziós együtthatóját. Ez alapján azt a következtetést vonhattuk le, hogy a hidrogénion jellegzetes diffúziós mechanizmusa kevésbé érvényesült hidrogélekben, mint vizes oldatokban, és a diffúziós együtthatójának értéke lecsökkent.

Hivatkozások

- [1] Csörgeiné Kurin Krisztina, Gáspár Vilmos, Horváth Dezső, Orbán Miklós, Szalai István, Tóth Ágota, *Nemlineáris dinamika: önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben, elektronikus jegyzet* (2013)
- [2] P.W. Atkins, *Fizikai Kémia I-III.*, 2. kiadás, Nemzeti Tankönyvkiadó (1998)
- [3] L.J Gosting, H.S.Harned, *The Application of the Onsager Theory of Ionic Mobilities to Self-diffusion*, J Am Chem Soc, **73**, 159-161 (1951)
- [4] S. Matsukawa, I. Ando, *A Study of Self-Diffusion of Molecules in Polymer Gel by Pulsed-Gradient Spin-Echo ^1H NMR*, Macromolecules, **29**, 7136-7140 (1996)
- [5] H.S. Harned, D.M. French, *A Conductance Method for the Determination of the Diffusion Coefficient of Electrolytes*, Ann. N.Y. Acad. Sci., **44**, 267-281 (1945)
- [6] N. Jin, E.A. Morin, D.M. Henn, Y. Cao, J.W. Woodcock, S. Tang, W. He, B. Zhao, *Agarose Hydrogels Embedded with pH-Responsive Diblock Copolymer Micelles for Triggered Release of Substances*, Biomacromolecules, **14**, 2713-2723 (2013)
- [7] H. Li, L.A. Estroff, *Hydrogels Coupled with Self-Assembled Monolayers: An in Vitro Matrix To Study Calcite Biomineralization*, J Am Chem Soc, **129**, 5480-5483 (2007)
- [8] Y. Cao, M.L. Mei, Q. Li, E.C.M. Lo, C.H. Chu, *Agarose Hydrogel Biomimetic Mineralization Model for the Regeneration of Enamel Prismlike Tissue*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **6**, 410-420 (2014)
- [9] X. Dai, S.A. Knupp, Q. Xu, *Patterning Nanoparticles in a Three-Dimensional Matrix Using an Electric-Field-Assisted Gel Transferring Technique*, Langmuir, **28**, 2960-2964 (2012)
- [10] E. Dulos, J. Boissonade, P. De Kepper, *Dynamics and Morphology of Sustained Two-dimensional wavetrains*, Physica A, **188**, 120-131 (1992)
- [11] Q.Ouyang, H.L. Swinney, *Transition from a Uniform State to Hexagonal and Striped Turing Patterns*, Nature, **352**, 610-612 (1991)
- [12] K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, A.M. Zhabotinsky, I.R. Epstein, *On the Nature of Patterns Arising during Polymerization of Acrylamide in the Presence of the Methylene Blue-Sulfide-Oxygen Oscillating Reaction*, Chem Phys Lett, **295**, 70-74 (1998)

- [13] M. Orbán, K. Kurin-Csörgei, A.M. Zhabotinsky, I.R. Epstein, *Pattern Formation during Polymerization of Acrylamide in the Presence of Sulfide Ions*, J Phys Chem B, **103**, 36-40 (1999)
- [14] J. Boissonade, E. Dulos, F. Gauffre, M.N. Kuperman, P. De Kepper, *Spatial Bistability and Waves in a Reaction with Acid Autocatalysis*, Faraday Discuss, **120**, 353-361 (2001)
- [15] F. Gauffre, V. Labrot, J. Boissonade, P. De Kepper, E. Dulos, *Reaction-Diffusion Patterns of the Chlorite-Tetrathionate System in a Conical Geometry*, J Phys Chem A, **107**, 4452-4456 (2003)
- [16] I. Szalai, P. De Kepper, *Patterns of the Ferrocyanide-Iodate-Sulfite Reaction Revisited: The Role of Immobilized Carboxylic Functions*, J Phys Chem A, **112**, 783-786 (2008)
- [17] I. Szalai, P. De Kepper, *Pattern Formation in the Ferrocyanide-Iodate-Sulfite Reaction: The Control of Space Scale Separation*, Chaos, **18**, 1-9 (2008)
- [18] J. Horváth, I. Szalai, P. De Kepper, *An Experimental Design Method Leading to Chemical Turing Patterns*, Science, **324**, 772-775 (2009)
- [19] J. Horváth, I. Szalai, J. Boissonade, P. De Kepper, *Oscillatory Dynamics Induced in a Responsive Gel by a Non-oscillatory Chemical Reaction: Experimental Evidence*, Soft Matter, **7**, 8462-8472 (2011)
- [20] I. Szalai, J. Horváth, N. Takács, P. De Kepper, *Sustained Self-organizing pH Patterns in Hydrogen Peroxide Driven Aqueous Redox Systems*, Phys Chem Chem Phys, **13**, 20228-20234 (2011)
- [21] I. Molnár, K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, I. Szalai, *Generation of Spatiotemporal Calcium Patterns by Coupling a pH-oscillator to a Complexation equilibrium*, Chem Commun, **50**, 4158-4160 (2014)
- [22] Novák Mihály, Szűcs Árpád, *Elektrokémia*, Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék (2009)
- [23] P.J. Hore, *Mágneses magrezonancia*, Nemzeti Tankönyvkiadó (1995)
- [24] E.O. Stejskal, J.E. Tanner, *Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient*, J Chem Phys, **42**, 288-292 (1965)
- [25] C.S. Johnson Jr., *Diffusion Ordered Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Principles and Applications*, Prog Nuc Mag Res Sp, **34**, 203-256 (1999)

- [26] Károlyi Bianka Zsuzsanna, *Diffúziós együttható meghatározása hidrogélben PFGSE-NMR módszerrel*, szakdolgozat, SZTE (2013)
- [27] M. Piotto, V. Saudek, V. Sklenár, *Gradient-Tailored Excitation for Single-Quantum NMR Spectroscopy of Aqueous Solutions*, J Biomol NMR, **2**, 661-665 (1992)
- [28] V. Sklenár, M. Piotto, R. Leppik, V. Saudek, *Gradient-Tailored Water Suppression for $^1\text{H} - ^{15}\text{N}$ HSQC Experiments Optimized to Retain Full Sensitivity*, J Magn Reson A, **102**, 241-245 (1993)
- [29] H. Kataoka, Y. Saito, M. Tabuchi, Y. Wada, T. Sakai, *Ionic Conduction Mechanism of PEO-Type Polymer Electrolytes Investigated by the Carrier Diffusion Phenomenon Using PGSE-NMR*, Macromolecules, **35**, 6239-6244 (2002)
- [30] S.A. Krachkovskiy, A.D. Pauric, I.C. Halalay, G.R. Goward, *Slice-Selective NMR Diffusion Measurements: A Robust and Reliable Tool for In Situ Characterization of Ion-Transport Properties in Lithium-Ion Battery Electrolytes*, J Phys Chem Lett, **4**, 3940-3944 (2013)
- [31] Zs. Virányi, Á. Tóth, D. Horváth, *Modeling Study of Migration-driven Lateral Instability in Autocatalytic Systems*, J Eng Math, **59**, 229-238 (2007)
- [32] http://en.wikipedia.org/wiki/Electrical_impedance; A weboldal működésének utolsó ellenőrzése: 2014.12.02.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Dr. Horváth Dezsőnek és Dr. Schusztér Gábornak, valamint Dr. Tóth Ágota tanárnőnek segítségükért, tanácsaikért és a lehetőségért, hogy csoportjukban folytathatom kutatómunkámat. Köszönet illeti csoportunk többi jelenlegi és korábbi tagját is, különösképpen Bohner Bíborkát, Tóth-Szeles Esztert és Dr. Pópity-Tóth Évát hasznos meglátásaikért, kisebb-nagyobb tanácsaikért és segítségükért.

Külön köszönettel tartozunk Dr. Szűcs Árpádnak, aki az impedanciamérések elvégzésében nyújtott elengedhetetlen segítséget.

Végül pedig szeretnék köszönetet mondani családomnak, mivel az ő biztatásuk nélkül nem születhetett volna meg ez a dolgozat, és köszönöm vőlegényemnek, hogy támogatására és megértésére mindig és minden esetben számíthatok.

Mellékletek

4. táblázat. A differenciális mérlegegyenletek megoldásából kapott számolási eredmények különböző paraméterek beállításával szabad és kötött háttérolektrolit anionokkal. A táblázat tartalmazza az illesztésekből kapott meredekségeket, és az azokból számított effektív diffúzióállandókat 4 értékes jegy pontossággal.

	Szabad anion ($\delta_4 = 1$)			Kötött anion ($\delta_4 = 0$)		
	c	$1/\tau$	D_{eff}	c	$1/\tau$	D_{eff}
$\delta_1 = 3,$ $z_4 = -1$	$1 \cdot 10^{-1}$	$7,544 \cdot 10^{-6}$	1,101	$1 \cdot 10^{-1}$	$7,102 \cdot 10^{-6}$	1,036
	$5 \cdot 10^{-2}$	$7,745 \cdot 10^{-6}$	1,130	$5 \cdot 10^{-2}$	$7,170 \cdot 10^{-6}$	1,046
	$1 \cdot 10^{-2}$	$8,563 \cdot 10^{-6}$	1,249	$1 \cdot 10^{-2}$	$7,990 \cdot 10^{-6}$	1,166
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,030 \cdot 10^{-5}$	1,503	$1 \cdot 10^{-3}$	$9,856 \cdot 10^{-6}$	1,438
	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,028 \cdot 10^{-5}$	1,500	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,025 \cdot 10^{-5}$	1,495
	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,028 \cdot 10^{-5}$	1,500	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,028 \cdot 10^{-5}$	1,499
$\delta_1 = 3,$ $z_4 = -2$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,054 \cdot 10^{-5}$	2,997	$1 \cdot 10^{-1}$	$6,987 \cdot 10^{-6}$	1,019
	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,012 \cdot 10^{-5}$	2,936	$5 \cdot 10^{-2}$	$7,010 \cdot 10^{-6}$	1,023
	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,766 \cdot 10^{-5}$	2,577	$1 \cdot 10^{-2}$	$7,486 \cdot 10^{-6}$	1,092
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,196 \cdot 10^{-5}$	1,745	$1 \cdot 10^{-3}$	$9,293 \cdot 10^{-6}$	1,356
	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,047 \cdot 10^{-5}$	1,528	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,022 \cdot 10^{-5}$	1,491
	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,030 \cdot 10^{-5}$	1,503	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,027 \cdot 10^{-5}$	1,499
$\delta_1 = 7,$ $z_4 = -1$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,060 \cdot 10^{-5}$	1,546	$1 \cdot 10^{-1}$	$6,870 \cdot 10^{-6}$	1,002
	$5 \cdot 10^{-2}$	$8,342 \cdot 10^{-6}$	1,217	$5 \cdot 10^{-2}$	$6,893 \cdot 10^{-6}$	1,006
	$1 \cdot 10^{-2}$	$8,240 \cdot 10^{-6}$	1,202	$1 \cdot 10^{-2}$	$7,614 \cdot 10^{-6}$	1,111
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,220 \cdot 10^{-5}$	1,780	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,118 \cdot 10^{-5}$	1,631
	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,202 \cdot 10^{-5}$	1,754	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,196 \cdot 10^{-5}$	1,745
	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,200 \cdot 10^{-5}$	1,750	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,199 \cdot 10^{-5}$	1,749
$\delta_1 = 7,$ $z_4 = -2$	$1 \cdot 10^{-1}$	$4,507 \cdot 10^{-5}$	6,575	$1 \cdot 10^{-1}$	$6,856 \cdot 10^{-6}$	1,000
	$5 \cdot 10^{-2}$	$4,354 \cdot 10^{-5}$	6,353	$5 \cdot 10^{-2}$	$6,860 \cdot 10^{-6}$	1,001
	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,056 \cdot 10^{-5}$	4,458	$1 \cdot 10^{-2}$	$7,260 \cdot 10^{-6}$	1,059
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,517 \cdot 10^{-5}$	2,213	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,049 \cdot 10^{-5}$	1,531
	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,233 \cdot 10^{-5}$	1,799	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,194 \cdot 10^{-5}$	1,742
	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,203 \cdot 10^{-5}$	1,755	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,199 \cdot 10^{-5}$	1,749

5. táblázat. A differenciális mérlegegyenletek és a differenciális Ohm törvény megoldásával számolt fajlagos vezetéseinek összehasonlítása a felső és alsó elektródpárnál. $\bar{\kappa}$ jelöli az előbbi, valamint κ az utóbbi módon számolt értékeket. A táblázat adatai minden esetben dimenziómentes értékek.

Felső elektródpár			
R	κ	$\bar{\kappa}$	% eltérés
1992	$3,549 \cdot 10^{-2}$	$3,550 \cdot 10^{-2}$	0,02
1031	$6,859 \cdot 10^{-2}$	$6,859 \cdot 10^{-2}$	0,01
1799	$3,931 \cdot 10^{-2}$	$3,931 \cdot 10^{-2}$	0,01
2047	$3,454 \cdot 10^{-2}$	$3,455 \cdot 10^{-2}$	0,03
1045	$6,765 \cdot 10^{-2}$	$6,766 \cdot 10^{-2}$	0,01
1987	$3,558 \cdot 10^{-2}$	$3,558 \cdot 10^{-2}$	0,03
1029	$6,868 \cdot 10^{-2}$	$6,869 \cdot 10^{-2}$	0,01
Alsó elektródpár			
R	κ	$\bar{\kappa}$	% eltérés
2029	$3,484 \cdot 10^{-2}$	$3,484 \cdot 10^{-2}$	0,02
1038	$6,808 \cdot 10^{-2}$	$6,808 \cdot 10^{-2}$	0,01
1811	$3,903 \cdot 10^{-2}$	$3,902 \cdot 10^{-2}$	0,01
2092	$3,379 \cdot 10^{-2}$	$3,379 \cdot 10^{-2}$	0,03
1055	$6,702 \cdot 10^{-2}$	$6,701 \cdot 10^{-2}$	0,01
2034	$3,476 \cdot 10^{-2}$	$3,475 \cdot 10^{-2}$	0,03
1040	$6,798 \cdot 10^{-2}$	$6,798 \cdot 10^{-2}$	0,01