2016.09.09. Koagulálás kinetikájának gyakorlati végrehajtása

1. Az A jelű hígított diszperzió készítése:

0,1–0,2 cm³ tömény poliakrilát diszperziót 100 cm³-re hígítunk, a gyakorlatvezető utasításának megfelelően. A lombiknak tisztának kell lennie a hígítás előtt, de vizes lehet. A szükséges térfogatot egy tiszta, száraz, nagy kifolyási keresztmetszettel rendelkező pipettával mérjük ki, egyébként a pipetta vége könnyen eltömődik!

- 2. A zavarosságmérő fotométert és a vezérlő számítógépet bekapcsoljuk. (Ez utóbbi jelenleg 5–10 perc alatt töltődik be, és valószínűleg a bejelentkezés után be kell állítani a számítógép idejét.) A fotométer lámpájának legalább 20 percet melegednie kell. A melegedés után a BNC-csatlakozóval és banándugóval ellátott vezeték előbbi felét a fotométerhez csatlakoztatjuk (jobboldalt, hátul), majd a banándugós végeit az NIUSB-6008-as ADDA konverterhez csatlakoztatott banándugókkal kötjük össze (pirosat a pirossal, feketét a feketével). Végül a konverter USB csatlakozóját a számítógép egyik USB portjába dugjuk.
- 3. Ezután ellenőrizzük, hogy a számítógép látja-e a konvertert. Egyrészt, a konverter LED-jének zölden kell világítania/villognia. Másrészt, ha elindítjuk az "NI-DAQmx Base List Devices" programot, akkor az egy eszközt kell, hogy jelezzen, az egyik USB portra csatlakoztatva. Ha ez megvan, akkor a QUIT nyomógombbal kiléphetünk ebből a programból.
- 4. Elindítjuk az "NI-DAQmx Base Data Logger" programot. Beállítjuk, hogy a "Dev1/ai1" csatornán mérjük a jelet, a "Samples per Channel" érték 10, a "Sample Rate" érték 5,0 Hz (5 mért adat másod-percenként), míg a "Chart History" értéke 200–500 között legyen (gyorsabb reakcióknál kisebb érték). A program ablakának bal alsó részében látható, hogy a program melyik könyvtárban és milyen néven tárolja a mért adatokat, a mentések a mérés leállításakor automatikusan megtörténnek.
- 5. A gyakorlatvezető kijelöli, hogy melyik fémion oldatait kell koaguláltatószerként használni (jelenleg CaCl₂-t, LaCl₃-ot és/vagy NaCl-ot lehet használni, az elsőből 0,1 M és 1,0 M töménységű; a másodikból 0,001 M és 0,005 M koncentrációjú áll rendelkezésre, míg a NaCl oldat 2,0 M-os). A továbbiakban a hígabb oldatot **B**-vel, a töményebbet **C**-vel jelöljük.
- 6. Egy 25 cm³-es főzőpohárba kitöltünk max. 8 cm³-t a megfelelő fémion hígabb koncentrációjú oldatából, valamint egy másik, 25–100 cm³-es főzőpohárba desztillált vizet töltünk max. az egyharmadáig. A fémion oldatát a méréssorozat alatt valószínűleg egyszer ki kell cserélni a töményebbre, az előírt mérésektől függően.

Egy mérés menete (7–10 pontok):

- 7. A küvettát megtisztítjuk, a vizet kirázzuk belőle, de a maradék (max. néhány század ml) víz a mérésben nem zavar. A küvettába 2,50 cm³ A-diszperziót pipettázunk, majd a küvettát a fényútba tesszük. A küvetta egyik oldala teljes területével érintkezzen a küvettatartó oldalfalával, így a küvetta helyzete reprodukálható lesz.
- 8. A fényút lezárásával, 100-szoros erősítés mellett beállítjuk a 0,0-ás transzmittanciát a fotométeren, majd nyitott fényútnál 50,0 %-os transzmittanciát állítunk be a Coarse és Fine gombok segítségével. Ha ez 100-szoros erősítés mellett nem lehetséges, akkor a diszperzió túl tömény, hígítsuk tovább azt a gyakorlatvezető utasítása szerint még az első éles mérés előtt.
- Az 5 cm³-es fecskendő (jelenleg zöld dugattyúval) teljes belső falát nagyon alaposan, legalább 5–6-szor 1–2 cm³ desztillált vízzel kimossuk. Ebbe visszaméréssel felszívjuk a szükséges fémion oldat megfelelő térfogatát a következő módon:
 - a) A fémion oldatát tartalmazó főzőpoharat táramérlegre tesszük és tárázzuk (0,00 g-ra állítjuk, REZERO-zuk).
 - b) A fecskendőbe felszívjuk a kívánt mennyiségű oldatot (ld. a táblázatot alább). A fémion oldatának sűrűségét tekinthetjük 1,00 g/cm³-nek. A tényleges mennyiséget a jegyzőkönyvbe rögzíteni kell, ez a névleges mennyiségtől eltérhet 0,01–0,03 cm³-rel.
 - c) A desztillált vizet tartalmazó főzőpoharat a táramérlegen kitárázzuk, és a fecskendőbe annyi vizet szívunk fel, hogy a már benne levő fémion oldat és a víz együttes mennyisége 1,00 cm³ le-

gyen (itt is feltételezhetjük, hogy a víz sűrűsége 1,00 g/cm³, valamint az összekevert térfogatok additívak). A tényleges mennyiséget a jegyzőkönyvbe rögzíteni kell, ez a névleges mennyiségtől eltérhet 0,01–0,04 cm³-rel.

10. A fecskendőt beleszúrjuk a fotométer mintatartó részébe úgy, hogy az a küvetta aljáig érjen. Elindítjuk a mérőprogramot a nyilat ábrázoló gomb lenyomásával. A küvettában lévő folyadékot felszívjuk a fecskendőbe (kb. 1 cm³ levegő átbuborékoltatása is jó, hogy a fémion oldata a diszperzióval a fecskendőben keveredjen), majd a fecskendő tartalmát visszanyomjuk a küvettába és kihúzzuk a fecskendőt. Követjük a folyamatot addig, amíg a regisztrált görbe kezdeti meredeksége kb. 2–2,5 nagyságrenddel nem csökken, (de maximum 10 percig a Ca(II) és a Na(I) esetén, vagy 20 percig a La(III) esetén). Minél gyorsabban tudjuk az indítást, a homogenizálást és a kijelzés beállítását elvégezni, annál jobban értékelhető görbét kapunk!

11.	A 7–10 p	oontok	kban leírtaka	t 9–12-sz	zer ismételj [.]	ük különb	öző térf	fogatú és konc	entrációjú fémio	noldat
	részletek	kel. A	mérendő ös	szetétele	eket a gyako	orlatvezető	határoz	zza meg az alá	bbi táblázat alap	ján.
	fámion	V 7(A	diagnorgió)/	$m^3 V/P$	$aldat)/cm^{3}$	$V(\mathbf{C})$ ald a	$t)/cm^3$	$V(m/z)/cm^3$	Márások azám	

fémion	V(A-diszperzió)/cm ³	V(B -oldat)/cm ³	V(C-oldat)/cm ³	V(víz)/cm ³	Mérések száma
Ca(II)	2,50	0,30–1,00		1,00–V(B -oldat)	6–8
	2,50		0,12–1,00	1,00–V(C-oldat)	3–4
La(III)	2,50	0,40–1,00		1,00–V(B -oldat)	6–8
	2,50		0,25–1,00	1,00–V(C-oldat)	3–4
Na(I)	2,50		1,00	0,00	1

Értékelés (a sebességi állandók meghatározás része):

1. A legegyszerűbb a kezdeti sebességek módszerének alkalmazása lenne, de – amint azt a mért görbék is mutatják – az első 10–30 másodpercben még nem homogén a reakcióelegy, így a kezdeti szakaszban mért adatok nem értékelhetők. Sokkal pontosabban dolgozunk, ha a teljes mért görbét használjuk fel a nemlineáris paraméterbecsléshez, vagyis a görbék "hajlását" használjuk fel a sebességi állandók meghatározására. Erre akár az EXCEL Solver kiegészítője, akár egyéb programok a hallgatói számítógépeken (Origin, Matematica, QtiPlot, SciDavis, Scilab, Octave, Maxima) alkalmasak. A sebességi állandók meghatározását bármelyik programmal el lehet végezni (a megfelelő fájlokat a gyakorlatvezető kérésére a jegyzőkönyvhöz csatolva). Ez a leírás a QtiPlot használatán keresztül mutatja meg a számítások menetét, de a használt programnak megfelelő változtatásokkal minden esetben használható.¹

A QtiPlot elérhető minden hallgatói gépen és otthoni gépen is legálisan használható. A legtöbb Linux disztribúció alatt a csomagkezelővel lehet telepíteni, Windows-ra pedig a

http://www.staff.science.uu.nl/~zeven101/files/qtiplot-0.9.8.9-build-1.7z letölthető fájl kicsomagolásával.² A gyakorlaton főként a "Fit Wizard" menüpontot fogjuk használni, ennek részletes leírása a

http://www.qtiplot.com/doc/qtiplot-manual-en.pdf

címen elérhető dokumentációban van (meg természetesen az alábbiakban).

2. A koagulálás kinetikája sorozatos másodrendű reakciókkal írható le. Az ezt megadó differenciálegyenlet-rendszer megoldásai azonban olyan bonyolult koncentráció – idő kifejezésekhez vezetnek, amelyek megadásához egy oldal sem elegendő. A tapasztalat azt mutatja, hogy a kapott kísérleti görbéket két konszekutív elsőrendű reakció modellje is képes leírni a kísérleti hibákon belül, és ebben az első reakció sebességi állandója függ az ionkoncentrációtól, a második független: $P_0 \stackrel{k_1(c)}{\rightarrow} P_1 \stackrel{k_2}{\rightarrow} P_2$. Min-

Természetesen az itt leírt módszer csak egy a számtalan lehetőség közül. Más módon, akár sokkal hatékonyabban is ki lehet 1 számolni a sebességi állandókat, attól függően, hogy a hallgató mennyire ért a használt programhoz és mennyire otthonos a nemlineáris paraméterbecslésben.

² Ha a program nem indul el a kicsomagolás után, az majdnem mindig azért van, mert a Python 2.7-es verziójának 32-bites változata nincs a gépen megfelelően installálva. Egyetlen fájlt, a python27.dll nevűt kell a QtiPlot könyvtárába (ahol a qtiplot.exe van). Ha máshol nem, ezt a fájlt ki lehet bontani a QtiPlot program egyik régebbi változata, a https://intranet.cells.es/Members/cpascual/files/public/qtiplotforwindows/qtiplot_0.9.8.3-3-Unofficial-win.zip fájl

alapkönyvtárából.

den mért görbére meghatározva $k_1(c)$ értékét, az illesztett sebességi együtthatókat a fémion koncentrációjának (*c*) függvényében ábrázolva egy törésponttal rendelkező görbét kapunk, ahol a töréspontnak megfelelő koncentrációérték a kritikus koagulálási koncentráció (c.c.c.).

3. A fenti modell differenciálegyenlet-rendszerének integrálásával megkaphatók a P_0 , P_1 és P_2 részecskék koncentráció – idő görbéi. Ezeket, valamint a konverter által mért feszültség és a fényintenzitás közötti összefüggéseket együttesen figyelembe véve az

$$E(t) = \frac{a_0 \cdot k_1 \cdot (e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k_1 \cdot t}) - a_1 \cdot (k_2 - k_1 + k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t})}{k_1 - k_2} + a_2$$
(1)

összefüggést kapjuk a mért adatok és az idő között, ahol k_1 és k_2 a két reakciólépés sebességi állandója adott *c* értéknél; míg a_0 , a_1 és a_2 empirikusnak tekinthető paraméterek, amelyeket a használt készülék tulajdonságai, a polimer kezdeti koncentrációja, valamint a moláris fényintenzitás értékek határoznak meg. Ezen öt paraméter együttes illesztésével minden egyes görbére meghatározhatók a kinetikai állandók.

- 4. Egy adott görbe illesztése az alábbi módon történhet:³
 - A) A görbe adatait importáljuk egy üres munkafüzetbe (EXCEL, Calc, stb.). Bár a fájl kiterjesztése XLS, valójában ez egy egyszerű szövegfájl, amelynek a 23. sorától vannak a mért adatok. Emiatt nem megnyitjuk a fájlt, hanem a "Külső adatok átvétele" opciót használjuk, beállítva a tizedesjelet vesszőre, az ezreselválasztót pedig szóközre. Ha az importálás elsőre nem sikerülne (ami nem lehetetlen), akkor addig próbálkozzunk, amíg a munkafüzet első két oszlopában meg nem kapjuk a mért számadatokat.
 - B) A görbe elején töröljük ki azokat az adatokat, amelyeket a készülék még a homogenitás elérése előtt, az összelövés ideje alatt mért. Ehhez érdemes ábrát készíteni, ennek az elejét (általában <50 s) kinagyítani, és kitörölni azokat a pontokat, amelyek menetén, recésségén, stb. látszik, hogy még nem homogén a reakcióelegy. A nem értékelhető pontok törlését mindenképpen érdemes még az illesztések előtt végrehajtani, mert az ábrákon ezek a pontok zavarják a görbe alakjának értelmezését.
 - C) Másoljuk a maradék adatokat a vágólapra. Mivel sok adatról lehet szó, talán a leggyorsabb eljárás az, hogy ráállunk a második oszlop utolsó cellájára, majd alkalmazzuk a Shift-Ctrl-Home és a Ctrl-C billentyű kombinációkat.
 - D) Elindítjuk a QtiPlot programot. Ebben kezdetben csak egy üres táblázatablak van definiálva, ráállunk ennek bal felső cellájára, majd a Ctrl-V billentyűkombinációval idemásoljuk az adatokat.
 - E) A QtiPlot táblázatában kijelöljük a két oszlopot, majd az "Analysis/Fit Wizard..." menüpontot választva elkezdjük illesztést (nemlineáris paraméterbecslést). Két új ablak jelenik meg (ezek függetlenül mozgathatók), az egyikben a mért görbe van,⁴ míg a másikban az illesztendő összefüggést kell megadni. Ez utóbbi ablak alsó részébe kell az (1) egyenlet jobb oldalának megfelelő kifejezést beírni. A könnyebbség kedvéért az alábbi sorból ezt a kifejezést be lehet másolni:

(a0*k1*(exp(-k2*x)-exp(-k1*x))-a1*(k2-k1+k1*exp(-k2*x)-k2*exp(-k1*x)))/(k1-k2)+a2

A kifejezés megadása után az ablak alsó részén lévő, jobbra mutató nyíllal lehet a következő, legfontosabb részbe lépni.

- F) Ebben a részben kezdeti értékeket kell megadni az illesztendő paramétereknek. A nemlineáris paraméterbecslő eljárások *mindig* igényelnek az illesztendő paraméterekhez egy kiinduló értéket. Ha ez(ek) nagyságrendekkel eltérnek a meghatározandó valós számértékektől, akkor a számítási eljárás bizonytalanná válhat, eltévedhet; ezért kémiai (vagy egyéb szakmai) megfontolások alapján minél jobb kezdőértékeket érdemes megadni. Az aktuális feladatban a következőképpen becsülhetünk:
 - a) Az illesztendő görbét megnézve, az durván két, egymás utáni exponenciális görbére bontha-

³ Első görbének érdemes azt választani, ami a töményebb C-oldattal készült a legkevesebb térfogatot használva.

⁴ A láthatóság kedvéért sok pont esetén érdemes csak vékony vonalra váltani és megváltoztatni a görbe színét. Ez nem lényeges az illesztés végeredménye szempontjából, de rengeteget segít a görbék láthatóságában.

tó, így a két felezési idő ránézésre is jól becsülhető. Ezekből az elsőrendűség figyelembevételével a $k = \ln 2/t_{1/2}$ képlettel számolhatunk megfelelő kezdeti értékeket. Ezek megadása után már érdemes a számolt görbét is megrajzolni, ezt a "Preview" jelölő engedélyezésével lehet megtenni az ablak bal alsó sarkában.

- b) Az (1) egyenlet alapján $E(0)=a_2$ és $E(\infty)=a_1+a_2$, vagyis a mért görbe kezdetéből és végéből megadhatjuk a_1 és a_2 nagyságrendi becslését.
- c) Az a_0 -ra már nem tudunk ilyen könnyen becslést tenni, de szerencsére ebben segít a QtiPlot (és sok más program is). Ha a "QtiPlot – Fit Wizard" ablakban kicsit változtatjuk a_0 értékét, akkor a rajzolt számolt görbe automatikusan változik, így néhány érték kipróbálásával közel tudjuk vinni a számolt görbét a mérthez.

Ha már egy görbe illesztésével készen vagyunk, akkor egy másik jó megoldás a paraméterek kezdeti értékeinek megválasztására, hogy az előző illesztés végeredményeit adjuk meg kezdeti értékként egy szomszédos görbe esetén.

- G) Ha készen állunk az illesztésre, akkor tiltsuk le a "Preview" módot és a "Fit" gomb megnyomásával indítsuk el az illesztést. A számolás nehézségeire utaló üzeneteket (pl. Found non-removable singularity) nyugodtan figyelmen kívül hagyhatjuk. A számolás végeztével az illesztett görbének gyakorlatilag át kell fednie a mérttel, és a "QtiPlot Fit Wizard" ablakban a paraméterek értékei, valamint azok szórása jelenik meg. A számolás eredményeit írjuk be a 6. pontban megadott táblázat egy sorába.
- 5. A 4. pontban részletezett számolásokat az összes mért görbére végre kell hajtani, kivéve a Na(I)-nal mért görbét. Ezt a mérést azért hajtjuk végre, hogy lássuk a töltésszám jelentős hatását a koaguláció sebességére.

Érdemes először a leggyorsabb (le/fel)futású görbéket értékelni, majd az egyre lassabbakat. A lassú görbéknél már valószínűleg nem lesz elég kísérleti információ a k_2 meghatározására (túl gyors a második lépés az elsőhöz képest). Ha erre a sebességi állandóra túl nagy szórásértéket számol a program, akkor rögzítsük le az értékét a gyors görbékből számolt k_2 -értékek átlagára, és így hajtsuk végre az illesztést. Az alábbi táblázatban ilyenkor k_2 értékét szórás nélkül adjuk meg.

6. A mérési adatokat és az illesztések eredményeit a következő táblázatban foglaljuk össze:

fém-	V(A)	V(B)	V(C)	V(víz)	$\mathcal{C}_{ ext{fémion}}$	$(k_1 \pm \sigma_{k_1})$	$(k_2 \pm \sigma_{k_2})$	$(a_0 \pm \sigma_{a_0})$	$(a_1 \pm \sigma_{a_1})$	$(a_2 \pm \sigma_{a_2})$
ion	/cm ³	/cm ³	/cm ³	/cm ³	/M	$/s^{-1}$	$/s^{-1}$	/V	/V	/V

A táblázatban a mérési adatokra továbbra is igaz, hogy a tömegre bemért oldatok mennyiségének számértékét az egységnyi sűrűség miatt térfogatként is használhatjuk.

- 7. Készítsük el a $k_1 c_{\text{fémion}}$ ábrát, majd két egyenes metszéspontjaként határozzuk meg a kritikus koagulációs koncentráció értékét!
- 8. Az értékelés további része az eredeti leírás és a gyakorlatvezető utasításai alapján történik.