

Elektrokémia előadás

Dr. Inzelt György
egyetemi tanár



2010. március, Budapest

5.3. A radioaktív nyomjelzés

5.3.1. Táblázat

**Nyomjelzős elektrokémiai adszorpciós vizsgálatokhoz elterjedten
használt -sugárzó izotópok**

Izotóp	Felezési idő	Energia (E_{\max}) / MeV
^3H	12,5 év	0,0186
^{14}C	5568 év	0,156
^{32}P	14,5 nap	1,71
^{35}S	87 nap	0,167
^{36}Cl	$3,1 \cdot 10^5$ év	0,714
^{45}Ca	160 nap	0,255
^{204}Tl	4,1 év	0,76

5.3. A radioaktív nyomjelzés

5.3.2. Táblázat

Nyomjelzős mérésekhez ritkábban használt izotópok

Izotóp	Felezési idő	Energia (E_{\max}) / MeV
^{22}Na	2,58 év	β^+ 0,544, elektronbefogás γ 1,274
^{55}Cr	3,5 perc	β^- 2,85
^{63}Ni	92 év	β^- 0,067
^{82}Br	35,3 óra	β^- 0,44, γ 1,48
^{93}Zr	1×10^6 év	β^- 0,063,
^{125}I	$1,6 \times 10^7$ év	β^- 0,15, γ 0,083
^{191}Os	14,6 nap	β^- 0,14

5.3. A radioaktív nyomjelzés

A háttérsugárzás intenzitásának kiszámítására a következő képlet szolgál:

$$I_h = \alpha A \exp \int_0^{d_c} c \exp[-\mu_s^m \rho_s x] dx \quad (5.3.1)$$

ahol x az elektród felületétől ($x = 0$) mért távolság, $x = d_c$ az oldatréteg vastagsága, A az elektród (vagy a detektor) területe, c a jelzett anyag koncentrációja az oldatban, μ_s^m a jelzett anyag által kibocsátott sugárzásnak az oldatra vonatkozó tömegabszorpciós együtthatója és ρ_s az oldat sűrűsége, míg α a sugárzás detektálási hatásfokát befolyásoló összes többi tényezőt, illetve a jelzett anyag fajlagos aktivitását tartalmazza.

5.3. A radioaktív nyomjelzés

Ha az elektród felületén valamilyen d_f vastagságú film van - pl. polimerfilm elektródok esetén - akkor az (5.3.1) összefüggés az alábbiak szerint módosul:

$$I_h = \alpha A \exp \left[-\mu_f^m \rho_f d_f \right] \int_{d_f}^{\infty} c \exp \left[-\mu_s^m \rho_s x \right] dx \quad (5.3.2)$$

A fém felületén adszorbeálódott jelzett molekulákból származó intenzitás

$$I(\Gamma_1) = \alpha A \Gamma_1 \quad (5.3.3)$$

illetve ha az érdeességi tényező, $f_r > 1$

$$I(\Gamma_1) = \alpha f_r A \Gamma_1 \quad (5.3.4)$$

A felületi film jelenléte esetén számolnunk kell a jelzett ion (molekula) abszorpcióval is, akkor a filmből jövő sugárzás:

$$I_f = \alpha A \int_0^{d_f} c_f \exp \left[-\mu_f^m \rho_f x \right] dx \quad (5.3.5)$$

ahol c_f a radioaktív részecske filmbeli koncentrációja, ami sokkal nagyobb is lehet, mint c , valamint μ_f^m és ρ_f a film tömegabszorpciós tényezője, illetve sűrűsége.

5.3. A radioaktív nyomjelzés

A film / oldat felületén történő adszorpcióra írhatjuk:

$$I(\Gamma_2) = \alpha A \Gamma_2 \exp\left[-\mu_f^m \rho_f d_f\right] \quad (5.3.6)$$

Ha csak a fém / oldat határfelületen van adszorpció (Γ_1) akkor a hasznos jelünk Γ_1 értékétől, tehát az adszorpció nagyságától függ - ami f_r növelésével jelentősen növelhető - a háttérsugárzás intenzitása pedig a jelzett anyag koncentrációja, valamint a közeg abszorpciós tulajdonságainak függvénye állandó α -érték mellett. Ugyanis

$$I = I(\Gamma_1) + I_h = \alpha A \left\{ f_r \Gamma_1(E, c) + \frac{c}{\mu_s^m \rho_s} \exp\left[1 - \mu_s^m \rho_s d_c\right] \right\} \quad (5.3.7)$$

Ha d_c nagy, tehát $d_c \rightarrow \infty$

$$I = \alpha A \left[f_r \Gamma_1(E, c) + \frac{c}{\mu_s^m \rho_s} \right] \quad (5.3.8)$$

5.3. A radioaktív nyomjelzés

Ha felületi filmünk van, akkor az erre az esetre vonatkozó integrált egyenlet az alábbi alakot ölti:

$$I = \alpha A \left\{ \begin{aligned} & \Gamma_1 + \Gamma_2 \exp[-\mu_f^m \rho_f d_f] + \frac{c}{\mu_s^m \rho_s} \exp[(\mu_s^m \rho_s + \mu_f^m \rho_f) d_f] + \\ & + \frac{c_f}{\mu_f^m \rho_f} (1 - \exp[\mu_f^m \rho_f d_f]) \end{aligned} \right\} \quad (5.3.9)$$

A szokásos filmvastagság ($d_f \leq 10^{-5}$ cm) mellett és lágy β -sugárzó izotópot használva ($10 \text{ cm}^2 / \text{g} < \mu_m < 1000 \text{ cm}^2 / \text{g}$), valamint figyelembe véve $\rho_f = \rho_s \sim 1 \text{ g cm}^{-3}$, akkor $\mu_m^f \rho_f d_f \ll 1$, tehát (5.3.9) egyenletünk

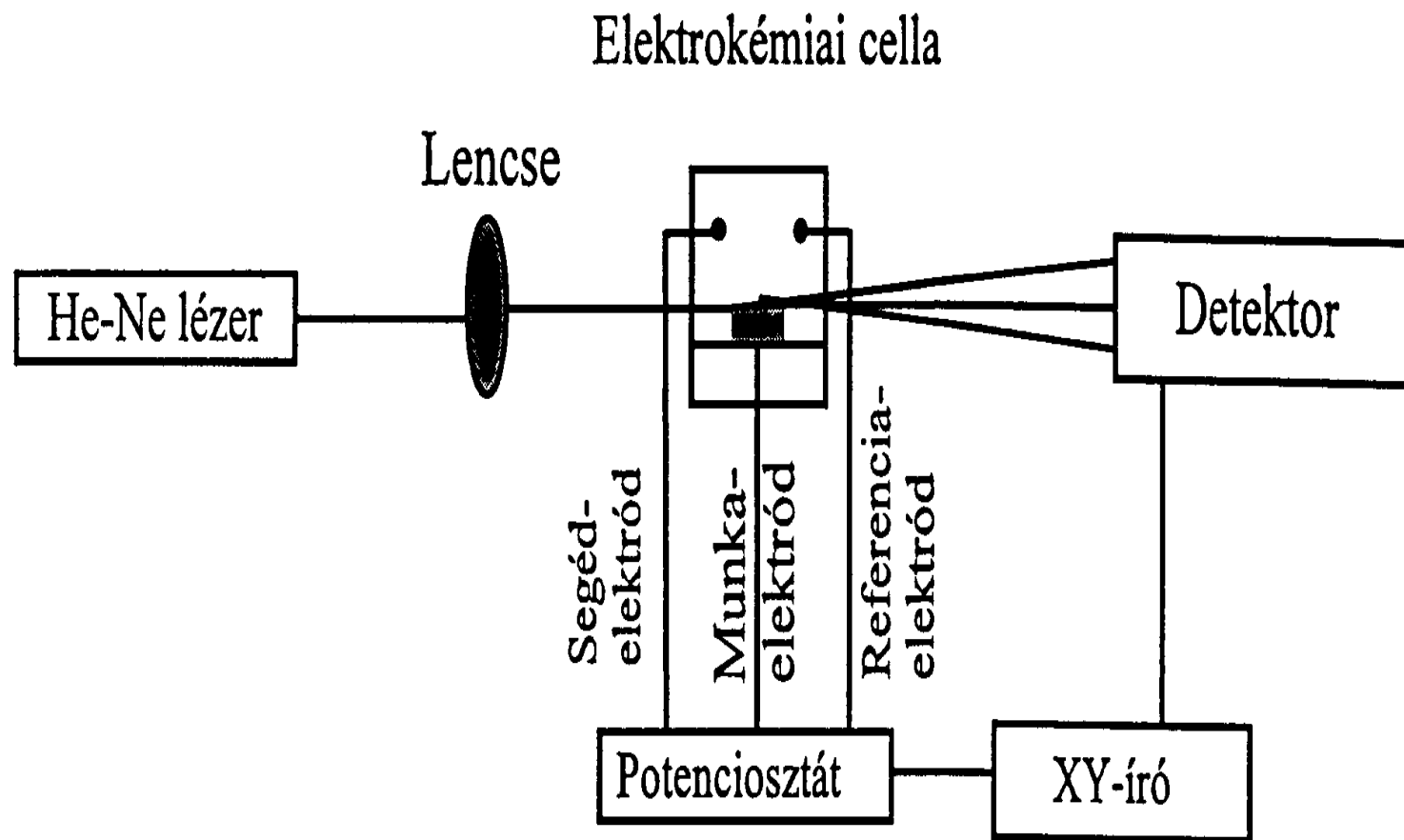
$$I = \alpha A \left(\frac{c}{\mu^m \rho_s} + c_f d_f + \Gamma_1 + \Gamma_2 \right) \quad (5.3.10)$$

összefüggéssé egyszerűsödik.

Ha feltételezzük, hogy a filmben szorbeált jelzett ionok mennyisége nagy - általában ez a helyzet - és $f_r = 1$, akkor $c_f d_f \gg \Gamma_1 + \Gamma_2$, következésképpen

$$I = \alpha A \left[\frac{c}{\mu_m \rho_s} + c_f d_f \right] \quad (5.3.11)$$

5.5. Lézersugár elhajláson alapuló technika (PBD)



5.5.1. ábra: A PBD - berendezés vázlatos illusztrációja

5.5. Lézersugár elhajláson alapuló technika (PBD)

A lézersugár eltérülésének szöge (Ψ) az alábbi módon fejezhető ki:

$$\Psi(z, t) = \frac{L}{n} \sum_i \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_i \frac{\partial c_i(z, t)}{\partial z} \quad (5.5.1)$$

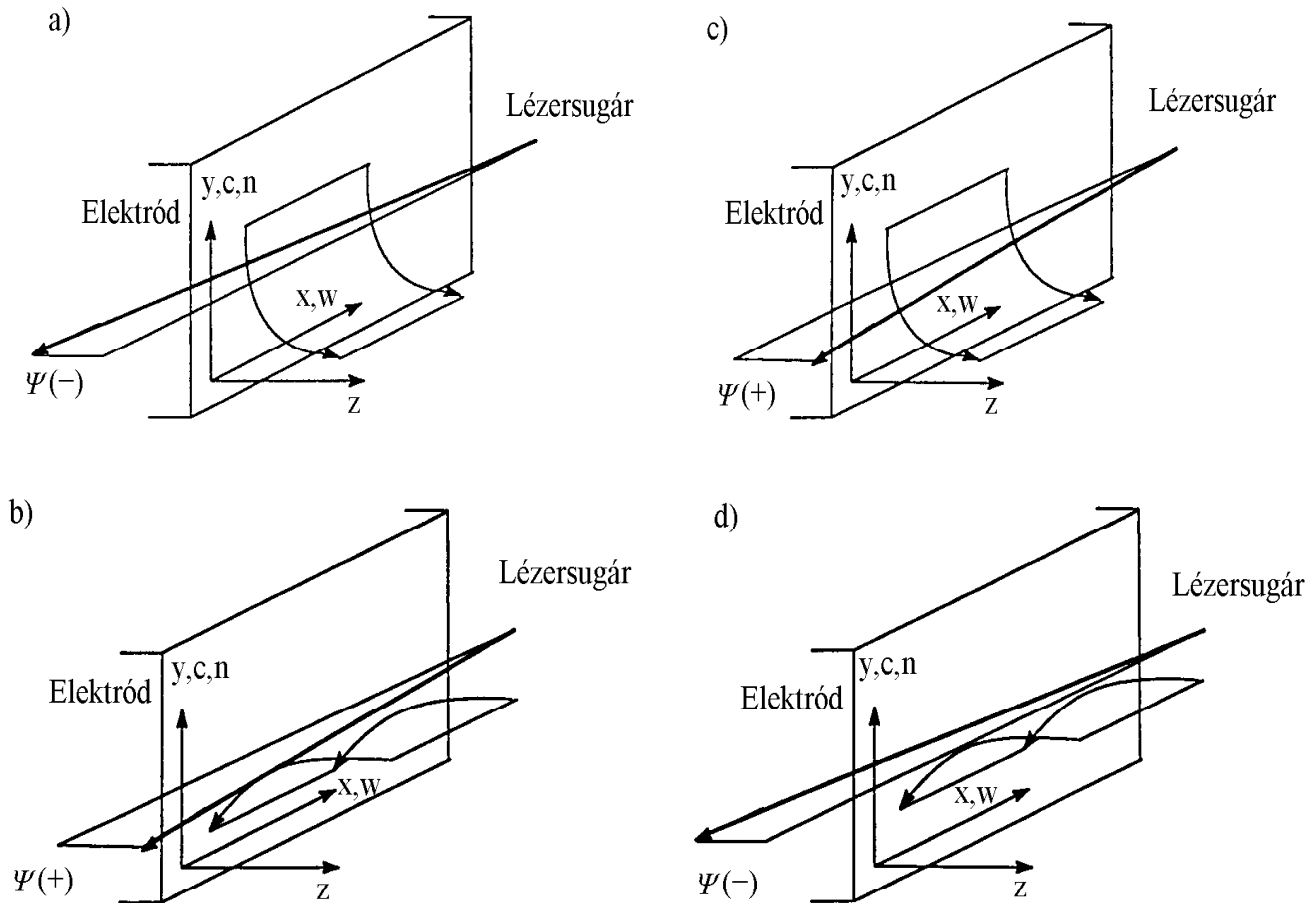
ahol L az elektródnak a lézersugárral párhuzamos hossza (ún. kontakthossz), n az elektrolit törésmutatója, $(\partial n / \partial c)_i$ adott oldott komponensre vonatkozó $n(c_i)$ törésmutató - koncentráció függvény deriváltja, míg $\partial c_i / \partial z$ a koncentrációgradiens az elektródra merőleges (z) irányban. Szerencsés esetben jelentős mértékben csak az egyik összetevő koncentrációja változik ($i = 1$). Ez esetben aránylag egyszerű a megoldás és egyértelmű következtetés vonható le.

5.5. Lézersugár elhajláson alapuló technika (PBD)

Belátható, hogy a fénysugár eltérülésének iránya $(\partial n / \partial c) \times (\partial c / \partial z)$ szorzat előjelétől függ.

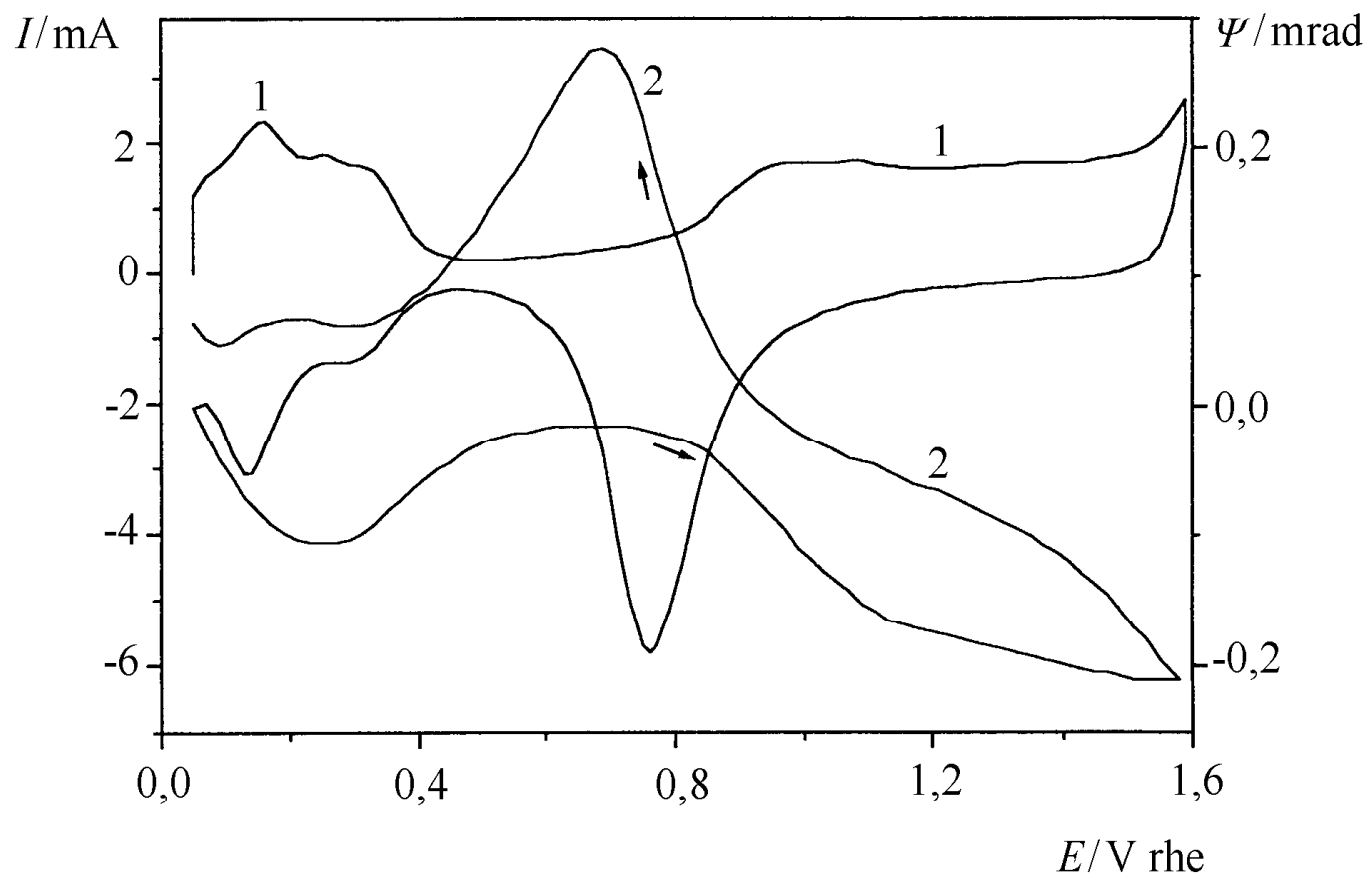
A $(\partial n / \partial c)$ előjele a gázokat (H_2 , O_2 , CO_2) kivéve, minden szóba jöhető anyagra (pl. H^+ , M^+) pozitív. Ha gáz keletkezik az elektródon, a koncentrációja nő a felület közelében, tehát $(\partial c / \partial z)$ is negatív, következésképpen Ψ pozitív, azaz a lézerfény elhajlik az elektródtól. Ha H^+ ion keletkezik, akkor a szorzat előjele negatív, a fény az elektródhoz hajlik, $\Psi = 0$.

5.5. Lézersugár elhajláson alapuló technika (PBD)



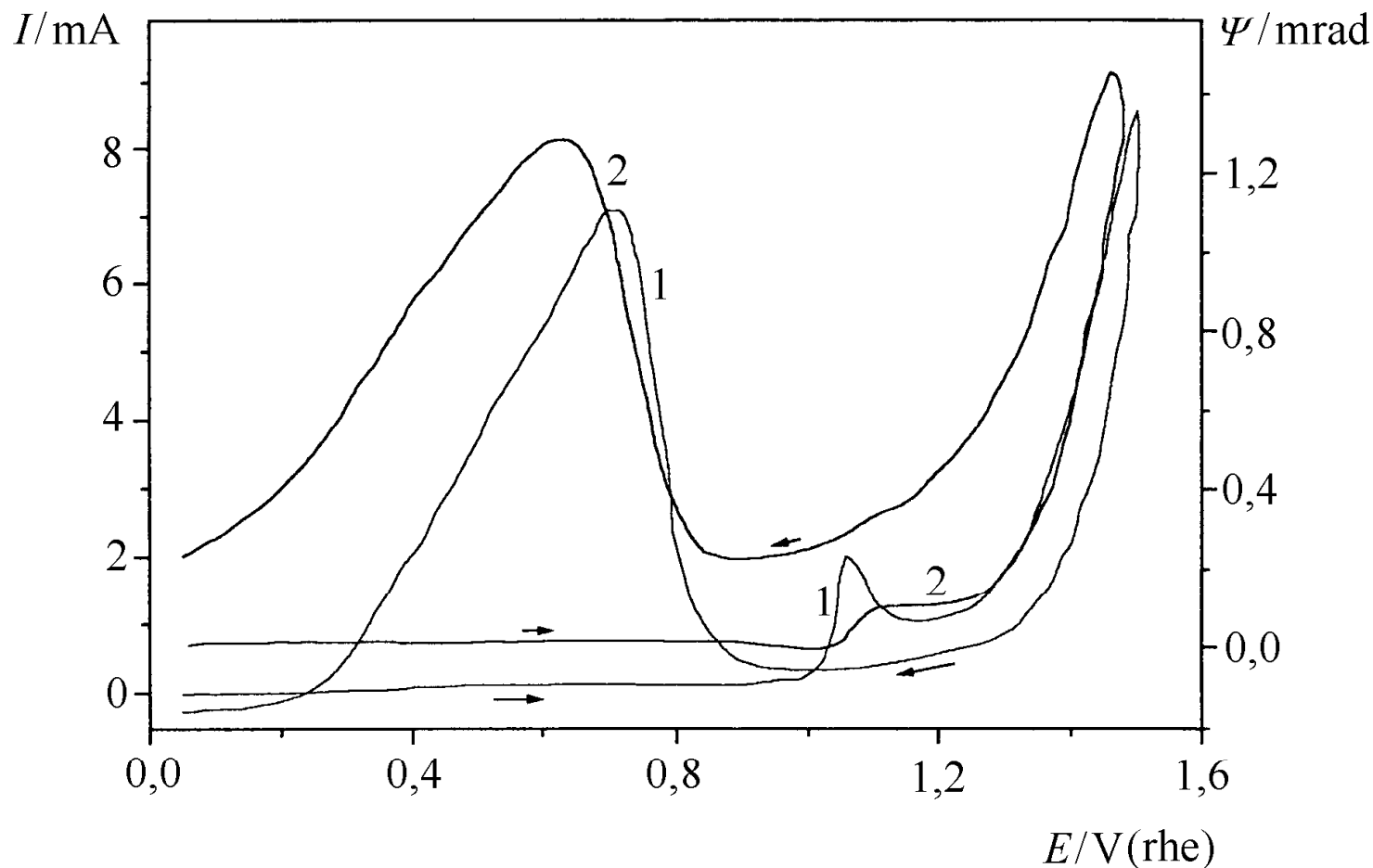
5.5.2. ábra: A lézersugár eltérülésének iránya különböző esetekben; az anyag, amelynek hozzáadása növeli a törésmutatót ($\partial n / \partial c > 0$) a) keletkezik ($\partial c / \partial z < 0$); illetve b) fogy ($\partial c / \partial z < 0$) az elektródreakció során (pl. H^+); a specieszre, amelyre vonatkozó ($\partial n / \partial c < 0$) c) termelődik, illetve d) fogy az elektródreakcióban (pl. CO_2).

5.5. Lézersugár elhajláson alapuló technika (PBD)



5.5.3. ábra: 1 mol dm⁻³ koncentrációjú HClO₄-oldatba merülő platinaelektrod ciklikus voltammogramja (1) és az egyidejűleg regisztrált PBD-jel változása (2) Polarizációsebesség: 100 mV s⁻¹.

5.5. Lézersugár elhajláson alapuló technika (PBD)



5.5.4. ábra: Ciklikus voltammogram (1) és az egyidejűleg kapott PBD-jel (2).
Elektród: Pt; elektrolit: $5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCOOH} + 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

5.5. Lézersugár elhajláson alapuló technika (PBD)

A koncentrációgradiens a anyagfluxustól (J) függ. A anyagfluxust az elektródon átfolyó áram és az elektrolit összetétele határozza meg. Egy szimmetrikus 1:1 elektrolit esetén, a diffúziót és a migrációt valamint azt figyelembe véve, hogy csak az egyik ion (i) lép át a határfelületen (reagál), a lézersugár eltérülési szöge adott helyen és időben a következő összefüggéssel adható meg:

$$\Psi(z, t) = - (h_i / FA) \hat{\lambda}(z, t) \times I(0, t) \quad (5.5.2)$$

ahol $\hat{\lambda}(z, t)$ egy transzfer függvény (az anyagtranszport karakterisztikus függvénye), amelyet az alábbi konvolúciós szorzat ad meg:

$$J(z, t) = \hat{\lambda}(z, t) \times J(0, t) \quad (5.5.3)$$

és h_i (rad cm² s mol⁻¹) egy illesztési paraméter, amely az ionok közös diffúziós együtthatójával (D), illetve mozgékonyágaival (u_A, u_K) fejezhetünk ki és irodalmi adatokból, valamint L ismeretében kiszámítható:

$$h_i = \frac{L}{n} \frac{dn}{dc} \frac{1}{D} \frac{u_A u_K}{u_A + u_K} \frac{1}{u_i} \quad (5.5.4)$$

5.5. Lézersugár elhajláson alapuló technika (PBD)

$\hat{\lambda}(z, t)$ félig határolt (szabad) diffúzióra a következő:

$$\hat{\lambda}(z, t) = \left[z / 2 (\pi D t)^{1/2} \right] \exp \left(- z^2 / 4 D t \right) \quad (5.5.5)$$

Minthogy

$$h_K u_K = h_A u_A \quad (5.5.6)$$

és híg oldatban az elektrolitok diffúziójára vonatkozó Nernst-egyenletből, valamint a Nernst-Einstein összefüggésből következően

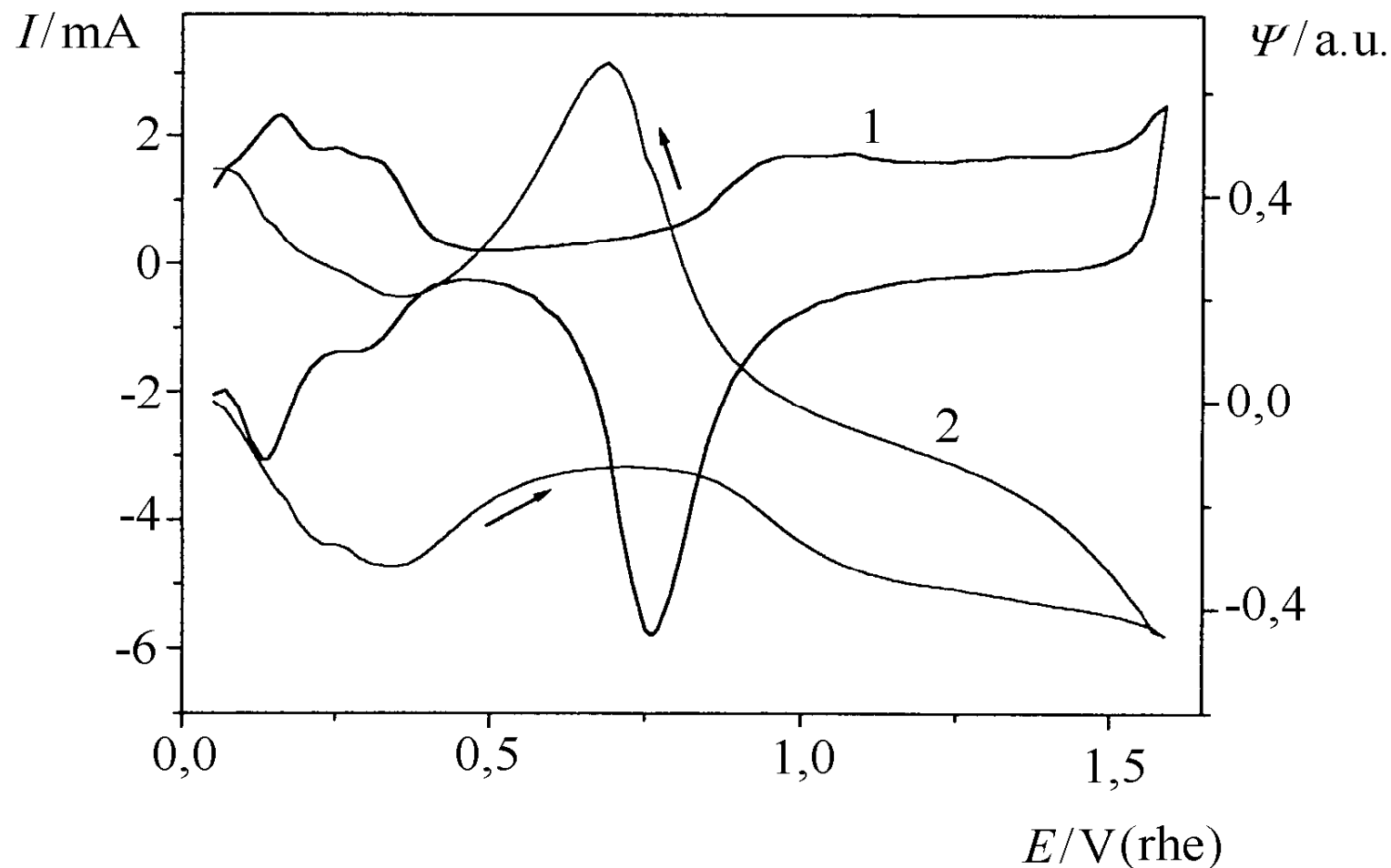
$$2 / D \cong 1 / D_K + 1 / D_A \quad (5.5.7)$$

$$h_i \sim (L / n) (dn / dc) (1 / 2 D_i) \quad (5.5.8)$$

A Faraday-törvénynek megfelelően

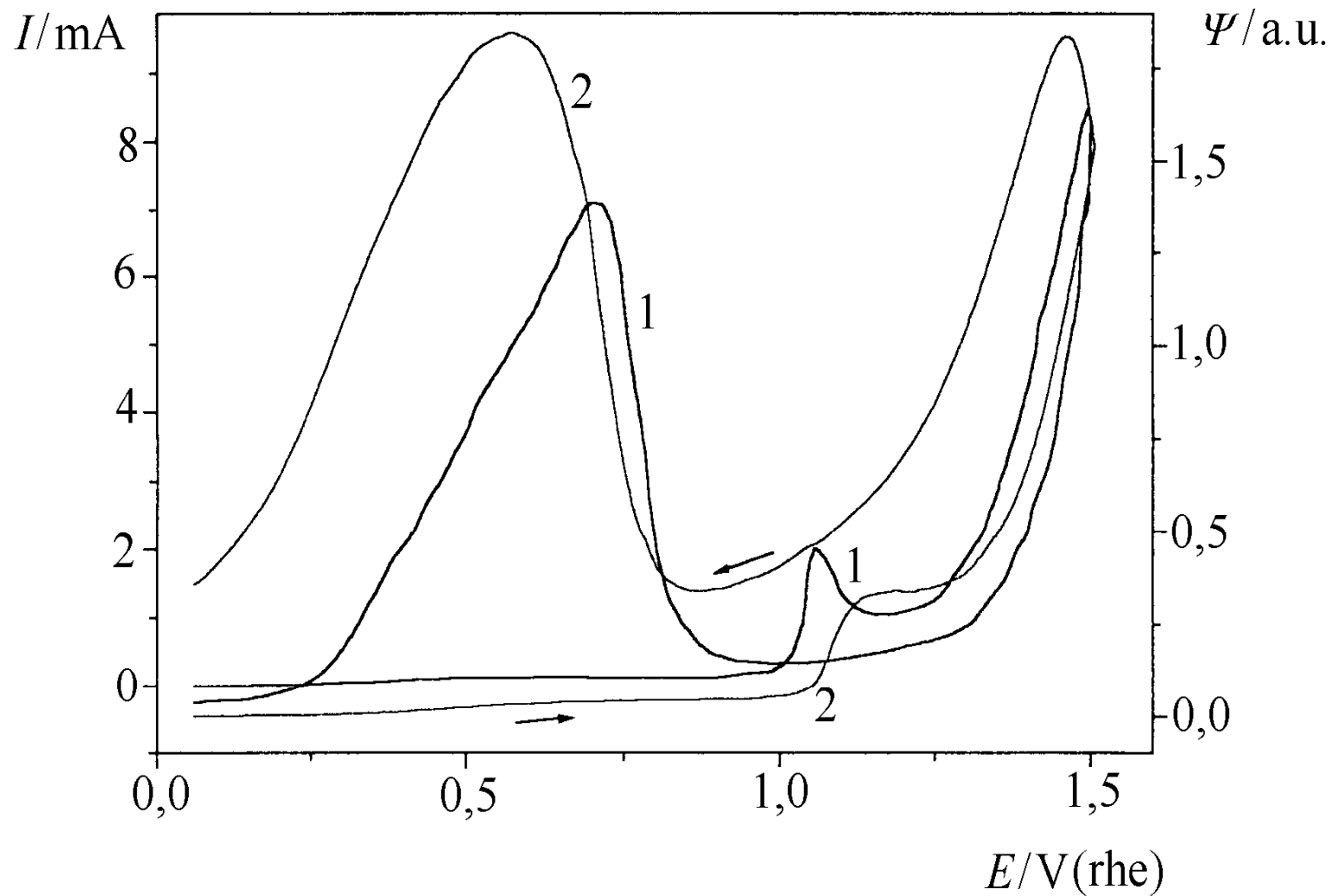
$$I(t) = F A \sum J_i(0, t) \quad (5.5.9)$$

5.5. Lézersugár elhajláson alapuló technika (PBD)



5.5.5. ábra: Az 5.5.3. ábrán látható görbe a leírt konvolúciós módszerrel való szimulációjának eredménye

5.5. Lézersugár elhajláson alapuló technika (PBD)



5.5.6. ábra: Az 5.5.4. ábrán bemutatott PBD - görbe szimulációja.