

**Radioaktív kontamináció vizsgálata sima és
magnövelt felületű nemesfém elektródokon**

DOI: 10.18136/PE.2014.537

Doktori (PhD) értekezés

Pannon Egyetem

Kémia és Környezettudományi Doktori Iskola

Készítette:

Berkesi Kata

okleveles környezetmérnök

Témavezetők:

Dr. Varga Kálmán (†)

egyetemi tanár

Dr. Németh Zoltán

egyetemi docens

Külső konzulens:

Dr. Péter László

tudományos tanácsadó (MTA Wigner FK SZFI)

Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézet

Veszprém

2014.

RADIOAKTÍV KONTAMINÁCIÓ VIZSGÁLATA SIMA ÉS MEGNÖVELT FELÜLETŰ NEMESFÉM ELEKTRÓDOKON

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta: Berkesi Kata

Készült a Pannon Egyetem Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében

Témavezetők: Dr. Varga Kálmán (†)

Dr. Németh Zoltán

Elfogadásra javaslom (igen/nem)

.....
(aláírás)

Külső konzulens: Dr. Péter László

Elfogadásra javaslom (igen/nem)

.....
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el.

Veszprém,

.....
A Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen/nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen/nem

.....
(aláírás)

***Bíráló neve: igen/nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján % -ot ért el.

Veszprém,

.....
A Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése

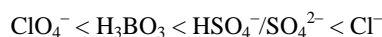
.....
Az EDT elnöke

KIVONAT
Radioaktív kontamináció vizsgálata sima és megnövelt felületű nemesfém
elektródokon

Berkesi Kata

A szerző összehasonlító vizsgálatokat végez *in-situ* elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változatának alkalmazásával ^{35}S -tel jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok és ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- ionok specifikus adszorpciójának tanulmányozására kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$) és megnövelt érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) nemesfém felületeken.

A Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében meghonosított *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változata ciklikus voltametriás eljárással kiegészítve kiválóan alkalmazható fém / folyadék határfelületeken bekövetkező anion adszorpció tanulmányozására. A módszer eredeti változatának alkalmazásával a szerző vizsgálja $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok és Cl^- ionok szorpcióis folyamatait polikristályos platina és arany felületeken. A szerző az eddig ismert relatív adszorpcióis sorrendet a vizsgált sima felületeken új, korábban nem tanulmányozott molekulával (H_3BO_3) egészíti ki. A vizsgált anionok relatív adszorpcióis sorrendje a polikristályos platina felületen a következő:



A szerző igazolja, hogy a vékonyrés technika eredeti változata korlátosan alkalmas kis érdességi tényezőjű nemesfém felületeken végbemenő kis fajlagos aktivitású jelzett specieszek (pl. ^{36}Cl) adszorpcióis viselkedésének megismerésére. A módszer eredeti változatának felületi többletkoncentráció számítására használt összefüggése továbbfejlesztésre került porózus felületekre [Horváth *et al.*, *Electrochim. Acta* 109 (2013) 468.]. A szerző a porózus felületekre első ízben kiterjesztett *végtelen vékony* rétegben használható összefüggések validálásához alkalmas platinázott platina rétegeket hoz létre elektrokémiai úton. A megnövelt felületen a szerző vizsgálja a ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- ionok és ^{35}S -tel jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok megkötődésének kinetikáját és mobilizálhatóságát. Az eredmények alapján igazolja a porózus felületek *végtelen vékony* tartományára kiterjesztett összefüggések érvényességét. A vizsgált anionok adszorpcióis-deszorpcióis viselkedésének eredményei alapján a szerző összehasonlító megállapításokat tesz sima és megnövelt felületű elektródokon.

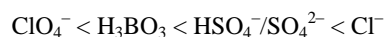
ABSTRACT

Investigation of radioactive contamination on smooth and increased surfaces of noble metal electrodes

Kata Berkesi

Comparative studies of the specific adsorption of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ions (labelled with ^{35}S) and Cl^- ions (labelled with ^{36}Cl) on noble metal electrodes having small ($\gamma < 2$) and increased ($\gamma > 10$) surfaces were carried out using the in-situ radiotracer thin gap method.

The relative adsorption strength of the examined anions has been completed by a new, earlier not investigated molecule (H_3BO_3). The sequence of the relative adsorption strength of the examined anions on polycrystalline platinum electrode surface changed as follows:



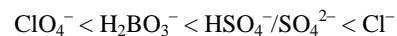
The theory of the original version of the thin gap method was improved to extend the method for the investigation of the adsorption processes of radioactive species having small specific activity (i.e. ^{36}Cl) on porous noble metal electrodes having high real surface area [Horváth *et al.*, *Electrochim. Acta* 109 (2013) 468]. The applicability of the new equation has been proved by examining the adsorption processes of the labelled anions on platinized platinum ($\gamma > 10$). Based on the adsorption results investigated by the help of the in-situ thin gap method comparative statements were made.

AUSZUG
**Untersuchung von radioaktiver Verunreinigung auf glatten und
vergrößerten Oberflächen von Edelmetallelektroden**

Kata Berkesi

Eine Vergleichsstudie der spezifischen Adsorption von $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ Ionen (gekennzeichnet als ^{35}S) und Cl^- Ionen (gekennzeichnet als ^{36}Cl) auf Edelmetallelektroden mit kleinen ($\gamma < 2$) und vergrößerten ($\gamma > 10$) Oberflächen wurde mit der in-situ „thin gap“ spurenanalytischen Methode durchgeführt.

Die relative Adsorptionsstärke der untersuchten Anionen wurde ergänzt mit einem bisher nicht untersuchten Ion (H_2BO_3^-). Die Abfolge der relativen Adsorptionsstärke der untersuchten Anionen auf polykristallinen Platinelektrodenoberflächen verändert sich wie folgt:



Die ursprüngliche „thin gap“ spurenanalytische Methode wurde theoretisch weiterentwickelt um die Adsorption von radioaktiven Spezies mit kleiner spezifischer Aktivität auf porösen Edelmetallelektroden mit großen realen Oberflächen [Horváth *et al.*, *Electrochim. Acta* 109 (2013) 468] zu beschreiben. Aufgrund der Erkenntnisse, die mit Hilfe der „thin gap“ spurenanalytischen Methode gewonnen wurden, konnten vergleichende Aussagen über die Adsorption gemacht werden.

Tartalomjegyzék

Az értekezésben használt jelölések jegyzéke	8
1 Bevezetés	10
2 Irodalmi áttekintés	13
2.1 A radioizotópos nyomjelzéstechika fejlődése	13
2.2 Szilárd/folyadék határfelületek vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel	14
2.2.1 Az <i>ex-situ</i> nyomjelzéses módszerek és alkalmazási területeik	15
2.2.1.1 Az elektród módszer	16
2.2.1.2 Az oldat módszer	17
2.2.2 <i>In-situ</i> radioizotópos nyomjelzéses módszerek és alkalmazási területeik	18
2.2.2.1 A vékonyréteg-elv	18
2.2.2.2 A vékonyréteg-módszer	19
2.2.2.3 A fólia-módszer	20
2.2.2.4 Az elektródsüllyesztéses módszer	22
2.2.2.5 Az elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változata	24
2.2.2.6 A vékonyrés-módszer mérés technikai alapelvei tiszta β -sugárzó izotópra ...	26
2.3 Anion adszorpció vizsgálata fém felületeken	29
2.3.1 A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és Cl^- ionok adszorpciója kis érdességi tényezőjű nemesfém elektródokon	30
2.3.2 A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és Cl^- ionok adszorpciója megnövelt érdességi tényezőjű nemesfém elektródokon	34
3 Célkitűzések	37
4 Elméleti áttekintés	38
4.1 A vékonyrés-módszer alkalmazhatóságának korlátai	38
4.2 Felületi többletkoncentráció meghatározása nagy érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) felületek esetében	39
4.2.1 Porózus felületű Pt réteg leválasztásának optimalizálása kloridion adszorpció mérésére vizes oldatból ^{36}Cl alkalmazásával	43
4.2.2 A felületi többletkoncentráció becslése <i>végtelen vékony</i> réteg esetében	47
5 Kísérleti körülmények	50
5.1 Porózus platina rétegek leválasztása $\gamma < 2$ Pt(poli) felületre	50
5.2 Radioelektrokémiai mérések	52
5.2.1 Anyagok és vegyszerek	52
5.2.2 A mérőrendszer áttekintése	53
5.2.3 Az alkalmazott cella és elektródok	53
5.2.4 Az elektrokémiai műszerek és mérések	55
5.2.5 Nukleáris mérőrendszer	56
5.2.6 Mérés leírása a β -sugárzást emittáló radionuklidok detektálására	57
6 Kísérleti eredmények és értékelésük	61
6.1 Anionok adszorpciójának vizsgálata $\gamma < 2$ Pt(poli) elektródon	61
6.1.1 A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok adszorpciója	61
6.1.2 A Cl^- ionok adszorpciója	66
6.1.3 Következtetések	67
6.2 Anionok adszorpciójának tanulmányozása $\gamma < 2$ Au(poli) elektródon	68
6.2.1 A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok adszorpciója	68
6.2.2 A Cl^- ionok adszorpciója	70
6.2.3 Következtetések	73

6.3	Anionok adszorpciójának tanulmányozása platinázott platina elektródon	73
6.3.1	A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok adszorpciója	74
6.3.2	A Cl^- ionok adszorpciója	78
6.3.3	Következtetések	86
6.4	A vizsgált anionok adszorpciójának összehasonlítása kis és nagy érdességi tényezőjű nemesfém felületeken	88
7	Összefoglalás	92
8	Irodalomjegyzék	96
9	A doktori (PhD) értekezés tézisei	101
9.1	Anionok adszorpciója kis érdességi tényezőjű nemesfém elektródokon	101
9.2	Anionok adszorpciója megnövelt érdességi tényezőjű platina elektródokon	102
9.3	A vizsgált anionok adszorpciójának összehasonlítása sima és megnövelt felületű nemesfém elektródokon	103
10	Doctoral (PhD) theses	105
10.1	Anion adsorption on smooth noble metal electrodes having small roughness factor	105
10.2	Anion adsorption on platinized platinum electrodes having increased roughness factor	106
10.3	Comparative studies of anion adsorption on noble metal electrodes having small and increased roughness factors	107
11	A tézisek alapját képező tudományos munkák	109
12	Köszönetnyilvánítás	111

Az értekezésben használt jelölések jegyzéke

Rövidítések, betűszók:

EDX	energiadiszerzív röntgenanalizátor (energy dispersive X-ray analyzer)
EQCM	elektrokémiai kvarckristály mikromérleg (electrochemical quartz crystal microbalance)
FTIR	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (Fourier transform infrared spectroscopy)
IR	infravörös spektroszkópia (infrared spectroscopy)
RHE	referencia hidrogén elektród (reference hydrogen electrode)
SNIFTIRS	normalizált határfelületi Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (normalized interfacial Fourier transform spectroscopy)
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope)
SCE	telített kalomel elektród (saturated calomel electrode)

Mennyiségek latin betűs jelölései: nagybetűk

A	geometriai felület
D	diffúziós együttható
E	elektródpotenciál
$E_{\beta max}$	a béta-sugárzó izotóp által emittált elektron maximális energiája
I	jelintenzitás (beütésszám/idő) vagy áramerősség
I_0	a jelzett speciesz fajlagos aktivitása
I_{ads}	elektród felületén adszorbeálódott specieszek által emittált sugárzás intenzitása
I_{disp}	a porózus felületi réteg tartományban jelenlévő oldatból eredő intenzitás
I_{down}	elektród lesüllyesztett pozíciójában mért intenzitás
I_{gap}	a munkaelektrod és a detektor közti résben maradt oldatból származó intenzitás
I_{hatter}	a cella környezetében lévő háttérsugárzás intenzitása
I_{ads}^{sat}	az adszorpció telítési intenzitásának mértéke
I_{sol}	a végtelen vastag oldatrétegből származó intenzitás
I_{up}	az elektród felhúzott állapotában mért intenzitás
$T_{1/2}$	felezési idő
U	nagyfeszültség
V_P	pórustérfogat

Mennyiségek latin betűs jelölései: kisbetűk

a_s	a strukturált porózus réteg fajlagos felülete
c	a jelzett speciesz kémiai koncentrációja az oldatfázisban
c'	a pórusokban lévő maximális Cl^- ion koncentráció
d	oldat vastagság
f_b	a felület telítési visszaszórási tényezője
j	áramsűrűség
k	a strukturált porózus réteg vastagsága
l	oldatréteg elméleti vastagsága, amely tartalmazza egy adott felületi borítottság eléréséhez szükséges ionokat
q	a detektor geometriai felülete
t	idő
x	a detektor és a munkaelektrod között maradt jelzett oldatréteg vastagsága
v	sebesség (polarizációsebesség vagy áramlási sebesség)

Mennyiségek görög betűs jelölései: nagybetűk

Γ	felületi többletkoncentráció
Γ_{lim}	a legkisebb kimutatható felületi többletkoncentráció
Γ_{sat}	monoréteges borítottság kialakulásához szükséges felületi többletkoncentráció
Θ	felületi borítottság

Mennyiségek görög betűs jelölései: kisbetűk

α	a nukleáris detektálás geometriájára és hatásfokra jellemző arányossági tényező
γ	az elektródfelület érdességi tényezője
ε	porozitás
μ_o	a híg vizes oldat tömegabszorpciós együtthatója
$\bar{\mu}$	a strukturált porózus réteg átlagos tömegabszorpciós együtthatója
μ_m	a pórusfalat alkotó fém tömegabszorpciós együtthatója
μ'_o	a visszaszórt β -sugárzás tömegabszorpciós együtthatója a híg vizes oldatban
ρ_o	oldat sűrűsége
$\bar{\rho}$	a strukturált porózus tartomány átlagos sűrűsége
ρ_m	a pórusfalat alkotó fém sűrűsége

1 Bevezetés

A VVER 440/213 típusú atomerőművek élettartamának meghosszabbítása, valamint teljesítményük növelése szempontjából az egyik meghatározó korlátot a primer hűtőkör kontaminációs és korróziós állapota jelenti. A paksi atomerőműben a 2003. évben bekövetkezett üzemzavart követően alapvető igényként fogalmazódott meg az urán-akkumuláció folyamatának megismerése különböző szerkezeti anyagok felületén. Nehézséget jelenthet továbbá a primer és szekunderköri munkaközegben jelen levő agresszív ionok (pl. Cl^- , SO_4^{2-}) potenciális korróziós hatása is.

A Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében (PE RRI) korábban meghonosított és továbbfejlesztett kombinált radioizotópos nyomjelzéses és elektrokémiai ún. elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változatának alkalmazása egyedülálló lehetőséget kínál a fentiekben említett jelenségek kinetikájának és mechanizmusának megismerésére. A módszer eredeti változatát azonban polírozott kompakt fémfelületek tanulmányozására dolgozták ki. Ez a tény nagymértékben korlátozza alkalmazhatóságát mind a vizsgálható jelzett specieszek, mind az ipari jelentőségű fémes szerkezeti anyagok vonatkozásában. Például az eddig rendelkezésre álló eljárás korlátozottan alkalmas kis fajlagos aktivitású jelzett specieszek (^{36}Cl -tal jelzett Cl^- ionok) szorpciós folyamatainak nyomon követésére, illetve a felületi többletkoncentráció (Γ) kvantitatív meghatározására sima, kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$) kompakt fémfelületeken (sima platinán nem alkalmazható, sima aranyon jól alkalmazható). Az *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses eljárás érzékenysége növelhető (azaz a kimutathatósági határ csökkenthető), és a vizsgálható rendszerek köre bővíthető, amennyiben a korábban kidolgozott mérés-technikai alapelveket továbbfejlesztjük porózus, nagy érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) kompakt fém-elektrodok vizsgálatára. A vázolt módszertani fejlesztés révén olyan – korábban *in-situ* nyomjelzés-technikai eljárásokkal nem kimutatható – folyamatokról nyerhetünk információt, mint az urán specieszek, vagy egyes agresszív ionok (pl. Cl^- ionok) feldúsulása a paksi atomerőmű primer hűtőkörében alkalmazott korrózióálló acélfelületeken.

Ezen előzmények ismeretében a 2010. évben a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológia Intézetében „Többcélú radioizotópos nyomjelzéses módszerek fejlesztése és alkalmazása kontaminációs és korróziós folyamatok vizsgálatára szerkezeti anyagfelületeken” tárgyú kutatás-fejlesztési projekt jött létre. A kutatási stratégia az alábbiakban foglalható össze:

(1) Az elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változata alkalmazhatóságának (előnyök és korlátok) tanulmányozása anionok ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$, Cl^-) specifikus adszorpciójának vizsgálata során sima, kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$) polikristályos platina és arany elektródokon.

(2) Porózus rétegekkel borított kompakt fémfelületek szorpciós sajátosságainak *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses vizsgálatához szükséges elméleti alapok kidolgozása.

(3) Az összefüggések validálása platinázott platina és magnetittel borított korrózióálló acélmintákon. Természetesen az alapelvek kiterjesztése és általánosítása révén a felületi többletkoncentráció (I') kvantitatív meghatározása más porózus kompakt fémelektródokon is lehetővé válik.

A felsoroltak alapján a következőkben összefoglalom az *in-situ* radioelektrokémiai vizsgálatokra alkalmazható módszereket, valamint ezen metódusok különböző célokra továbbfejlesztett változatait. Betekintést nyújtok az oldatban kis koncentrációban jelenlévő agresszív anionok ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ és Cl^-) nemesfém felületeken végbemenő adszorpciójával foglalkozó szakirodalom kis és nagy érdességi tényezőjű felületekre vonatkozó részébe. Az irodalmi áttekintést követően röviden bemutatom az eredeti vékonyrés módszer sima felületekre alkalmazott összefüggéseinek alkalmazhatósági korlátait porózus felületeken. Majd ismertetem a megnövelt érdességű felületeken végbemenő anion adszorpcióra kiterjesztett összefüggés elméleti megfontolásait.

Munkám során az ismertetett kutatási-fejlesztési projekt keretein belül elsősorban az (1) pontban és a (3) pont platinázott platina felületre vonatkozó részében vettem részt. Az (1) ponttal összefüggésben céljaim közt szerepel a $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ és Cl^- ionok eddig ismert relatív adszorpciós sorrendjének kiegészítése új eddig nem vizsgált anionnal ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-/\text{B}(\text{OH})_4^-$) sima platina elektródon. A bórsav beillesztése a vizsgált anionok relatív adszorpciós sorrendjébe atomerőművi jelenléte miatt kiemelt jelentőséggel bír. A (3) pont első lépése a porózus platina rétegek leválasztása elektrokémiai úton a kiterjesztett összefüggések érvényességének vizsgálatára. Az adszorpciós vizsgálatokhoz megfelelő paraméterekkel rendelkező platinázott platina felületeken vizsgálom a ^{36}Cl -al jelzett kloridion adszorpciójának mértékét és kinetikáját. Az eredmények segítségével igazolom a megnövelt felületeken vizsgált adszorpció kvantitatív meghatározására kiterjesztett összefüggés alkalmazhatóságát porózus platina/ kloridion híg vizes oldata rendszeren. Ezzel

összefüggésben vizsgálom a ^{35}S -el jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok adszorpciójának mechanizmusát porózus platinán. Végül összehasonlító megállapításokat teszek a $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ és Cl^- ionok sima és megnövelt felületen tanulmányozott megkötődésének kinetikai és mobilizálhatósági eltéréseiről.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 A radioizotópos nyomjelzéstechnika fejlődése

A radioizotópos indikáció elvének kidolgozása Hevesy György (1913) nevéhez fűződik [1]. Az alapelv kimondja, hogy minden állapot (értsd: fizikai, fizikai-kémiai, kémiai vagy biokémiai folyamat) jelezhető és nyomon követhető akkor, ha a radioaktív indikátor jelenléte nem befolyásolja a vizsgált jelenséget, de arról folyamatosan közvetlen információt nyújt. Alapvető feltétele az izotóparány állandósága. A szilárd/folyadék rendszerek határfelületein feldúsuló specieszek vizsgálatában meghatározó szerepe van a radioizotópos nyomjelzéses módszereknek. Először 1930-ban F. Joliot-Curie [2] alkalmazta a módszert szilárd/folyadék határfelületek vizsgálatára, konkrétan polónium elektrokémiai úton történő leválasztásának tanulmányozására. Ebből a kísérletből származik az úgynevezett *in-situ* radioizotópos fólia-módszer kialakításának alapötlete. A nyomjelzéstechnika az 1950-es években jelentős fejlődésnek indult, több kutatócsoport eszköztára is bővült ezekkel a vizsgálati módszerekkel. Napjainkban azonban világszerte kevesebb mint 10 helyen használják az *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses módszereket az elektrooszorpciós kutatásokban [3].

Az *in-situ* radioizotópos nyomjelzéstechnika főbb előnyei közé tartozik [4], hogy:

- nuklid- specifikus;
- közvetlen és *in-situ* információt nyújt az elektrokémiai kettősrétegben lejátszódó anyagtranszport folyamatokról;
- rendkívül érzékeny (a kimutathatósági határ: $1 > \Theta \geq 2 \times 10^{-6}$ monoréteg);
- a legtöbb gyakorlati jelentőségű anyagfajta radioizotópos nyomjelzése megoldható;
- megfelelő módszert választva a vizsgált felület anyaga, valamint kristálytani orientációja sem jelent akadályt.

A módszer kedvező tulajdonságai mellett rendelkezik azonban olyan jellemzőkkel, amelyek korlátozzák a kinyerhető információ körét:

- a vizsgált molekula adszorpciós geometriája ismeretlen, vagyis az adszorpciós speciesz felülethez közvetlenül kötődő atomja a módszerrel nem határozható meg;
- egykrisály alkalmazása a szorpciós vizsgálatokhoz nem minden esetben megoldható (lásd pl. fólia-módszer).

A szilárd/folyadék határfelületi jelenségek radioizotópos nyomjelzéses kutatása terén hazánk komoly tradícióval rendelkezik. A nyomjelzéstechika fejlődésével és térhódításával jelentős kutatóhelyek alakultak ki Budapesten az MTA Kémia Kutatóközpontjában, az Izotóp Intézetben, a Debreceni Egyetemen és a Pannon Egyetemen. A Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében az elmúlt három évtizedben meghonosított *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses technikák (a fólia- és az elektródsüllyesztéses módszer) voltametriás mérésekkel kombinált és felületvizsgálati eljárásokkal kiegészített alkalmazása egyedülálló lehetőségeket biztosít, hogy tanulmányozzuk az alábbi jelenségeket:

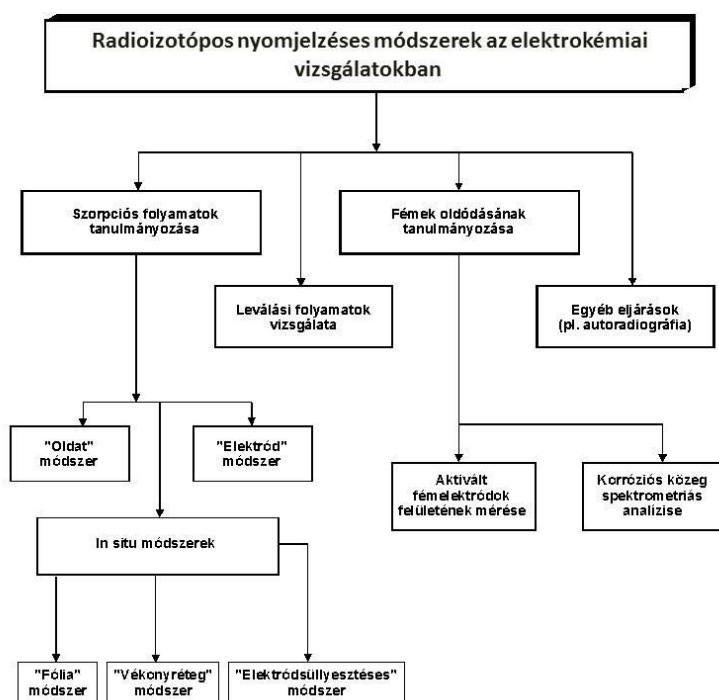
- a kompetitív és szimultán szorpciós folyamatok (adszorpció, kemisorpció stb.) kinetikáját és mechanizmusát (anionok indukált és megnövelt adszorpciója fémfelületeken);
- különféle fém szerkezeti anyagok korróziós viselkedését, a korróziós folyamatok kinetikáját és mechanizmusát agresszív ionok jelenlétében;
- korróziós inhibitorok hatásmechanizmusát (pl: ^{14}C , ^{32}P , ^{35}S , ^{51}Cr izotópokkal jelzett szerves és szervetlen inhibitorok);
- fém és nemfém védőbevonatok védőképességét és stabilitását;
- radioaktív anyagok kontaminációs-dekontaminációs viselkedését szerkezeti anyagokon és bevonatokon (pl: $^{110\text{m}}\text{Ag}$ és ^{60}Co megkötődésének kinetikáját és mechanizmusát).

Az alkalmazási területek sokrétűségét jelzi, hogy a rendelkezésre álló *in-situ* nyomjelzéstechika egyaránt alkalmas nemesfém elektródok (egy- és polikristályos), valamint fém és nemfém szerkezeti anyagfelületek (pl. acél) és egyéb anyagok (pl. festékek és porminták) vizsgálatára.

2.2 Szilárd/folyadék határfelületek vizsgálata radioizotópos nyomjelzéssel

Az elmúlt évtizedekben a szilárd fém/elektrolitoldat heterogén rendszer határfelületi jelenségeinek tanulmányozásában egyre nagyobb teret nyer a radioizotópos nyomjelzéstechika. A méréstechikai fejlesztések során olyan *ex-situ* és *in-situ* nyomjelzéses módszereket dolgoztak ki, amelyek a hagyományos elektrokémiai vizsgálatokkal (pl.: voltammetria) kombinálva lehetővé teszik különféle fémek felületi tulajdonságainak komplex vizsgálatát.

Az elektrokémiai eljárásokkal kombinált radioizotópos nyomjelzéses módszereket többféleképpen lehet rendszerezni [5]. A szorpciós folyamatok laboratóriumi vizsgálatára alkalmazható eljárásokat csoportosíthatjuk aszerint, hogy azok szakaszos vagy folyamatos üzemben működnek. Az alkalmazott eljárás metodikáját illetően további két fő csoportba (*ex-situ* és *in-situ* eljárások) sorolhatók (lásd 1. ábra). Az *in-situ* nyomjelzéstechika szerepének fontosságát a vizsgált felületen adszorbeálódott jelzett specieszek *in-situ* mérhető mennyiségi információjának köszönheti [6-9].



1. ábra A szorpciós jelenségek laboratóriumi vizsgálatára kidolgozott módszerek, ezen belül az *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses módszerek csoportosítása [4].

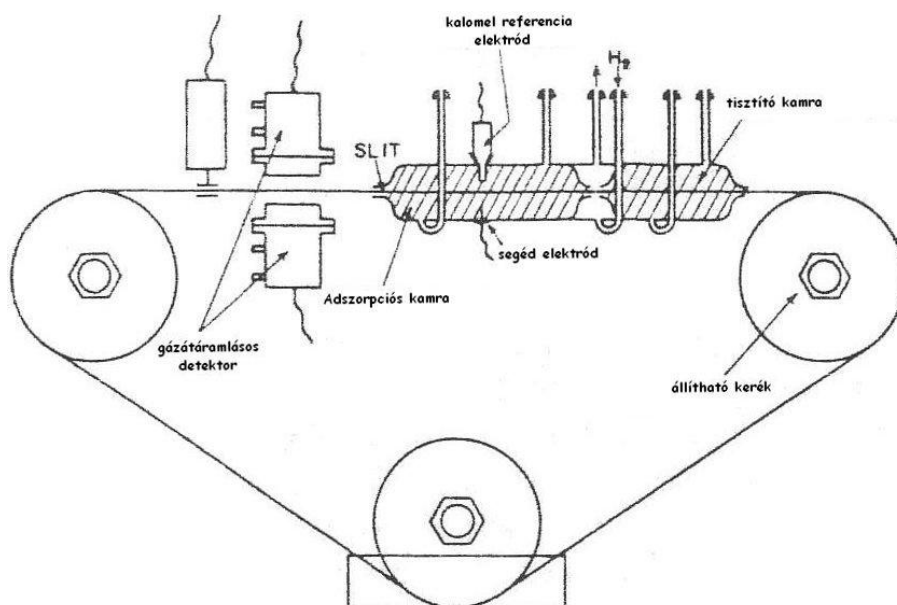
2.2.1 Az *ex-situ* nyomjelzéses módszerek és alkalmazási területeik

Az *ex-situ* radioizotópos nyomjelzéses eljárások közé soroljuk azokat a módszereket, ahol a szilárd/folyadék határfelületi réteg sugárzási aktivitásáról nem kapunk folyamatos információt. Ekkor a szorpciós eljárás során az adszorbenst és az adszorptívumot elválasztva egymástól, a szorpció mértékét vagy az adszorptívum alikvot részének intenzitásmérésével, vagy a felületen megkötött részecskék intenzitásának mérésével határozzuk meg. Kétféle *ex-situ* módszert különböztetünk meg egymástól. Elektród módszerként terjedt el az a kísérleti

eljárás, amikor a vizsgált rendszeren végbement töltésátlépéses folyamatokat az elektród felületén adszorbeálódott jelzett specieszek által emittált sugárzás intenzitásának vizsgálatával végezzük. Oldat módszerként vált ismertté az a technikai megoldás, melyben az adszorptívum alikvot részét használjuk az adszorpció mértékének meghatározására.

2.2.1.1 Az elektród módszer

Az adszorpciós vizsgálatokban az elektród módszer módszertani és mérés-technikai szempontból egyszerűnek tekinthető. További előnyei közé sorolható a módszer érzékenysége, amely lényegében a vizsgált jelzett speciesz fajlagos aktivitásával jól definiálható és bármely sugárzó-típust (α , β , γ) alkalmazva az adszorpció könnyen detektálható. Hátránya, hogy a módszer szakaszos eljárás, így számos fontos paraméter (elektródpotenciál, felület állapota stb.) a munkaelektrod oldattól való eltávolítása után nem kontrollálható. A módszer kivitelezése során a vizsgálandó elektródot/adszorbenst a radioaktívan jelzett specieszeket tartalmazó oldatba merítjük meghatározott ideig, megfelelően kontrollálható kondíciók mellett, végül az oldatból eltávolítva mérjük a felületről származó intenzitás-növekmény mértékét.



2. ábra M. Green és J. O'M Bockris által publikált cella az elektród módszerrel történő folyamatos méréshez [10].

A kezdeti, majd az adszorpció után mért felületről származó sugárzási intenzitásból a felületi többletkoncentráció (Γ) meghatározható. Ehhez szükséges ismerni a minta valódi felületét, a speciesz fajlagos aktivitását, a felületet nedvesítő folyadékfilm intenzitását, valamint az arányossági tényezőt a sugárzási intenzitás és a felületi többletkoncentráció között. A módszert a '60-as években M. Green és J. O'M. Bockris [10] továbbfejlesztette hogy az adszorpció mértéke a korábbiakkal ellentétben folyamatosan nyomonkövethetővé vált a szorpciós kísérletekhez megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkező fém felületén (2. ábra). A továbbfejlesztett eljárásnál először egy vékony fóliaszerű elektródot alakítanak ki, amit tisztítás után szalagszerűen futtatnak át a cellán, ahol a jelzett ionok adszorpciója végbemegy. A minta a jelzett specieszek megkötődését követően egy proporcionális számláló látóterén keresztül halad tovább, így a sugárzásból eredő intenzitás könnyen detektálható. A továbbfejlesztett módszer nem küszöbölte ki a munkaelektrod potenciáljának kontrollálhatatlanná válását az adszorpciós cella elhagyását követően.

2.2.1.2 Az oldat módszer

Az oldat módszer csoportjába sorolhatók azok a nyomjelzéses módszerek, ahol az adszorpció mértékét az oldatbeli jelzett ionok koncentrációváltozásának időbeni nyomon követésével határozzák meg. A módszer kivitelezése lehet szakaszos vagy folyamatos. Az adszorpció mértéke az oldatbeli jelzett specieszek által emittált sugárzás intenzitáscsökkenéséből számolható. Így a felületi többletkoncentráció a teljes oldattérfogat, az adszorbens valódi felülete, a sugárzási intenzitás és a felületi többletkoncentráció közti arányossági tényező, valamint a jelzett ionok fajlagos aktivitásának és oldatbeli koncentrációjának ismeretében könnyen meghatározható. Az elektród- és oldat módszereket egyszerre alkalmazzák az adszorpció mértékének minél pontosabb meghatározására. Az együttes alkalmazás során a felületi többletkoncentrációt a két független mérési adatból nagy pontossággal meg lehet adni. Balashova és munkatársai [11, 12] olyan mérőcellát alakítottak ki, ahol az oldat aktivitása egy – az oldattól membránnal elválasztott – detektorral folyamatosan mérhető. Ezzel az indirekt módszerrel is vizsgálható valamennyi radioaktív sugárzást emittáló nyomjelzett speciesz. A módszer továbbá nem igényel drága berendezéseket és egyszerűen kivitelezhető. A fém szerkezeti anyag felületek, valamint különböző bevonatok és festékek kontaminációs-dekontaminációs folyamatainak vizsgálatában napjainkban mindkét fent említett módszert világszerte elterjedten használják [5].

2.2.2 *In-situ* radioizotópos nyomjelzéses módszerek és alkalmazási területeik

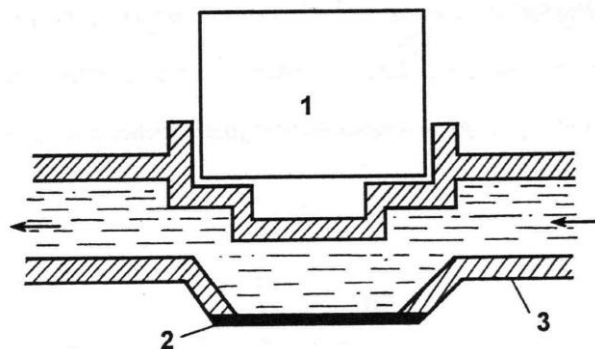
A nyomjelzéses módszerek megjelenése és fejlődése az elektrokémia számos területén tette lehetővé adszorpciós/deszorpciós folyamatok *in-situ* vizsgálatát. Horányi összefoglaló publikációja [13] világosan szemlélteti, hogy a vizsgálható rendszerek köre a tanulmányozni kívánt folyamat szerint alapvetően két fő csoportra tagozódik. Az első csoportba tartozik az *ionok adszorpciójának* és a megkötődés kinetikájának tanulmányozása, valamint termodinamikai összefüggések vizsgálata anionok és kationok adszorpciójának nyomon követésével. Mindkét ion-típus esetében meghatározható a nulla szabad töltés potenciál (potentials of zero free charge) [11, 14], egyéb specifikus kölcsönhatások, valamint a megkötődött ionok mobilitása és indukált adszorpciójának mértéke. A módszer továbbá lehetővé teszi – negatív és pozitív töltésű ionok esetében – különböző ionok kompetitív adszorpciójának tanulmányozását is. A másik fő csoportban *in-situ* nyomjelzéses módszerekkel jól elemezhető folyamatokként Horányi a *szerves molekulák adszorpciójának* és kemisorpciójának tanulmányozását emeli ki. Ezen belül kiválóan nyomon követhető a vizsgált specieszek egyensúlyi és állandósult állapotbeli viselkedése, végezhető reakciókinetikai vizsgálatok, elemezhető a kemisorpcióval kötődő molekula természete. A módszerek alkalmazásával polarizációs és adszorpciós vizsgálatok szimultán végrehajthatók. Mindkét csoport (ionok és szerves specieszek) egyes tagjainak adszorpciós vizsgálata egyidejűleg megoldható.

2.2.2.1 A vékonyréteg-elv

Az adszorpciós folyamatok tanulmányozására alkalmazható nyomjelzéses módszerek metodikai szempontból legkorszerűbb csoportját képezik az *in-situ* eljárások. Ezen módszerek segítségével az oldatba merülő elektród felületén az adszorbeátum felületi többletkoncentrációja (radioaktivitása) folyamatosan mérhető. Az eljárások alapjául az Aniansson-féle vékonyréteg-elv szolgál [15]. A vékonyréteg-elv lényege, hogy kis- és közepes energiájú β -részecskéket, illetve 20 keV alatti γ (röntgen)-fotonokat emittáló izotópokkal való nyomjelzés esetében a teljes rendszer (a vizsgált felület és a vele érintkező oldat) összaktivitását határozzuk meg. Ha a szorpciós folyamat során a radioaktívan jelzett speciesz feldúsul a vizsgált felületen – ezáltal bekerül a detektor „látóterébe” – csekély oldatháttér mellett a megkötődött mennyiséggel arányos intenzitás-növekmény mérhető, miközben az adszorbeálódó részecskék a teljes oldattérfogatból is származhatnak.

2.2.2.2 A vékonyréteg-módszer

A vékonyréteg-módszer alapötletét és a mérőcella 3. ábrán vázolt kialakítását Kafalas és Gatos [16] publikálta 1958-ban. A vékonyréteg-elvet a γ -sugárzó izotópokkal való nyomjelzés esetében érvényesítő technikai megoldásoknak Kazarinov [6, 17] a vékonyréteg-módszer elnevezést adta. A mérőcellán keresztül – a munkaelektrod és a detektor között – vékony rétegben ($\sim 0,5$ mm) folyamatosan cirkulál a radioaktívan jelzett adszorptívum oldata. A detektor a megfelelő mérőcella kialakításnak és a kielégítő árnyékolásnak köszönhetően a szerzők által használt összeállításban ~ 1 cm² -es geometriai felületű sima adszorbens felületen felhalmozódó specieszektől származó intenzitás mellett, egy csekély térfogatú ($V/A \approx 0,05$ cm³/cm²) oldatból származó intenzitást (oldatháttérrel) mér. Egyértelműen a vázolt eljárás javára írható, hogy a nyomjelzésre felhasználható izotópok nagy száma miatt széles körben alkalmazható. Ezen felül nagy előnyt jelent, hogy lehetővé tette a sima, jól meghatározott struktúrával rendelkező elektródfelületek vizsgálatát viszonylag kis koncentrációjú ($c < 10^{-6}$ mol dm⁻³) híg vizes oldatokban. Ezzel szemben lényeges hátrányként könyvelhető el, hogy a mérőrendszer bonyolult, a mérés közben a cirkulációs kör elemei radioaktívan szennyeződnek, az elektródpotenciál mérése és szabályozása nehézkes, és a módszer érzékenysége nem kielégítő a gyengén kötődő specieszek kontaminációs folyamatainak vizsgálatában. Valószínűsíthetően ez az oka annak, hogy a vékonyréteg-módszert nem alkalmazták elterjedten a radioaktív kontaminációs vizsgálatokban és általában az elektroszorpciós jelenségek kutatásában sem.

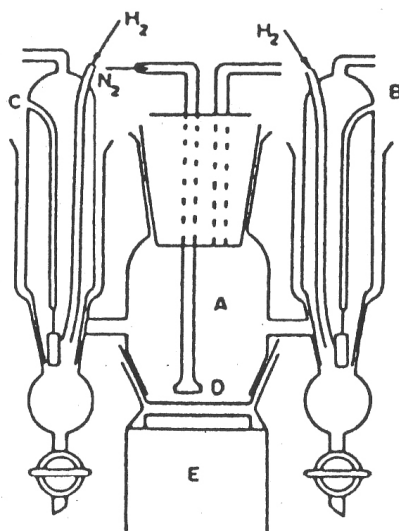


3. ábra Kafalas és Gatos féle vékonyréteg-módszer cella vázlata
1: detektor; 2: munkaelektrod; 3: üveg cella [16].

2.2.2.3 A fólia-módszer

A történetileg legrégebbi múltra visszatekintő alcsoportot az úgynevezett fólia-módszerek alkotják. A módszer alapötlete 1930-ban Joliot-Curie-től [2] származott és lényege a következő: a detektort és a jelzett adszorptívumot (radionuklidot) tartalmazó oldatot a vékony fóliára leválasztott adszorbens (vagy az adszorbensből kialakított fólia) választja el egymástól, amelyen a kis áthatolóképeségű β -sugárzás is számottevő gyengülés nélkül áthaladhat. Elnevezését az alkalmazott fóliaszerű elektródról kapta. Az eljárás nem használható tömbfémek felületén végbemenő adszorpció tanulmányozására.

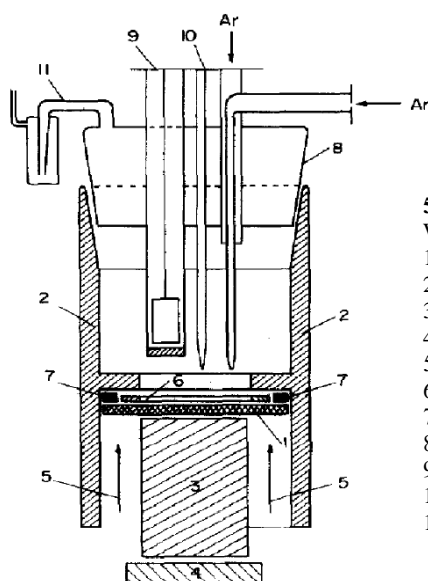
A fólia-módszer fejlett, széleskörűen alkalmazható verziójának megalkotása magyar kutató, Horányi György [18] nevéhez fűződik. Az általa alkalmazott 4. ábrán látható radioelektrokémiai mérőcella hagyományos háromrészes elektrokémiai cella. A vizsgált adszorbenssel együtt – például arannyal – bevont műanyag fólia alkotja a mérőcella központi elektródját. A központi elektród alatt található a szcintillációs detektor. Ezzel az elrendezéssel a detektor és a munkaelektrod elválasztható, az elektród könnyen cserélhető, a mérések viszonylag egyszerűen és gyorsan kivitelezhetők. A fóliaszerű adszorbens általában elég vékony ahhoz, hogy a sugárzás áthatoljon rajta.



4. ábra A Horányi-féle fólia-módszer cellaelrendezése.

A: központi elektródtér; B: referenciaelektrod; C: segédelektrod; D: fólia; E: detektor [5].

A módszer korlátja, hogy nagyon kis energiájú β -sugárzó izotópokkal (pl. ^3H , ahol $E_{\beta\text{max}} = 18 \text{ keV}$) való direkt nyomjelzéses vizsgálatokra csak a munkaelektrod és cella speciális kialakításával alkalmas. Wieckowski [19] tríciummal jelölt szerves molekulák nyomjelzésére üveg szcintillátort alkalmazott, ahol munkaelektrodként az üveg szcintillátorra közvetlenül párologtatott ultravékony fémbevonat ($d < 200 \text{ nm}$) szolgált. A vázolt cellaelrendezést szemlélteti az 5. ábra. A detektor érzékeny a természetes fényre, így fényzáró kiegészítő burkolatot igényel.



5. ábra ^3H -adszorpció mérésére specializált Wieckowski-féle cella vázlatja [19]:

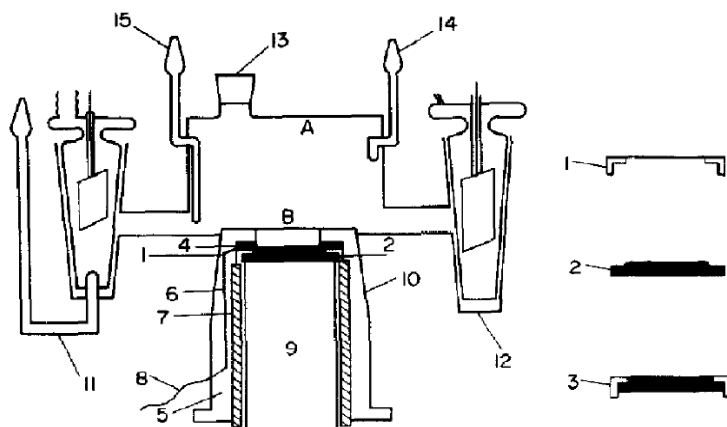
- 1: TRTE (^3H -sugárzásra áteresztő elektród),
- 2: teflon keret;
- 3: fényvezetés;
- 4: fotoelektron-sokszorozó;
- 5: szorítás;
- 6: teflon tömítés;
- 7: gumi tömítés;
- 8: csiszolatos üveg zárófedél;
- 9: segédelektód;
- 10: referencia hidrogén elektród (RHE);
- 11: Ar-áramoltató.

A tríciumnál valamivel nagyobb lágy β -energiájú izotópok adszorpciós vizsgálatainak esetében a fólia-módszer további előnye, hogy a mérőrendszer működtetése, az elektródsüllyesztéses módszerrel szemben, nem igényel sötétkamrát, mivel a fóliára felvitt fémréteg eleve kizárja a természetes fény mérést zavaró hatását. A mérés folyamán minimális manuális tevékenység szükséges hozzá. A fólia-módszernek természetesen más mérési elrendezése is lehetséges, például az adszorbens fóliát közvetlenül a detektorra is felerősíthetjük és a detektort fordított állásban néhány milliméternyire bemejtjük az oldatba [20, 21].

Vékony fóliaként kialakított fémes szerkezeti anyagok tanulmányozása esetében a módszernek két fontos hátránya van: Egyrészt az ipari eredetű anyagok radioizotópos nyomjelzéssel nehézkesen, elsősorban porszerű formában vizsgálhatók. Másrészt, főként gyengén kötődő specieszek esetében elengedhetetlenné válik az elektród felületének

durvítása. Mindezek ellenére a fólia-módszer sokrétű alkalmazhatóságát igazolja az a tény, hogy lehetőséget biztosít különféle adszorbens felületek (polimer filmek, festék- és műanyagfelületek, porszerű fémek/ötvözetek, illetve fémoxidok [22]) vizsgálatára is. Ha az alkalmazott izotóp nagyenergiájú β -sugárzást emittál, akkor vékony fémlemezről kialakított munkaelektrodok is használhatók [23]. Ez utóbbi megoldás nagy előnye a fóliára katódporlasztással felvitt fémrétegekkel, illetve a porszerű mintákkal szemben, hogy az így kialakított rendszerek úgynevezett valódi rendszerek, ugyanis megmarad a fémfelület eredeti struktúrája, kémiai és fázisösszetétele.

Sobkowski és munkatársai [24] a 6. ábrán vázolt, Horányi féle cellához hasonló elrendezést alkalmaztak metanol adszorpciójának *in-situ* mérésére platina felületen. Ebben az esetben a munkaelektrodot egy arannyal vékonyan bevont Mylar-fólia alkotja, amelyre elektrokémiai úton platinát vagy egyéb fémeket választottak le.



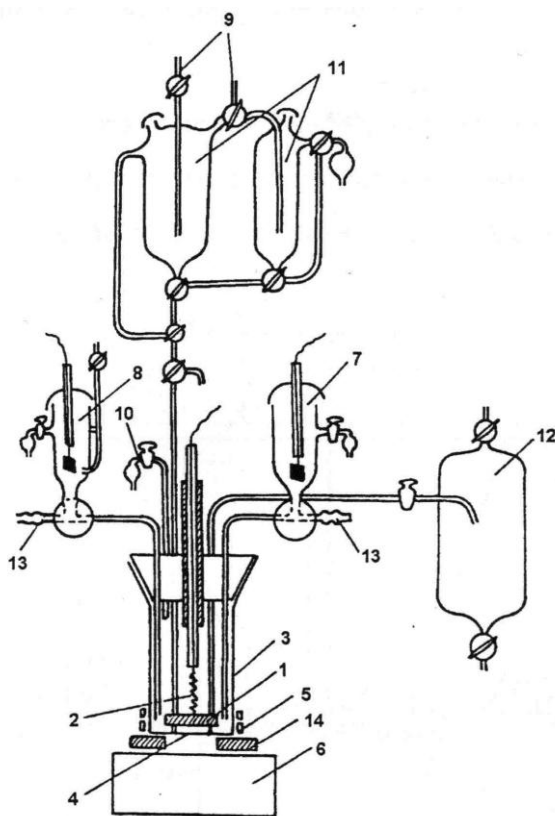
6. ábra Sobkowski és munkatársai által alkalmazott cella [24].

- 1: Pt elektród; 2: műanyag szcintillátor; 3: elektród és szcintillátor összeszerelve;
 4: polietilén bevonat; 5: teflon test; 6: furat a Pt vezetéshez; 7: menetes sárgaréz hüvely; 8: Pt-huzal;
 9: fotoelektron-sokszorozó; 10: csiszolatos üveg; 11: referencia hidrogén elektród; 12: segédelektrod;
 13: jelölt oldat beengedő csonkja; 14-15: gázbevezetés; A: gázkivezetés; B: oldatelvezető csap.

2.2.2.4 Az elektródsüllyesztéses módszer

A vékonyréteg elven alapuló *in-situ* nyomjelzéses eljárások harmadik alcsoportját az úgynevezett elektródsüllyesztéses módszerek alkotják. Az elektródsüllyesztéses technika egyesíti a fólia- és a vékonyréteg-módszer előnyös tulajdonságait. Ezt a technikát Kazarinov és munkatársai dolgozták ki a '60-as évek végén [17], majd a '70-es évek elején

továbbfejlesztették [6, 17, 25, 26]. Az ekkor megalkotott mérőcella vázlatát jelöli a 7. ábra. A módszer lényege, hogy az intenzitást a szorpciós folyamat során váltakozva, a munkaelektrod két eltérő pozíciójában mérik. A munkaelektrodot a központi cellatér alját képező membránhoz lesüllyesztve a háttér minimalizálható. A munkaelektrodot a sugárzás hatótávolságát meghaladó távolságra az oldattól származó háttér mérhető. A fenti két pozícióban mért adatokból a fémfelületen megkötődő anyagmennyiséget (aktivitást) lehet kiszámítani. Megalkotóinak véleménye szerint az elektródsüllyesztéses módszer mind β -, mind γ -sugárzó izotópokkal való nyomjelzés esetében alkalmazható sima és nagy durvasági tényezőjű felületek szorpciós sajátosságainak vizsgálatára. A publikált eredmények alapján azonban valószínűsíthető, hogy az eredeti eljárás alkalmazhatósága – különös tekintettel a γ -sugárzó izotópok felhasználására – nehézkes, a mérés technikai alapelvek nem kellőképpen kidolgozottak és a módszer érzékenysége a sima, kompakt fémfelületek vizsgálatában nem volt kielégítő.

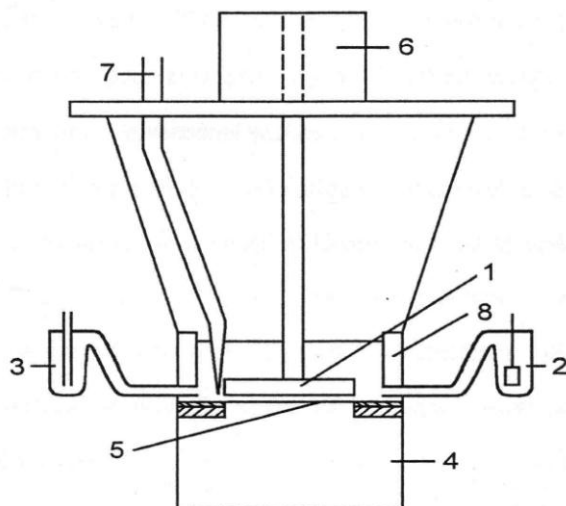


7. ábra

A Kazarinov által kidolgozott mérőcella vázlat [27]:

- 1: munkaelektrod;
- 2: rugalmas rögzítés;
- 3: cellatest;
- 4: membrán;
- 5: membránrögzítés;
- 6: detektor;
- 7: segédelektrod;
- 8: referencia elektrod;
- 9: gázbevezetés;
- 10: gázkivezetés;
- 11: üvegedény preparatív munkához;
- 12: üvegedény az aktív oldat eltávolításához;
- 13: olivás csatlakozó;
- 14: árnyékolás.

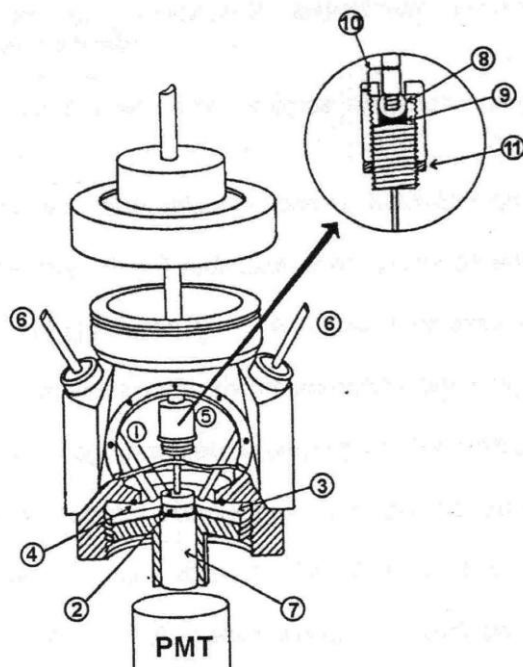
Az elektródsüllyesztéses módszert a könnyebb kezelhetőség céljából a '80-as évek elején Moritz és Heckner [28] továbbfejlesztette (lásd 8. ábra), így az elektród mozgását számítógép vezérlésű elektromágnessel valósították meg. Bár az elektródsüllyesztéses módszer napjainkban hosszú időszükségletű mérések végzésére kiválóan alkalmas lenne, a módszer mégsem került rutinszerű alkalmazásra. A módszer fejlesztése révén és a kényelmi szempontokon túl az esetleges manuális elektródmozgatásból eredő mérési hibát is ki lehetne küszöbölni, ezenfelül a mérés közben a dolgozót ért dózisterhelés is minimalizálhatóvá válna. Utóbbira különösen akkor van szükség, ha a vizsgált izotóp γ -sugárzó.



8. ábra A Moritz és Heckner által továbbfejlesztett elektródsüllyesztéses módszer cellavázlata [28]:
1: munkaelektrod;
2: segédelektrod;
3: referencia elektrod;
4: számláló;
5: a cella alját képező fólia;
6: mágnes;
7: leszívató kapilláris;
8: termosztálás.

2.2.2.5 Az elektródsüllyesztéses módszer vékonyrész változata

1987 óta az elektródsüllyesztéses eljárásról további jelentős módszertani fejlesztéseket hajtottak végre. A Krauskopf és Wieckowski által kidolgozott új módszer [7, 8, 29-31] lényegében a Kazarinov-féle technika [25] továbbfejlesztett változata. A mérőcella vázlatát a 9. ábra szemlélteti. A szerzők által publikált technikai megoldásban a legfontosabb módosítást az optikai minőségűre polírozott felületű üvegszintillátor használata jelenti. A tapasztalatok szerint az eljárás kiválóan alkalmazható jól definiált, poli- és egykristály fémfelületeken bekövetkező szorpciós folyamatok vizsgálatára.



9. ábra A Krauskopf és Wieckowski által továbbfejlesztett módszer cellavázlata [29]:

- 1: munkaelektrod; 2: üvegszcintillátor; 3: kerámia korong; 4: teflon O-gyűrű;
5: rugalmas könyök (kinagyítva); 6: 6 db cellanyílás; 7: fénycsatolás; 8: rozsdamentes acélgömb;
9: konkáv teflon központosító; 10: platina huzal a könyök elektromos csatlakozásához; 11: zárócsavar;
PMT: fotoelektron-sokszorozó.

Ha figyelembe vesszük azt, hogy ezzel a megoldással egy nagyságrenddel lehet növelni az elektródstüllesztéses technika érzékenységét, könnyen belátható, hogy a Wieckowski és munkatársai által kidolgozott módszernek nagy szerepe lehet a jól definiált elektródfelületeken végbemenő alapvető határfelületi jelenségek tisztázásában.

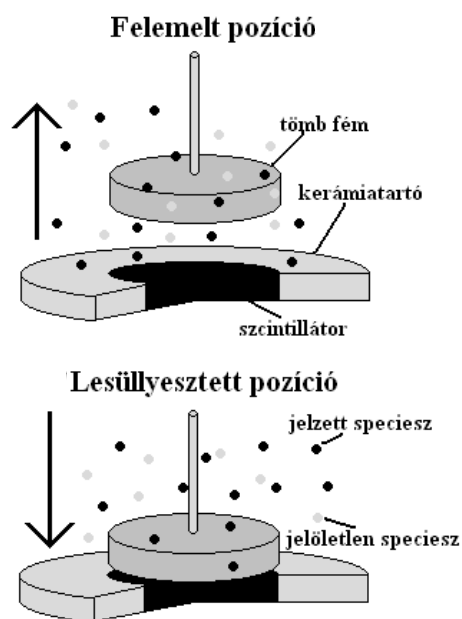
A módszer további mérés- és alkalmazástechnikai fejlesztésére több lehetőség kínálkozott [4], ide sorolható a β és γ sugárzást egyidejűleg emittáló izotópok vizsgálatának mérés technikai problémája [23]. Néhány vonatkozásban a mennyiségi értékeléshez felhasznált összefüggések újragondolása elkerülhetetlennek látszott [8, 32-34].

Tekintve, hogy a módszer megalkotói jól definiált, kis érdességi tényezőjű fém elektródokon végbemenő adszorpció vizsgálatát tették lehetővé, így a módszer alkalmazhatóságát nagymértékben behatárolja a vizsgálandó jelzett specicszék fajlagos aktivitása, valamint az iparilag fontos tömbi fémeken keletkező porózus szerkezetű oxidrétegek nagy érdességi tényezője ($\gamma > 10$). A felületi többletkoncentráció (Γ)

meghatározására felírt eredeti összefüggés limitáltan használható kis fajlagos aktivitású jelzett specieszek adszorpciójának kvantitatív meghatározására kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$) fém minták felületén.

2.2.2.6 A vékonyrés-módszer mérés technikai alapelvei tiszta β -sugárzó izotópra

Az elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változatának alkalmazása során – a fólia-módszer porózus felületével ellentétben – sima, kis érdességi tényezőjű felületeket vizsgálunk [21-23, 25, 31]. A 10. ábrán látható a kombinált radioelektrokémiai mérésekhez használt cella munkaelektrodjának két, az adszorpció vizsgálatokban alkalmazott lényeges pozíciói. A munkaelektrod lehet bármilyen fém.



10. ábra A vékonyrés módszer munkaelektrodjának két mérési pozíciója: a felemelt és a lesüllyesztett pozíciók.

Abban az esetben, ha az elektród felhúzott állapotban van, a mért intenzitás (I_{up}) megegyezik a *végtelen vastag* oldatrétegből származó intenzitással. *Végtelen vastag*nak tekintjük azt az oldatréteget, amikor a munkaelektrodot olyan – az alkalmazott izotóp sugárzására nézve már áthatolhatatlan – távolságra távolítjuk el a detektortól. Ezért a detektor csak az oldatrétegből származó intenzitást érzékeli, ugyanis az elektród felületéről kiinduló

β -sugárzás teljes mértékben abszorbeálódik az elektród és a szcintillátor közötti oldatrétegben.

Ekkor a mérhető intenzitás:

$$I_{up} = I_{sol} = \alpha q I_0 \frac{c}{\mu_o \rho_o} \quad (1)$$

ahol:

α : a nukleáris detektálás geometriájára és hatásfokra jellemző arányossági tényező

[$\text{min}^{-1} \text{Bq}^{-1}$]

q : a detektor geometriai felülete [cm^2]

I_0 : a jelzett speciesz fajlagos aktivitás [Bq mol^{-1}]

c : a jelzett speciesz kémiai koncentrációja az oldatfázisban [mol cm^{-3}]

μ_o : a híg vizes oldat tömegabszorpciós együtthatója [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]

ρ_o : oldat sűrűsége [g cm^{-3}]

Az elektród lesüllyesztett pozíciójában az összintenzitás (I_{down}) a detektor és a munkaelektrod között maradó vékony részből származó (I_{gap}) és az elektród felületén adszorbeálódott specieszek (I_{ads}) által emittált sugárzás intenzitásának összegeként adódik:

$$I_{down} = I_{gap} + I_{ads} \quad (2)$$

A (2) egyenlet egyes komponenseit az [21-23, 25, 31] alapján a (3)-(4) összefüggésekkel írhatjuk le:

$$I_{gap} = \alpha q I_0 \frac{c}{\mu_o \rho_o} [1 - \exp(-\mu_o \rho_o x)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\mu_o \rho_o x)] \quad (3)$$

$$I_{ads} = \alpha q I_0 \gamma \Gamma [\exp(-\mu_o \rho_o x) + (f_b - 1) \exp(-\mu_o \rho_o x)] \quad (4)$$

ahol:

γ : az elektródfelület érdességi tényezője [-]

f_b : a felület telítési visszaszórás tényezője [-]

Γ : felületi többletkoncentráció [mol cm^{-2}]

μ'_o : a visszaszórt β -sugárzás tömegabszorpciós együtthatója a híg vizes oldatban [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]

x : a detektor és a munkaelektrod között maradt jelzett oldatréteg vastagsága [cm].

A telítési visszaszórási tényező (f_b) a β -sugárzás és az elektród anyaga között létrejövő kölcsönhatás eredménye, az elektród anyaga a résből beérkező sugárzás egy részét visszaveri a szcintillációs detektor irányába. Értéke mindig nagyobb 1-nél, és a visszaszóródás mértéke az alkalmazott elektródanyag rendszámának függvénye (Zumwalt összefüggés [35]). Az összefüggés alapján arany- és platinaelektród esetében az elméleti telítési visszaszórási tényező értéke egyaránt $f_b = 1,86$ -nak adódott [8].

Tekintve azt az esetet, amikor $E_{\beta,max} > 155$ keV, és a másodlagos fékezési röntgensugárzás zavaró hatása elhanyagolható, a $\mu'_o = \mu_o$ egyszerűsítés megtehető [23]. Ez esetben a felületi többletkoncentráció a (1) és a (4) egyenletek kombinációjával a következőképpen számítható:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{up}} \frac{c}{\gamma f_b \mu_o \rho_o \exp(-\mu_o \rho_o x)} \quad (5)$$

Az (5) egyenlet a kísérleti paraméterek a kimutathatósági határra befolyásoló hatására nézve nem egyértelmű. Amennyiben ugyanis figyelembe vesszük azokat az egyszerűsítő feltételeket, miszerint a $\mu'_o = \mu_o$, $x = 1,5 \mu\text{m}$ (hogy a feltételrendszernek eleget tegyen), illetve $\exp(-\mu_o \rho_o x) = 1 - \mu_o \rho_o x$, úgy a (3) és (4) egyenletek az alábbiak szerint egyszerűsíthetők,

$$I_{gap} = \alpha q I_0 c x [f_b - f_b \mu_o \rho_o x + \mu_o \rho_o x] \quad (6)$$

$$I_{ads} = \alpha q I_0 \gamma \Gamma [f_b (1 - \mu_o \rho_o x)] \quad (7)$$

és a felületi többletkoncentráció az I_{ads} és I_{gap} ismeretében a következőképpen határozható meg [22]:

$$\Gamma = \frac{I_{ads} c}{I_{gap} \gamma} \frac{x(f_b - f_b \mu_o \rho_o x + \mu_o \rho_o x)}{f_b (1 - \mu_o \rho_o x)} \quad (8)$$

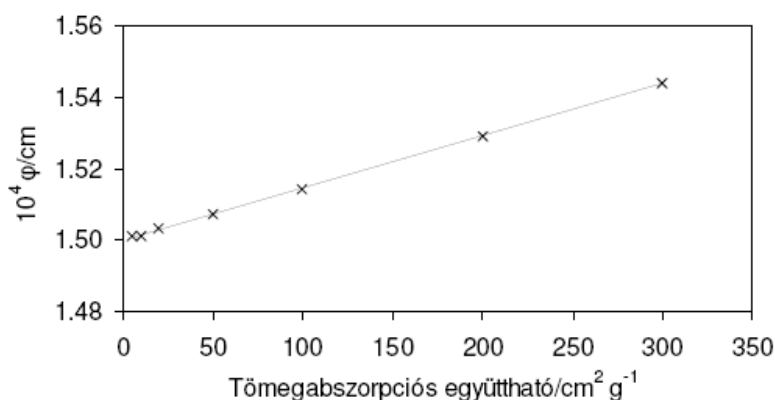
Ha az egyenlet második részét φ -vel jelöljük, azaz

$$\varphi = \frac{x(f_b - f_b \mu_o \rho_o x + \mu_o \rho_o x)}{f_b (1 - \mu_o \rho_o x)} \quad (9)$$

és ábrázoljuk a μ_o függvényében, látható, hogy a a tömegabszorpciós koefficiens szinte elhanyagolhatóan kis mértékben befolyásolja a felületi többletkoncentráció

alakulását (11. ábra). A μ_o változása viszonylag széles energiatartományban 3%-nál kisebb mértékben befolyásolja Γ értékét. Figyelemre méltó továbbá az a tény, hogy a φ értéke lényegében megegyezik a folyadékfilm (rés) vastagságával. Ebből kifolyólag a (8) egyenlet egyszerűsíthető:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{gap}} \frac{cx}{\gamma} \quad (10)$$



11. ábra A φ paraméter és a μ_o tömegabszorpciós együttható összefüggése [25].

Az elektródsüllyesztéses technika vékonyrés változatának a fólia-módszerrel szemben az egyik nagy előnye, hogy a Γ meghatározásának a hibáját a sugárzás energiája nem befolyásolja. Hangsúlyt kell fektetni rá, hogy a fenti egyenletek a detektálási geometria, a β -sugárzás visszaszóródása és a másodlagos sugárzások zavaró hatása tekintetében számos egyszerűsítésen és közelítésen alapulnak. Az egyenletek érvényességének igazolására, azaz a számolt értékek pontosságára, a rendszeren elvégzett empirikus kalibrációja azt bizonyítja, hogy a legtöbb esetben az elméleti számítások jól korrelálnak a kalibrációval meghatározott értékekkel, az eltérés nem haladja meg a 10-15%-ot [20, 23, 25, 31].

2.3 Anion adszorpció vizsgálata fém felületeken

A nyomjelzéses eljárások kiválóan alkalmazhatók különböző ionok szorpciós jellegzetességeinek, valamint relatív szorpciós erősségének tanulmányozására eltérő kémiai tulajdonságokkal rendelkező fémek felületén. Méréstechnikai szempontból a nyomjelzésre felhasználható ionok köre korlátos, ugyanis csupán alig több, mint 15 tiszta β -sugárzó izotóp

létezik. Ezek ^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{33}P , ^{35}S , ^{36}Cl , ^{45}Ca , ^{63}Ni , ^{79}Se , ^{85}Kr , ^{89}Sr , ^{90}Y , ^{91}Y , ^{99}Tc , ^{107}Pd , $^{113\text{m}}\text{Cd}$, ^{147}Pm , ^{169}Er , ^{185}W , ^{204}Tl [25]. A felsorolt elemek közül adszorpciós folyamatok tanulmányozásához leggyakrabban alkalmazott tiszta β -sugárzó izotópok pedig: ^3H [19, 36], ^{14}C [29, 36-40], ^{32}P [41-44], ^{35}S [3, 4, 13, 23, 25, 31, 32, 45-61] és ^{36}Cl [32-34, 42, 45, 49, 51, 55, 57, 58, 60, 62-65]. Kiemelten foglalkoztak a szulfát/hidrogénszulfát ionok és kloridionok kompetitív adszorpciójának vizsgálatával, és különböző adatomok (Zn, Ag) adszorpció mértékét befolyásoló hatásával. Tanulmányozták a $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ és Cl^- ionok szimultán adszorpcióját [66], továbbá a vizsgált fém/oldat rendszerek határfelületi reakcióit egyéb (pl: ^{51}Cr) nyomjelzett ionok által indukált adszorpcióját is [61, 64]. Az *in-situ* nyomjelzéses fólia- és/vagy vékonyrés módszerek mérés technikai továbbfejlesztésével lehetőség adódott egyéb β és γ -sugárzást egyaránt emittáló ^{60}Co [67-69], $^{110\text{m}}\text{Ag}$ [20, 69], ^{65}Zn [70, 71] vagy kis energiájú röntgensugárzó izotópok, mint ^{51}Cr [63, 72, 73] megkötődésének reakciókinetikai vizsgálatára is.

2.3.1 A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és Cl^- ionok adszorpciója kis érdességi tényezőjű nemesfém elektródokon

A szulfát/hidrogénszulfát- és kloridionok adszorpciójának tanulmányozása kis érdességi tényezőjű – poli- és egykristály szerkezetű – fémek és nemesfémek (Pt, Au) felületén széles körben vizsgált jelenség [3, 4, 13, 23, 25, 26, 29-34, 45, 46, 48, 51, 52, 54, 63, 74-105].

Az elektroszorpciós jelenségek tanulmányozása jól definiált egykristály szerkezetű felületen több évtizedes múlttal rendelkezik [7, 8, 29, 90]. A mechanizmust az 1980-as években kezdték vizsgálni, miután Clavilier [91] az egykristályok elektrokémiájában mérőföldkőnek számító módszert publikált az egykristály előkészítésének precíz és reprodukálható módszeréről. A '90-es évektől kezdve pedig számos tanulmány foglalkozott a kis Miller-indexű platina egykristály felületeken bekövetkező anion adszorpció vizsgálatával. A határfelületi fázisban bekövetkező iondúsulást különböző módszerek segítségével figyelték meg. A leggyakrabban vizsgált anionok közül a szulfátion adszorpciójának szakirodalma meglehetősen kiterjedt.

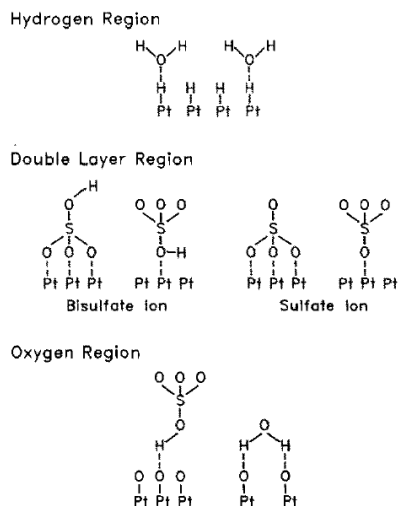
A Pt(111) orientációjú elektródon bekövetkező szulfátion adszorpció normalizált határfelületi Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiai (SNIFTIRS) eredményeit Faguy és munkatársai publikálták 1990-ben [92]. Kimutatták, hogy a Pt-oxidok képződésénél negatívabb potenciálértékeknél a felületen főként HSO_4^- ion kötődik meg három oxigénatomon keresztül. Lachenwitzer és munkatársai [106] rámutattak, hogy a HSO_4^- és SO_4^{2-} ionok a felületen konjugált sav/bázis párt alkotnak. Publikációjuk alapján

valószínűsíthető, hogy a $\text{pH} < 3,3$ tartományban az adszorbeált ionok döntően HSO_4^- ionok, $\text{pH} > 4,7$ tartományban adszorbeálódó ionok nagyrészt SO_4^{2-} ionok. A szulfátionok maximális felületi borítottságát a Pt(111) felületen – a monoréteges Pt-borítottság⁽¹⁾ ismeretében – többféle módszerrel határozták meg. Savich és munkatársai [107] kronocoulombmetria segítségével becsülték meg, amely $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 alapelektrolitban 750 mV potenciálértéken 0,4 monorétegnek adódott.

Ezzel szemben – szintén a határfelületek Gibbs-féle termodinamikai elgondolását felhasználva – Lipkowski és munkatársai [93] a ciklikus voltammogramok alapján és a teljes töltéssűrűség meghatározásával 0,2 monoréteges borítottságot állapítottak meg. Hasonlóan Kolics és Wieckowski [31] *in-situ* nyomjelzéses módszerrel $0,21 \pm 0,1$ monoréteg felületi borítottságot állapítottak meg. A szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciójának összefoglaló tanulmányát *in-situ* nyomjelzéses módszerrel különböző orientációjú platina felületeken számos publikáció tartalmazza [46, 54, 75]. Y. E. Sung és munkatársai [54] összefoglaló publikációjának ciklikus voltammetriás eredményei alapján elmondható, hogy a megkötődés potenciálfüggő folyamat, maximális felületi borítottság az oxidmentes platina felületen érhető el és a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok nem adszorbeálódnak platina-oxidok felületén. Az adszorpció néhány másodperc alatt eléri telítési maximumát. A megkötődés reverzibilis folyamat, idegen ionok nyomnyi mennyiségben is zavarják a szulfát/hidrogénszulfát ionok stabilitását az elektród felületén, ami a vizsgált ionok felülettel kialakult gyenge kölcsönhatására utal. Kunimatsu és csoportja [76] *in-situ* Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) alkalmazásával szulfát/hidrogénszulfát ionok $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 oldatban mért adszorpciója alapján rámutattak, hogy a kénsav két disszociált formájának ($\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$) adszorpciója együttesen megy végbe a platina felületén. A folyamat pH függő, és az ionok vízmolekulákkal együtt szorbeálódnak a felülethez. Erről a jelenségről nyomjelzéses módszerekkel mérve korábbi információ nem állt rendelkezésre.

Későbbi publikációjukban Kunimatsuék [77] a Pt-felületen végbemenő elektrokémiai folyamatok három jól elkülöníthető régiójára nézve felvázolták a vizsgált specieszek lehetséges kötődési mechanizmusát a Pt-atomokhoz. Ahogy azt a 12. ábra szemlélteti, a Pt-felület hidrogén adszorpció-deszorpció tartományában nincs szulfát/hidrogénszulfát ion adszorpció, míg a kettősréteg tartományban vizsgált szulfát/hidrogénszulfát ionok az O-atomon keresztül kétféleképpen kötődhetnek a platina felülethez. Y. E. Sung tapasztalataihoz hasonlóan megállapították, hogy a vizsgált anionok Pt-oxidok felületén nem, vagy gyengén adszorbeálódnak.

⁽¹⁾ $\Theta_{ML} = 2,5 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ a platina atom sűrűségét tekintve a Pt(111) felületen [94].



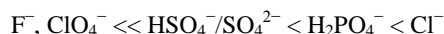
12. ábra A szulfát/hidrogénszulfát ionok Pt felületen bekövetkező adszorpciójának lehetséges változatai a teljes vizsgált potenciáltartományban [77].

Zelenay és munkatársai Pt-egy kristályra leválasztott ezüst adatomok szulfátió adszorpcióra való hatását vizsgálták [75]. A fenti eredmények, továbbá Buják és Varga [46] kromátiók által indukált $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok adszorpciójának eredményei világosan rámutatnak, hogy a vizsgált anionok megkötődése a platina felületen erősen szerkezetfüggő, vagyis a munkaelektrod kristálytani orientációja határozza meg a szorpció lehetséges maximumát. A Pt(111) orientációjú felületen és Pt(poli) felületen a felületi borítottság közel azonos, mindkét esetben 0,2 monorétegnek adódik. Mivel a Pt-atomok sűrűsége és az adszorbeátum illeszkedése a kétféle felületen más, ezért a Pt(111) felületi többletkoncentrációja hozzávetőlegesen 40 %-al haladja meg a Pt(poli)-n számolt felületi többletkoncentrációt. A két eltérő kristálytani jellegű platina felületen számolt közel azonos felületi borítottság értékek ellenére a felületi többletkoncentráció értékekben tapasztalt különbségek a vizsgált felületek eltérő atomsűrűségéből és a szorbeálódó ionok szoros illeszkedéséből származtathatóak.

A kloridionok jól definiált egykristály és polikristályos platina felületeken bekövetkező adszorpciójának *in-situ* nyomjelzéses vizsgálatáról nincs fellelhető szakirodalom. A reprodukálhatóan előállítható Pt(111) elektródokon a kloridion adszorpcióját N. Garcia Araez és munkatársai termodinamikai [74], valamint Lipkowski és munkatársa kronocoulombmetriai [108] módszerekre támaszkodva vizsgálták. A kronocoulombmetria lényege a felületen áthaladt töltésmennyiség regisztrálása az idő függvényében, miközben a

munkaelektrod potenciostatikus módban van polarizálva. Ez a módszer különösen hasznosnak bizonyult a határfelületi jelenségek vizsgálatában [109]. Eredményeik alapján arra következtettek, hogy a kloridionok erős kemisorpcióval kötődnek a platina felülethez. Megállapították továbbá, hogy a kloridion adszorpcióját a platina felületen negatívabb potenciáloknál a hidrogén-adszorpció, míg pozitívabb potenciáloknál az oxigén specieszek (OH_{ad}) adszorpciója befolyásolja. Rámutattak, hogy a H^+ - és Cl^- ionok szorpciója szinergikus jellegű, ellentétben az OH_{ad}^- -val, ahol a Cl^- és OH_{ad}^- ionok versengő adszorpcióját figyelték meg.

A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok és Cl^- ionok specifikus adszorpciójának vizsgálata az elmúlt néhány évtizedben egykristály [78-83, 87] és polikristályos [47, 52, 84, 85, 95, 101-105, 110] aranyfelületen különféle mérési módszerek alkalmazásával számos tanulmány tárgyát képezte. A jelenséget a klasszikus elektrokémiai módszereken kívül többek között piezoelektromos [34, 101], infravörös (IR) spektroszkópia [84], *in-situ* Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) [48], kvarckristály mikromérleg (EQCM) technika [85] és nem utolsósorban radioizotópos nyomjelzéstechnika [29, 47, 52, 56, 82-85, 95, 101, 102, 110] segítségével vizsgálták. Az egyes anionok szorpció viselkedésének és relatív szorpció erősségének ismerete aranyfelületen eltérő koncentrációjú ($c = 0,1$ és 1 mol dm^{-3}) HClO_4 alapelektrolitban számos lehetőséget nyújt a további kutatásokra (pl: pH-függés, hőmérsékletfüggés, koncentrációfüggés, indukált és szimultán adszorpció vizsgálatok stb.). A jól megválasztott alapelektrolit fontosságát igazolja továbbá, hogy a ClO_4^- ionok adszorpciója nemesfém elektródokon rendkívül csekély, specifikus megkötődésük nem igazolható [34, 45, 52, 95-99, 110]. Ezzel összefüggésben vizsgálták néhány anion relatív szorpció erősségét polikristályos platina- és aranyelektrodokon. A vizsgálatok alapján következő anion adszorpció sorrendet állapították meg [95, 110]:



A vázolt relatív szorpció erősségi sorrend igazolja, hogy az aranyfelületen a ClO_4^- és a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok közti aktív kompetíciójára nem kell számítani [47, 52, 78, 110]. A HClO_4 alapelektrolit koncentrációjának növelése az oldat pH-csökkenését eredményezi, ami az oldatba adagolt $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok arányának, és az oldatszennyező komponensek (pl. Cl^- ionok) mennyiségének arányos növekedését eredményezik.

A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok adszorpciója az oxidmentes aranyfelületen reverzibilis folyamat, mértéke a kísérleti paramétereknek és az alkalmazott polarizációs vizsgálati metodikának a függvénye [34, 47, 52]. Ezenkívül irodalmi adatok igazolják [52, 100], hogy a zavaró

szennyeződések, szennyező ionok hatását még ultrasztizta körülmények között sem lehet teljes mértékben kiküszöbölni. A szennyeződések az oldatfázisban még igen kis mennyiségben is hatással vannak a felülethez gyengén kötődő $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok felületi többletkoncentrációjának értékére. Ez a folyamat a regisztrált voltammogramon nem okoz látható változást.

A kis érdességi tényezőjű aranyelektródokon 0,05 – 1,20 V (vs. RHE) potenciál intervallumban a Cl^- ionok adszorpciójának mértéke lineárisan növekszik [33, 34, 51, 99, 110]. Kolics és munkatársai [33] 1,20 V (vs. RHE) potenciálértéknél magasabb potenciálértékeken mért eredményei igazolták a Cl^- ionok kemiszorpcióját az aranyfelületen. Az aranyfelület durvasági tényezőjének a mérés során kismértékben bekövetkező változásának vizsgálatával kapcsolatban több kutatócsoport is arra a következtetésre jutott, hogy a felületen megkötődött Cl^- ionok mobilitására a felületi aranyatomok hatással vannak [34, 97, 110]. Az aranyfelület felületi morfológiájában a Cl^- ionok feldúsulása az 1,2 V-nál pozitívabb potenciálokra kemiszorpció folyamat eredménye, és a jelenség során felületi kloro-komplexek képződnek [33, 97].

2.3.2 A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és Cl^- ionok adszorpciója megnövelt érdességi tényezőjű nemesfém elektródokon

A szulfát/hidrogénszulfát ionok és kloridionok adszorpciójának vizsgálatával megnövelt felületű nemesfém elektródokon *in-situ* módszerekre támaszkodva főleg Horányi kutatócsoportja foglalkozott [47, 111, 112]. A vizsgált anionok platinázott platina felületen végbemenő nem *in-situ* nyomjelzéses eljárással mért adszorpciójával csupán néhány tanulmány foglalkozik [20, 50]. Horányi György munkássága remekül tükrözi a jelenség komplikált mivoltát [13, 49, 57, 58, 61, 62, 64-66, 113].

Horányi és Rizmayer [47] *in-situ* fólia-módszerrel vizsgálta $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és Cl^- ionok adszorpcióját nagy érdességi tényezőjű ($\gamma \sim 100$) porózus felületű arany elektródon. Publikációjukban rámutattak arra a tényre, miszerint minél nagyobb az alkalmazott elektród valódi felülete a geometriai felülethez képest, az alkalmazni kívánt nyomjelzéses módszer annál pontosabb eredményt ad. Vizsgálati eredményeik alapján elmondható, hogy a Cl^- ionok adszorpciójának jellege az arany felületen nem tér el a platina-, réz- és palládium elektródon mért adszorpciók karaktertől. Továbbá arra következtettek, hogy a kloridionok nem csak a platina felületén gátolják az oxidréteg képződést, de hasonló jelenséget tapasztaltak arany elektród esetében is.

Ugyanezen szerzőpáros hangsúlyozza a platinázott platinán mért kloridion-adszorpciós tanulmányában [62], hogy minél kisebb a jelzett ionok oldatbeli koncentrációja, az adszorpciós folyamat a felületen annál lassúbb, amit részben a platina réteg diffúziós korlátainak, részben pedig a réteg porózus szerkezetének tulajdonítható. A potenciálfüggéses vizsgálat eredményei alapján kijelenthető, hogy 1,05–1,1 V-nál (vs. RHE) az oldatban kis koncentrációban jelenlévő Cl^- ionok nem gátolják a felületi Pt/O specieszek képződését. A potenciálérték $E > 1,1$ V (vs. RHE) emelésével azonban megfigyelték a Pt-felület irreverzibilis átalakulását, ami a felülethez erősen kötődő felületi oxidok jelenlétére utal. Ennek eredményeként a kloridion adszorpció mértékében csökkenést figyeltek meg, továbbá a felület állapotában bekövetkező változás a kloridionok adszorpciójának potenciálfüggetlen látszólagos irreverzibilitását eredményezi. A kloridionok deszorpciója a képződött felületi oxidok miatt lassú folyamat.

Horányi [57] kísérletet tett a fólia-módszer mérés technikai paramétereinek figyelembevételével kloridion adszorpció mértékének meghatározására is – nem elektrokémiai úton előállított – platina porral beszórt fólián. Az intenzitás-növekmény az oldat többszöri, ciklikus keverését követően is reprodukálható volt. Véleménye szerint nincs alapvető különbség a platinázott aranyfólia és a platina porral megszórt aranyfólia elektrokémiai tulajdonságai között. A [57] közlemény folytatásaként megjelent szintén Horányi és munkatársai [58] által készített tanulmányban a szerzők részletezik azon tapasztalatukat, miszerint a frissen leválasztott platina réteg és a már többször használt, és „öregedett” platina felületek között eltérő adszorpciós kapacitás figyelhető meg. Széles koncentráció tartományban vizsgálták a különböző állapotú platinázott platina felületen végbemenő kloridion adszorpciót. Megfigyeléseik szerint a frissen készített elektródon bekövetkező kloridion adszorpció I_{ads}/cpm vs. E/mV függvényen ábrázolt görbéin 0,25–0,30 V (vs. RHE) potenciáltartományban egy plató figyelhető meg. A korábban készített és adszorpciós mérésekre már használt elektródok felületén végbemenő kloridion adszorpció ábrázolásakor ez a plató nem jelentkezett, a felület adszorpciós képessége a potenciál függvényében közel lineárisnak mondható. A jelenséget Horányi egyéb klorid adszorpcióval foglalkozó publikációjában is részletezi [49, 66].

Horányi [49] kísérletet tett szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciójának kvantitatív meghatározására platinázott platina felületen. Eredményei alapján elmondható, hogy a 0 pH-jú HClO_4 oldatban a szulfát/hidrogénszulfát ionok felületi többletkoncentrációja $1,7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, amire az oldatban kis mennyiségben jelenlévő kloridion szennyezés

leszorító hatással van. Egy 1998-as tanulmányban Horányi [60] a platinázott platina felület kettősréteg-tartományában vizsgálta a HSO_4^- , H_2PO_4^- , Cl^- és ClO_4^- anionok specifikus adszorpcióját. Eredményei alapján a platinázott platina felületen kialakult relatív adszorpciók sorrend analóg a kis érdességi tényezőjű arany és platina elektródokon kialakult adszorpciók sorrenddel.

3 Célkitűzések

A radioizotópos nyomjelzéstechnika napjainkig elterjedt és széles körben alkalmazott *in-situ* módszerei hatékonyan felhasználhatók szorpciós folyamatok nyomon követésére fém / elektrolit oldat határfelületeken. Az *in-situ* eljárások mérés technikai szempontból három csoportba sorolhatók: vékonyréteg-, fólia-, elektródsüllyesztéses módszer (és ennek vékonyrés változata). Az elektródsüllyesztéses módszer és vékonyrés-módszer hátrányának sorolható be, hogy az eljárást kompakt fémfelületek tanulmányozására dolgozták ki, így nem alkalmazható porózus felületű, esetleg oxidokkal bevont fémfelületeken történő szorpciós és transzport folyamatok elemzésére.

Elsődleges célom volt az elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változata alkalmazhatóságának és korlátainak meghatározása ^{35}S -tel jelzett $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- anionok megkötődésének vizsgálatával polikristályos Au és Pt felületeken. A polikristályos platina felületen célom volt kizorítós vizsgálatokat végezni inaktív H_3BO_3 -al, hogy a vizsgált anionok eddig ismert relatív adszorpciós sorrendjét új, eddig nem tanulmányozott molekulával egészítsem ki. Másodlagos célom volt a Horváth és munkatársai [114] közelmúltban publikált vékonyrés-módszer mérés technikai alapelveinek porózus felületekkel kölcsönhatásba lépő, kis fajlagos aktivitású (^{36}Cl) specieszek szorpciós és kinetikai folyamatainak tanulmányozására kiterjesztett elméleti összefüggések alkalmazhatóságának vizsgálata. A levezetett összefüggés alapján validálási kísérletek elvégzését tűztem ki célul a vizsgált anionok kvantitatív megkötődésére vonatkozóan eltérő érdességi tényezőjű, de legalább $\gamma > 10$ platinázott platina elektródon. A ^{36}Cl adszorpció publikációban ismertetett összefüggései alapján számolt felületi többletkoncentráció eredményeit kívántam összehasonlítani más módszerekkel mért és kalkulált felületi többletkoncentráció eredményekkel. A kloridion adszorpciós eredmények alapján adszorpciós vizsgálatok elvégzését tűztem ki célul porózus platina/ ^{35}S -tel jelzett $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok rendszeren. A munkának egyúttal célja volt az is, hogy megbízható módszert dolgozzak ki a nagy érdességű, de megfelelő mechanikai stabilitással rendelkező platina réteg előállítására. A sima és megnövelt felületű elektródokon végbemenő adszorpciós folyamatok eredményei alapján összehasonlító megállapításokat kívántam tenni a vizsgált anionok szorpciós és kinetikai jellemzésére. Az elvégzett munka tükrében hangsúlyozom, hogy az elméleti módszerfejlesztés Horváth Dávid doktorandusz munkájának tekinthető. Ennek tükrében az 5. és 6. fejezetben tárgyalt kísérleti munka, valamint az ahhoz kapcsolódó kiértékelés és értelmezés teljes egészében saját munka.

4 Elméleti áttekintés

4.1 A vékonyrés-módszer alkalmazhatóságának korlátai

Mint ahogy azt a 2.2.2.5 fejezetben bemutattam, a vékonyrés-módszer kiválóan alkalmas a szorpciós folyamatokkal összefüggő anyag- és töltéstranszport paraméterfüggő vizsgálatára kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$), sima elektródok felületén az adszorbeátumra nézve híg ($c \leq 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) vizes oldatban. A kellően vékony rés kialakulásának azonban feltétele az optikailag polírozott elektródfelületek használata. Ez a tény determinálja a módszer alkalmazhatóságának korlátait, amelyek az alábbiakban foglalhatók össze:

1). A módszer korlátozottan használható porózus rétegekkel borított, kompakt ipari fémfelületek (pl. vastag oxidréteggel borított acélminták, vagy nagy valódi felületű ipari katalizátorok) vizsgálatára.

2). Az eljárás korlátozottan alkalmas kis fajlagos aktivitású jelzett specieszek szorpciós folyamatainak nyomon követésére, illetve a felületi többletkoncentráció kvantitatív meghatározására.

Ez utóbbi megállapítás magyarázata az, hogy a vékonyrés-technika érzékenysége kis fajlagos aktivitású specieszek és kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$), sima elektródfelületek alkalmazása esetén nem kielégítő. A módszer érzékenységét a hasznos jel/háttér (zaj) aránya szabja meg. A háttérzajt a résből (I_{gap}) származó, míg a hasznos jelet (I_{ads}) a sima felületen szorbeálódott specieszek által emittált sugárzás intenzitása határozza meg. Az I_{gap} értéke optikailag polírozott felületek kialakításával minimálisra csökkenthető. Ugyanakkor, az így kialakított sima elektródfelület alapvetően limitálja az I_{ads} nagyságát is. Ekkor az érzékenység növelésének, azaz a kimutathatósági határ csökkentésének egyetlen eszköze a nyomjelzett anyagfajta fajlagos aktivitásának növelése. Hosszú felezési idejű izotópoknál erre nincs mód.

Példaként tekintsük át a Cl^- -adszorpció radioizotópos nyomjelzéses vizsgálatának lehetőségeit polikristályos platina felületén. A jelenleg kereskedelmi forgalomban beszerezhető legnagyobb fajlagos aktivitású ^{36}Cl izotóp moláris aktivitása: $\sim 4,4 \times 10^{10} \text{ Bq mol}^{-1}$. A vizsgált munkaelektrod geometriai felülete $0,785 \text{ cm}^2$, érdességi tényezője $\gamma \leq 1,2$. A (4) egyenletet átrendezve és ezen értékeket behelyettesítve a legkisebb kimutatható felületi többletkoncentráció $\Gamma_{lim} \sim 4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ -nek adódik. Elfogadva azt, hogy monoréteg Cl^- -borítottság kialakulásához – a szorosan illeszkedő Cl^- ionok által elfoglalt felülethányadot figyelembe véve – kb. $\Gamma_{sat} = 2,7 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ felületi többletkoncentráció szükséges [32], a kloridionok mennyisége a vékonyrés-módszerrel csak $\Gamma_{lim}/\Gamma_{sat} \sim 0,15$ monoréteg felett mutatható ki. Közismert, hogy a felületi borítottság alapvetően függ az

elektród anyagi minőségétől és kristálytani orientációjától. Szakirodalmi adatok igazolják, hogy a polikristályos Au felület Cl^- -borítottsága $c \geq 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ Cl^- koncentrációjú vizes oldatokban meghaladja a fenti értéket [33, 34]. Ugyanakkor, az oxidmentes Pt felület borítottsága $c \leq 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ oldatkonzentráció esetében kisebb, mint 0,15 monoréteg [32, 62]. Következésképpen, a kloridion adszorpció kis valódi felületű oxidmentes platina elektródon híg ($c \leq 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) vizes oldatból a vékonyrés-módszerrel nem mérhető. A probléma megoldásaként az érdességi tényező megnövelése a cél, azaz porózus rétegekkel borított kompakt elektródfelületek kialakítása.

A vázolt mérés technikai korlátok kiküszöbölhetővé válnak, amennyiben a korábban alkalmazott elméleti alapokat kiterjesztjük nagy érdességi tényezőjű kompakt fém elektródokon keletkezett porózus szerkezetű rétegen bekövetkező kis fajlagos aktivitású jelzett specieszek adszorpciójának meghatározására.

A mérés technikai továbbfejlesztés magába foglalja:

- a vékonyrés nyomjelzéses módszer korábbiakban a felületi többletkoncentráció meghatározására használt elméleti összefüggéseinek újragondolása porózus felületekre;
- az új összefüggés alkalmazhatóságának igazolása egy paramétereiben jól körülírható porózus felületű kompakt fém elektród/ folyékony elektrolit határfelületén végbemenő töltésátlépéses folyamatok vizsgálatával;
- további szorpciós, korróziós és kontaminációs folyamatok vizsgálata porózus réteggel borított ipari fém mintákon bekövetkező anion adszorpció mennyiségi meghatározására (pl. oxidréteggel bevont gőzfejlesztő csövek, nemesfém katalizátorok).

4.2 Felületi többletkoncentráció meghatározása nagy érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) felületek esetében

A 4.1 fejezetben leírtak alapján jelen fejezetben a mérés technikai fejlesztések és pontosítások kerülnek röviden bemutatásra. A kis fajlagos aktivitású jelzett specieszek $\gamma > 10$ érdességi tényezőjű porózus felületen végbemenő adszorpciójának mennyiségi meghatározására vonatkozó elméleti összefüggéseket nemrégiben Horváth és munkatársai vezették le [114].

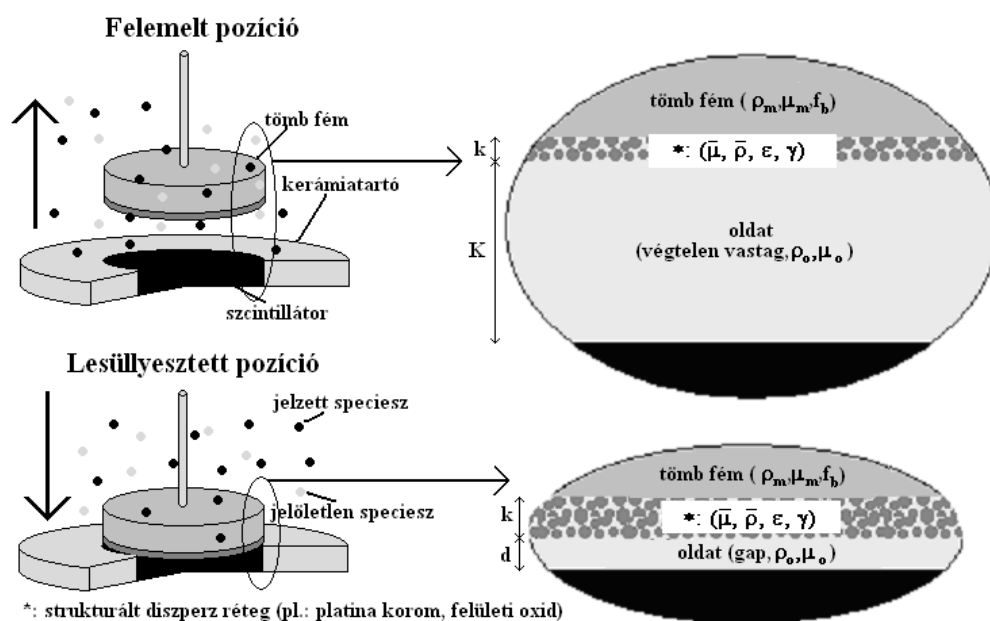
A bemutatásra kerülő összefüggések lehetőséget teremtenek különböző – akár kis fajlagos aktivitású – jelzett specieszek felületi többletkoncentrációjának (Γ) meghatározására porózus felületi szerkezetű ipari mintákon is (pl. magnetittel borított acél).

A munkaelektrod 13. ábrán vázolt két eltérő pozíciójában – felemelt (adszorpciós) és lesüllyesztett (mérési) – detektálható intenzitás adatok a következőképpen értelmezendők:

Az elektród felemelt állapotában megtörténik a jelzett specieszek adszorpciója a felületen. Ekkor a munkaelektrod a detektortól a vizsgált jelzett anionból eredő sugárzás hatótávolságát figyelembe véve végtelen messze van; tehát a mért intenzitás megegyezik a *végtelen vastag* oldatrétegből származó intenzitással (I_{sol}), amelyet az (1) egyenlet ír le.

Az elektród leszorított állapotában a mérhető intenzitásnak 3 forrása lehetséges:

1. a munkaelektrod és a detektor közti résben maradt oldatból származó intenzitás (I_{gap})
2. a porózus felületi tartományban jelenlévő oldatból eredő intenzitás (I_{disp})
3. a megkötődött adszorptívum által emittált sugárzás intenzitása (I_{ads})



13. ábra Az elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változat porózus felületi szerkezetű munkaelektrodjának két mérési pozíciója: a felemelt és a lesüllyesztett pozíciók.

Az eltérő forrásokból kiinduló β -részecskék különböző közegekben nyelődnek el, illetve szóródnak:

1. Az ún. résből induló intenzitás (I_{gap}): Feltéve, hogy a közbezárt oldatrétegből (gap) származó elektronok részben visszaszóródnak a porózus határfelületi rétegből (ez utóbbi tartomány f_b értéke azonos a tömbfém visszaszórási tényezőjével), és az így visszaszórt elektronok részben el is nyelődnek a d vastagságú oldatban. Így az I_{gap} -et egyszerűsítés és integrálás után a következő egyenlet írja le:

$$I_{gap} = \alpha q I_0 c \frac{1}{\mu_o \rho_o} [1 - \exp(-\mu_o \rho_o d)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\mu_o \rho_o d)] \quad (11)$$

2. Porózus rétegből eredő intenzitás (I_{disp}): A porózus réteg qdx térfogatában εqdx térfogatú oldatban $c\varepsilon qdx$ anyagmennyiségű jelzett speciesz van. Belátva, hogy a porózus rétegben levő oldatból származó sugárzás részlegesen visszaverődik a szilárd tömbfázisból, és ez a visszavert sugárzás a detektor felé közvetlenül irányuló sugárzással együtt részlegesen elnyelődik magában a porózus rétegben és a résben is, az I_{disp} -t integrálás és összevonás után az alábbi egyenlettel írja le:

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] \exp(-\mu_o \rho_o d) \quad (12)$$

ahol

ε : porozitás (folyadék térfogat / teljes térfogat a porózus rétegben) [-]

ρ_m : a pórusfalat alkotó fém sűrűsége [g cm^{-3}]

$\bar{\rho}$: a struktúrált porózus tartomány átlagos sűrűsége [g cm^{-3}];

$$\bar{\rho} = \varepsilon \rho_o + (1 - \varepsilon) \rho_m$$

μ_m : a pórusfalat alkotó fém tömegabszorpciós együtthatója [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]

$\bar{\mu}$: a struktúrált porózus réteg átlagos tömegabszorpciós együtthatója [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$];

$$\bar{\mu} = \varepsilon \mu_o + (1 - \varepsilon) \mu_m$$

k : a struktúrált porózus réteg vastagsága [cm]

3. A megkötődött jelzett specieszek által emittált intenzitás (I_{ads}) meghatározása: A megkötődő specieszek Γ felületi többletkoncentrációt eredményeznek a porózus (diszpergált) adszorbens felületén, a vizsgált elemi térfogatban levő $(1 - \varepsilon) \rho_m q dx$ mennyiségű és a , fajlagos felületű porózus réteg $(1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma q dx$ jelzett specieszt hordoz. A porózus adszorbens felületén megkötődött specieszek által emittált sugárzás a porózus rétegben lévő oldatból kiinduló

sugárzással megegyező úton juthat el a detektorba (leszámítva a tömbi fázisról történő visszaverődést megelőző abszorpciót I_{disp} esetében), így az I_{ads} -ot leíró összefüggés integrálás és egyszerűsítés után:

$$I_{ads} = \alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] \exp(-\mu_o \rho_o d) \quad (13)$$

ahol a_s : a strukturált porózus réteg fajlagos felülete [$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]

Amennyiben a résben levő oldatréteg vastagsága elhanyagolható a sugárzás hatótávolságához képest, akkor $\mu_o \rho_o d \ll 1$, így az $\exp(-\mu_o \rho_o d) \approx 1 - \mu_o \rho_o d$ közelítés kielégítő pontossággal alkalmazható.

A fenti összefüggést alkalmazva (11), (12), (13) egyenletek tovább egyszerűsödnek:

$$I_{gap} = \alpha q I_0 c d [1 + (f_b - 1)(1 - \mu_o \rho_o d)] \quad (14)$$

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] (1 - \mu_o \rho_o d) \quad (15)$$

$$I_{ads} = \alpha q I_0 (1 - \varepsilon) a_s \rho_m \Gamma \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] (1 - \mu_o \rho_o d) \quad (16)$$

Határesetben $k \rightarrow 0$, $\varepsilon \rightarrow 0$, $\bar{\mu} \rightarrow \mu$, $\bar{\rho} \rightarrow \rho$, ekkor a (14), (16) egyenletek az optikailag polírozott elektródfelületekre levezetett (2), (3) egyenletekké egyszerűsödnek.

A részletezett megfontolások tükrében kulcsfontosságú feladat – az adott fém / elektrolit oldat heterogén rendszer vizsgálatát megelőzően a porózus rétegvastagság (k) azon optimális értékének meghatározása, amelynél a hasznos jel a háttér (zaj)-hoz képest maximális. A háttérzajt a résből (I_{gap}) és a porózus réteg oldattartalmából (I_{disp}) ered, míg a hasznos jel (I_{ads}) a pórusfalat alkotó szemcséken szorbeálódott specieszektől származik. A háttérzaj növekszik a rés (gap) d vastagságával, illetve függ a porózus réteg jellemzőitől. A hasznos jel mértékét kizárólag a porózus réteg paraméterei befolyásolják. A porózus szerkezetű rétegből származó jelek nagysága függ a réteg homogenitásától, szemcseméretétől, vastagságától és porozitásától. Emellett figyelembe kell venni a sugárzás maximális energiáját, ezen keresztül

a hatótávolságát. A fentiekből adódóan k optimális értékének meghatározásához rendszer-specifikusan kell vizsgálni I_{ads} , I_{disp} , és I_{gap} értékét.

4.2.1 Porózus felületű Pt réteg leválasztásának optimalizálása kloridion adszorpció mérésére vizes oldatból ^{36}Cl alkalmazásával

A módszerfejlesztés elsődleges célja az optimális mérés technikai körülmények és alapösszefüggések kidolgozása kloridion adszorpció mértékének kvantitatív meghatározására ipari jelentőségű fém szerkezeti anyagfelületeken. Az optimalizálás során referencia felületként egy jól ismert, viszonylag egyszerűen modellezhető és kémiai inert felület, a struktúrált platina réteggel bevont platinaelektród szolgált. A fejezet további részében bemutatásra kerülő adatok a ^{36}Cl -ral jelzett kloridionok híg vizes oldata/platinaelektród rendszerre vonatkoznak.

Mindenekelőtt hangsúlyozni kell, hogy a résben levő folyadékfilm vastagságának felső határa $d = 0,003$ centiméter, azaz 30 mikrométer. Ez az érték kisebb, mint a ^{36}Cl által emittált béta-sugárzás ($E_{max} = 0,714$ MeV) vízben becsült hatótávolságának ($\sim 0,32$ cm) századrésze (1. táblázat). Következésképpen a rés vastagsága a ^{36}Cl vonatkozásában *végtelen vékony*nak tekinthető, azaz benne a β -sugárzás abszorpciója lineáris függvénye a megtett útnak.

hatótávolság	μ_o	ρ_o	$\bar{\mu}$	$\bar{\rho}$
3230 μm	28,55 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$	1,00 g cm^{-3}	33,07 $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$	7,135 g cm^{-3}

1. táblázat A porózus felületű platina/ ^{36}Cl rendszerre vonatkozó adatok.

Amennyiben a mérés során a konstans, csak anyagi minőségtől függő tényezők egy-egy állandóba kerül összevonásra, a hasznos jel/háttér zaj viszony az alábbi összefüggéssel írható le:

$$\frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} = \frac{a_s \rho_m \Gamma}{c} \frac{\varphi}{\psi + \omega} \quad (17)$$

ahol

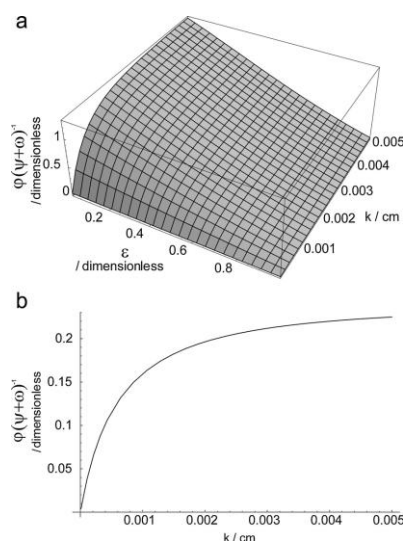
$$\varphi = (1 - \varepsilon) \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] (1 - \mu_o \rho_o d) \quad (18)$$

$$\psi = \varepsilon \frac{1}{\bar{\mu} \bar{\rho}} [1 - \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] [1 + (f_b - 1) \exp(-\bar{\mu} \bar{\rho} k)] (1 - \mu_o \rho_o d) \quad (19)$$

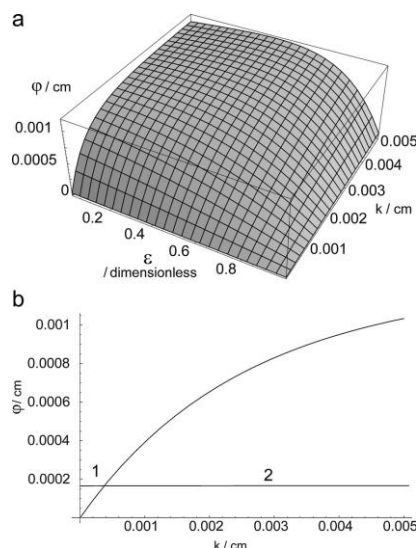
$$\omega = d [1 + (f_b - 1) (1 - \mu_o \rho_o d)] \quad (20)$$

A (20) egyenletből kitűnik, hogy az $I_{ads}/(I_{disp}+I_{gap})$ hányados maximuma azon ε és k változóknál található, ahol adott egyensúlyi Γ -értékek mellett a $\varphi'(\psi+\omega)$ függvénynek maximuma van. A továbbiakban ez utóbbi hányados vizsgálatát mutatom be.

A 14-15. ábrák diagramjain láthatók a $\varphi'(\psi+\omega)$ hányadosnak, illetve φ -nek az ε és a k függvényében ábrázolt háromdimenziós képe, valamint ugyanezen kifejezéseknek csak a k függvényében $\varepsilon = 0,7$ értéknél történő ábrázolása.



14. ábra A $\varphi'(\psi+\omega)$ hányados értéke a rétegvastagság (k) és a porozitás (ε) függvényében az (a) ábrán, illetve csak a rétegvastagság (k) függvényében a (b) ábrán ($\varepsilon = 0,7$ -es értéknél) [114].



15. ábra A φ értéke a rétegvastagság (a) (k) és a porozitás (ε) függvényében és (b) csak a rétegvastagság (k) függvényében ($\varepsilon = 0,7$ -es értéknél) [114].

Tekintettel arra, hogy az $I_{ads}/(I_{disp}+I_{gap})$ hányados maximuma azon ε és k változóknál található, ahol adott egyensúlyi Γ -értékek mellett a $\varphi'(\psi'+\omega)$ függvénynek maximuma van (17. egyenlet), illetve a φ vs. k függvény lineáris, a 15.(b) ábra alapján 2 tartomány különíthető el:

1. „Végtelen vékony” felületi réteg

A 15.(b) ábra 1-es tartományában a porózus felületi réteg a béta-sugárzás önabszorpciós kölcsönhatására nézve „végtelen vékony”-nak tekinthető. Ekkor a φ vs. k függvény egyenessel közelíthető, azaz a mért intenzitás (I_{ads}) és a rétegvastagság (k) értéke között lineáris összefüggés van. Az ábrából kitűnik, hogy a *végtelen vékony* tartomány felső határa körülbelül $k = 4 \mu\text{m}$ -nél található. Ez jól korrelál azzal a tapasztalati ténnyel, miszerint a *végtelen vékony* réteg felső határa a sugárzás adott közegben becsült hatótávolságának körülbelül századrésze (lásd 1. táblázat). Amennyiben az adszorpciós méréseket ebben a tartományban végzem, a $\bar{\mu}\rho k \ll 1$ és így $\exp(-\bar{\mu}\rho k) \approx 1 - \bar{\mu}\rho k$ helyettesítés megtehető, valamint bevezetve γ érdességi tényezőt ($\gamma = (1 - \varepsilon)\rho_m a_s k$), a (15), (16) egyenletek tovább egyszerűsödnek:

$$I_{disp} = \alpha q I_0 c \varepsilon k [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\rho k)](1 - \mu_o \rho_o d) \quad (21)$$

$$I_{ads} = \alpha q I_0 \gamma \Gamma [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\rho k)](1 - \mu_o \rho_o d) \quad (22)$$

A (14), (21), (22) összefüggéseket alkalmazva az adszorpció mértéke az alábbi egyenlettel írható le:

$$\frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} = \frac{\gamma \Gamma}{c} \frac{\varphi'}{\psi' + \omega'} \quad (23)$$

ahol

$$\varphi' = [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\rho k)](1 - \mu_o \rho_o d) \quad (24)$$

$$\psi' = \varepsilon k [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu}\rho k)](1 - \mu_o \rho_o d) \quad (25)$$

$$\omega' = d [1 + (f_b - 1)(1 - \mu_o \rho_o d)] \quad (26)$$

A (23) egyenletet átalakítva, *végtelen vékony* rétegek esetében a felületi többletkoncentráció értéke az alábbi egyenlettel írható le:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} \frac{c}{\gamma} \frac{\psi' + \omega'}{\phi'} \quad (27)$$

A *végtelen vékony* tartományban végzett adszorpciós vizsgálatok előnye, hogy a kis leválasztott rétegvastagságnak köszönhetően gyorsan beáll a szorpciós egyensúly. Hátránya azonban, hogy a porózus réteg szemcsemérete nanoméretű skálán is egyenletes kell hogy legyen, így a porózus felület elsősorban mesterségesen (pl. laboratóriumban) előállított mintafelületeket feltételez. A *végtelen vékony* tartományba eső rétegek leválasztása esetében mérés-technikai szempontból a rétegvastagságot célszerű a felső határ közelében beállítani, mivel ekkor a hasznos jel/háttérzaj arány is maximális. Ez utóbbinak alapvető feltétele a felületközeli és a mélyebben elhelyezkedő rétegalkotók azonos felületkémi viselkedése. Elméleti jelentősége mellett az 1. tartományban végrehajtott vizsgálatok lehetőséget adnak ipari jelentőségű rendszerek (folyamatok) modellezésére (pl. elektrokatalitikus jelenségek porózus katalizátor felületeken, vagy korróziós folyamatok vékony passzív réteggel borított acélfelületeken).

2. „Végtelen vastag” felületi réteg

A 15.(b) ábra 2. tartománya a detektálás szempontjából az ún. „*végtelen vastag*” tartomány. A tartomány felső határa a sugárzás adott közegben mérhető hatótávolságának a fele. E pont felett telítésbe megy át a görbe, azaz a további rétegvastagság-növelés nem vonja maga után a mért intenzitás jelentősebb növekedését. A munkapontot ezen érték alatt célszerű megválasztani.

A *végtelen vastag* tartományban minél nagyobb k értéke, annál nagyobb a $\phi'(\psi + \omega)$ hányados. Ugyanakkor túl nagy rétegvastagság esetében hosszú időt igényel az egyensúly kialakulása, ami nagymértékben megnöveli a mérés időtartamát. A munkapont *végtelen vastag* réteg tartományban történő megválasztásának kétségtelen előnye, hogy a néhány száz 10 μm vastagságú réteget viszonylag nagyobb méretű szemcsék is alkotják. Következésképpen, akár ipari létesítményekből származó mintafelületek (pl. felületi oxidréteggel borított sík felületek) is vizsgálhatóvá válnak a nyomjelzéses módszer segítségével.

A (17) egyenletben az a_s , ρ_m , c állandók ismertek. Adott porózus felületi réteg esetében k és ε értéke meghatározható (közvetlenül mérhető vagy közvetett mérés alapján számolható),

az I_{ads} , illetve $I_{disp}+I_{gap}$ értéke mérhető. Így a mért és ismert adatok alapján a felületi többletkoncentráció az alábbi egyenlettel becsülhető:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} \frac{c}{a_s \rho_m} \frac{\psi + \omega}{\varphi} \quad (28)$$

4.2.2 A felületi többletkoncentráció becslése végtelen vékony réteg esetében

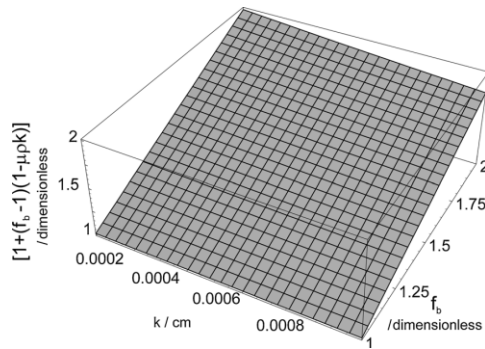
A felületi többletkoncentráció értékének meghatározására kidolgozott (27) összefüggés viszonylag összetett, így alkalmazása nehézkes és időigényes. A különböző paraméterek hatásainak tematikus vizsgálatával azonban az egyenlet lényegesen egyszerűbben is felírható.

A (27) összefüggés felírható az alábbi alakban:

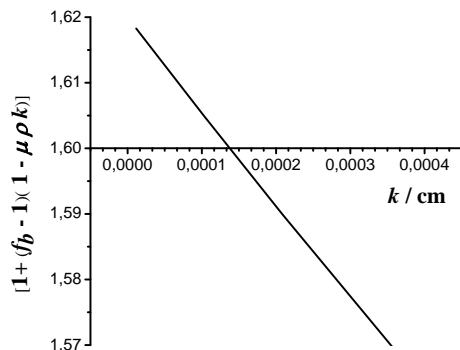
$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} \frac{c}{\gamma} \left(\varepsilon k + \frac{d[1+(f_b-1)(1-\mu_o \rho_o d)]}{[1+(f_b-1)(1-\bar{\mu} \rho k)](1-\mu_o \rho_o d)} \right) \quad (29)$$

Mint látható, a (29) egyenlet első két tagja lényegében megegyezik a (6) összefüggés első két tagjával, figyelembe véve azt a tényt, hogy a háttérzajt porózus felületeken az $I_{disp}+I_{gap}$, míg sima felületen az I_{gap} intenzitás érték adja meg. A k , illetve f_b függvényében értelmezhető a két összefüggés harmadik tagja közti különbség, a $[1+(f_b-1)(1-\mu \rho k)]$ kifejezés változása.

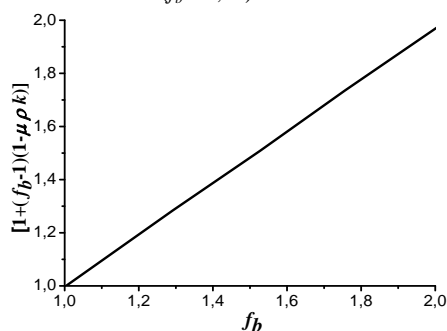
A 16. ábra szemlélteti az $[1+(f_b-1)(1-\mu \rho k)]$ kifejezés változását az említett két paraméter függvényében. A 17. ábra az $[1+(f_b-1)(1-\mu \rho k)]$ vs. k függvényt a Pt/³⁶Cl rendszerre jellemző telítési visszاسzórás tényező ($f_b = 1,62$) értéknél, míg a 18. ábra $[1+(f_b-1)(1-\mu \rho k)]$ vs. f_b függvényt mutatja állandó rétegvastagság esetében ($k = 1 \mu\text{m}$).



16. ábra A $[1+(f_b-1)(1-\mu \rho k)]$ kifejezés változása a rétegvastagság (k) és a telítési visszاسzórás tényező (f_b) függvényében [114].



17. ábra A $[1+(f_b-1)(1-\mu\rho k)]$ kifejezés változása a rétegvastagság (k) függvényében ($f_b = 1,62$).



18. ábra A $[1+(f_b-1)(1-\mu\rho k)]$ kifejezés változása a telítési visszaszóródási tényező (f_b) függvényében ($k = 1\mu\text{m}$).

A 17. és 18. ábrákból megállapítható, hogy a telítési visszaszóródási tényező teljes tartományában, melynek értéke 1 és 2 közé esik, a zárójeles kifejezés nagyon jó közelítéssel megegyezik f_b értékével, a hiba elhanyagolható. A vizsgált kifejezés értékének függése a porózus réteg vastagságától a 0,1–4 μm tartományban kevesebb, mint 5% (17. ábra). Ezen megfontolások alapján – Kolics és munkatársainak [25] következtetéseit is figyelembe véve – a (29) összefüggés egyszerűsíthető:

$$\Gamma = \frac{I_{ads}}{I_{disp} + I_{gap}} \frac{c}{\gamma} (\varepsilon k + d) \quad (30)$$

Tehát *végtelen vékony* porózus rétegekkel borított elektródok esetében a detektor és munkaelektrod felülete között kialakuló folyadékfilm (rés) vastagsága az $(\varepsilon k + d)$ kifejezéssel jól közelíthető. Ugyanakkor, felmerül a kérdés: Adott mérési sorozatban hogyan határozható meg ezen kifejezés értéke?

A $(\varepsilon k + d)$ meghatározásához a (14), (21) kifejezések összegének, valamint az (1) összefüggésnek a hányadosát kell áttekinteni.

$$\frac{I_{gap} + I_{disp}}{I_{sol}} = \mu_o \rho_o \{ d [1 + (f_b - 1)(1 - \mu_o \rho_o d)] + \varepsilon k [1 + (f_b - 1)(1 - \bar{\mu} \bar{\rho} k)] (1 - \mu_o \rho_o d) \} \quad (31)$$

Az egyes tagok értékének a különböző rendszerekre való vizsgálatát az összes zárójel felbontása teszi lehetővé. Ez a felbontás az alábbi megkötések mellett tehető meg: a számolások a *végtelen vékony* rétegre vonatkoznak, mely esetben k maximális értéke 0,004 cm. A kis érdeességi tényezőjű elektródfelület esetében mérhető d értékét 30 μm -ben maximálva 0,003 cm-nek adódik. Ezen értékeket behelyettesítve, a (31) egyenlet egyes tagjainak értéke kiszámolható. 4 μm -es platinaréteg vastagság, illetve 30 μm -es folyadék-rés vastagság esetében, ha a (31) összefüggés jobb oldalának harmadik (zárójeles) tagját az $f_b(d + \varepsilon k)$ kifejezéssel helyettesítem, a maximális értékeket tekintve is a hiba mindösszesen 10% körülirek adódik. Azon mérési sorozatokban, ahol a két paraméter értéke kisebb, a hiba is nagymértékben csökken. Így a (31) összefüggés egyszerűsíthető, belőle átrendezés után $(d + \varepsilon k)$ értéke a következőképpen definiálható:

$$(d + \varepsilon k) = \frac{I_{gap} + I_{disp}}{I_{sol} f_b \mu_o \rho_o} \quad (32)$$

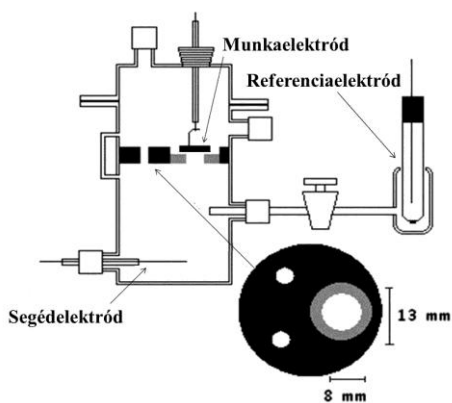
Mindezek alapján a következő megállapítások tehetők: A [114] cikkben publikált elméleti megfontolások igazolják, hogy a jelzett kloridionok felületi többletkoncentrációja meghatározható az adott energiájú sugárzás áthatolóképességére nézve *végtelen vékony* platinakorom réteggel borított kompakt Pt-elektrod felületén. A levezetett összefüggések alapján az *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változata:

- érzékenysége jelentősen megnövelhető,
- kiterjeszhető más porózus, nagy érdeességi tényezőjű ($\gamma > 10$) kompakt fém-elektrod/folyékony elektrolit határfelület vizsgálatára is.

5 Kísérleti körülmények

5.1 Porózus platina rétegek leválasztása $\gamma < 2$ Pt(poli) felületre

Horányi [115] közleménye és a korábbi előkísérletek alapján a platina leválasztás tanulmányozása a szorpciós vizsgálatokhoz is használt kis érdességi tényezőjű polikristályos platina elektródon történt, melynek a leválasztásra alkalmas felületét előzőleg optikai minőségűre políroztam a [116]-ban összefoglaltak szerint. A platina rétegek kialakítását a 19. ábrán bemutatott cellában végeztem, referencia elektródként telített kalomel elektródot (SCE), segédelektrodként pedig platina huzalt alkalmazva. A platinázó cella kialakítása a platinázó oldat és a platina minta az adszorpciós vizsgálatokra alkalmazandó felületének kizárólagos érintkezését segíti elő.

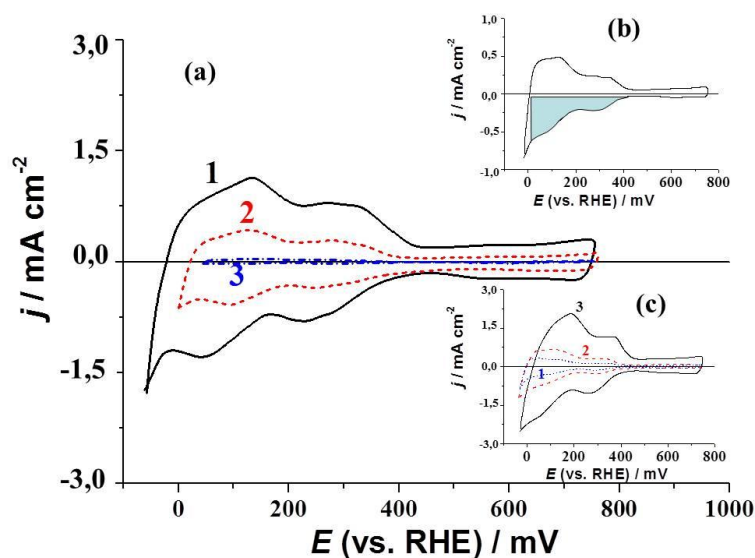


19. ábra A platina rétegek kialakításához alkalmazott elektrolizáló cella vázlata.

A leválasztást 2×10^{-2} mol dm⁻³-es K₂[PtCl₆]-ot tartalmazó 0,5 mol dm⁻³-es H₂SO₄ alapoldatból végeztem 150 mV-os potenciálon, míg a voltammetriás görbék és a felülettisztítások, valamint az előkezelések tiszta, 0,5 mol dm⁻³-es H₂SO₄ alapoldatban történtek. A fenti körülmények mellett leválasztott különböző vastagságú platina korom rétegek vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal (továbbiakban SEM), illetve ciklikus voltammetriás módszerrel történtek. A voltammetriás görbék hidrogén adszorpciós tartományából valamennyi rétegvastagság esetében meghatároztam a felületi érdességi tényező értékét [45].

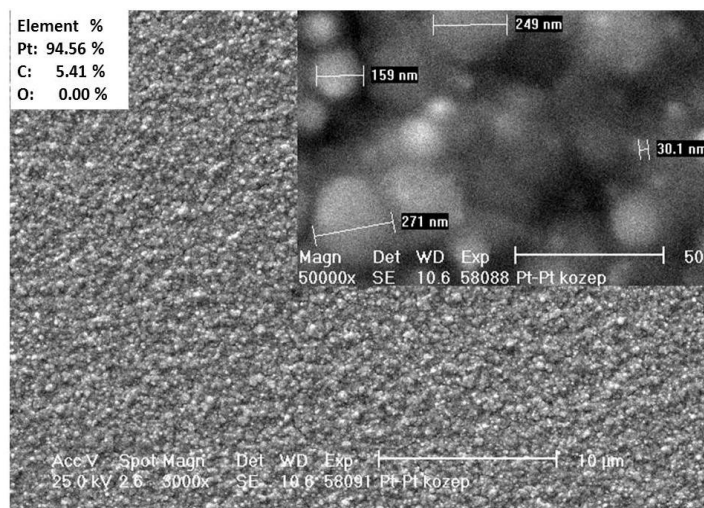
A különböző vastagságú frissen leválasztott platinázott platina felületekről – a felületek elektrokémiai viselkedésének tanulmányozása céljából – ciklikus voltammetriás görbék

vettem fel. A ciklikus voltammetriás eredményeket a 20. ábra mutatja. A 20.(a) ábrán jól látható, hogy a néhány száz nanométeres vastagságú leválasztott porózus platinarétegtől az egy mikrométeres leválasztott vastagságig az elektród valódi felületében jelentős növekedés tapasztalható. A megnövelt felületen bekövetkező anion adszorpció felületi többletkoncentrációjának (Γ) (30-as összefüggés) meghatározásához az elektród valódi felületének és ezáltal az érdességi tényezőnek ismerete elengedhetetlenül fontos. Platinafelületek esetében a valódi felület egyszerűen számolható az adott vastagságú felületről regisztrált ciklikus voltammetriás görbe hidrogén adszorpció tartományának területét, illetve a polarizációsebesség figyelembe vételével ennek töltéssűrűségét megmérve (20.(b) ábra) [45]. Az egy monorétegni hidrogén-borítottság a platina felületén $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ töltéstranszporttal jár. Az eredmények alapján elmondható, hogy néhány mikrométer platina korom réteg leválasztásával az elektród valódi felülete legalább két nagyságrenddel megnövelhető. A mérési eredmények alátámasztják azt a korábbi megállapítást is, miszerint a megnövelt felületen a teljes tartományban történő ciklikus polarizálás a felület átrendeződésével, az aktív helyek számának, illetve a valódi felület csökkenésével jár, valamint releváns információ a felület elektrokémiai viselkedéséről kis polarizációsebességnél nyerhető (lásd 20.(c) ábra) [117, 118].



20. ábra(a) A különböző érdességi tényezőjű platina rétegek $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ alapelektrolitban felvett voltammetriás görbéi. Polarizációsebesség: 25 mV s^{-1} . 1: $\gamma = 69$; 2: $\gamma = 27$; 3: $\gamma < 2$.
 (b) A hidrogén adszorpció tartomány, amelyből az adott felületek érdességi tényezője (γ) számítható.
 (c) A $0,5 \mu\text{m}$ leválasztott platinaréteg vastagságú elektród különböző polarizációs sebességeknél felvett ciklikus voltammetriás görbéi 1: $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$; 2: $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$; 3: $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

A 21. ábrán látható a 2 µm vastag leválasztott porózus platina réteg SEM felvétele, a bal felső részen pedig az energiadisziperzív röntgen elemanalízis (továbbiakban EDX) eredményei. Mint látható, a felület teljesen homogén, nagyobb kristály nem fedezhető fel a képen. A jobb felső sarokban található nagy felbontású képen láthatóak az egyes szemcsék méretei, melyek nem haladják meg a 300 nm-t egyik esetben sem.



21. ábra A platina felületre leválasztott platina korom réteg morfológiája.

A mérések eredményeként elmondható, hogy a fenti paraméterek mellett leválasztott porózus platina rétegek minden tekintetben megfelelnek a nyomjelzéses eljárás kívánalmainak. A minták reprodukálhatók, megfelelő mechanikai stabilitással rendelkeznek, szemcseméret-eloszlásuk kedvezően keskeny, és megfelelő felületre leválasztva mélységi tagoltságuk kicsi.

5.2 Radioelektrokémiai mérések

5.2.1 Anyagok és vegyszerek

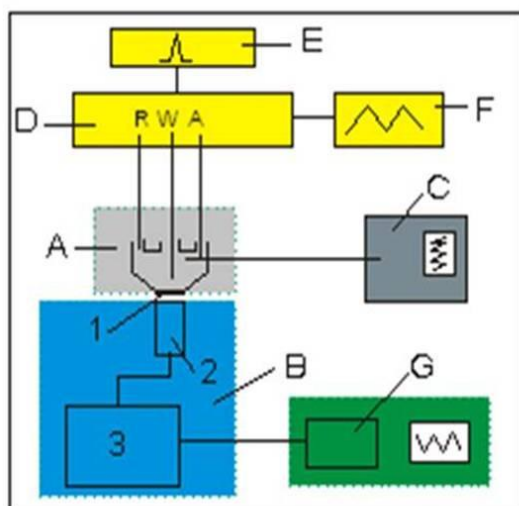
Az oldatkészítésekhez, hígításokhoz Millipore Simplicity típusú víztisztító készülékben előállított nagytisztaságú vizet, továbbá nagytisztaságú HClO₄, H₂SO₄, Na₂SO₄, HCl, H₃BO₃ (Merck, Suprapur) vegyszereket használtam. A jelzett H₂³⁵SO₄ (Izotóp Intézet Kft., $E_{\beta\max} = 0,167$ keV, $T_{1/2} = 87,32$ nap, moláris aktivitása: $3,7 \times 10^{12}$ Bq mol⁻¹) valamint Na₂³⁵SO₄ (American Radiolabeled Chemicals, Inc., a sugárzásra és a moláris aktivitásra vonatkozó adatok megegyeznek a H₂³⁵SO₄ vegyszerével) és H³⁶Cl (American Radiolabeled

Chemicals, Inc., $E_{\beta max} = 0,714 \text{ keV}$, $T_{1/2} = 3 \times 10^5 \text{ év}$, moláris aktivitása: $1 \times 10^{10} \text{ Bq mol}^{-1}$ koncentrációja minden esetben $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ volt.

A mérések szobahőmérsékleten ($\sim 22 \text{ }^\circ\text{C}$) történtek. Az O_2 és a CO_2 gázt az oldatból úgy távolítottam el, hogy a mérések folyamán argont (99,999 v/v%) vezettem át az oldaton.

5.2.2 A mérőrendszer áttekintése

Az 22. ábrán látható a radioelektrokémiai cellához kapcsolódó elektrokémiai és nukleáris mérőrendszerek elrendezése. Az elektrokémiai paraméterek ellenőrzését és beállítását potenciosztát végzi, amely függvénygenerátorral és XY-íróval van kiegészítve a voltammetriás görbék felvételére. A szcintillációs detektor által mért sugárzás intenzitásának és energia-eloszlásának meghatározására egy- és sokcsatornás analizátorok állnak rendelkezésre. Az adatok feldolgozását, illetve az analizátorok vezérlését számítógép végzi.



MÉRŐRENDSZER

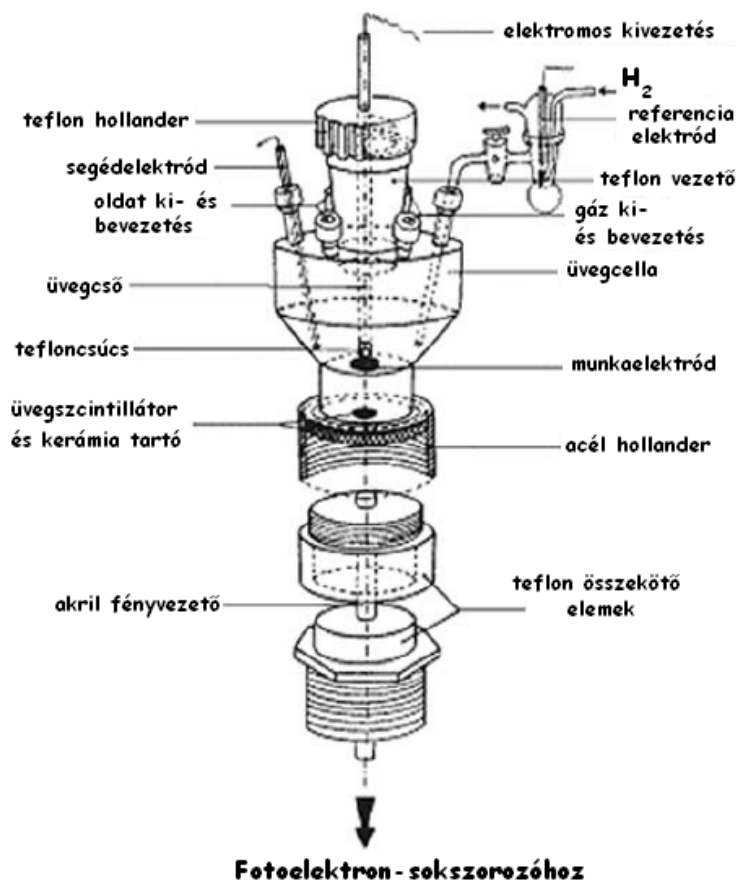
- A – mérőcella;
- B – nukleáris mérőrendszer;
 - 1 – szcintillátor;
 - 2 – elektronsokszorozó;
 - 3 – amplitúdóanalizátor;
- C – pH mérő;
- D – potenciosztát;
- E – függvénygenerátor;
- F – XY- író;
- G – számítógép.

22. ábra A mérőrendszer elvi vázlata.

5.2.3 Az alkalmazott cella és elektródok

Az 23. ábra az elektródsüllyesztéses technika vékonyrés változatának Varga és munkatársai által mérés- és alkalmazástechnikai szempontból továbbfejlesztett változatát mutatja [4, 20-22]. A mérőrendszer centrális eleme a radiokémiai és elektrokémiai méréseket egyaránt lehetővé tevő, házilag kifejlesztett üveg-teflon-korrózióálló acél mérőcella. A mérésekhez referencia hidrogén elektródot (RHE) használtam. Az eredmények RHE skálán

kerülnek bemutatásra. Az alkalmazott hidrogéngáz tisztasága 99,999 %, átbuborékoltatási sebessége az oldaton hozzávetőlegesen 5-15 buborék/perc. Az összeköttetést a cellában lévő oldattal üvegapilláris biztosítja. A segédelektrod anyaga a mérési feladattól függ, ebben az esetben platinahuzal. A cella kerámia aljába került beépítésre az optikai minőségűre csiszolt Li-üveg szcintillátor, amelynek vastagsága 5 mm. A teflon hollanderbe beépített üvegcső végén egy tefloncsúcs helyezkedik el, mely a munkaelektrodnak a szcintillátorhoz való leszorítását nagymértékben megkönnyíti. A ^{35}S -tel jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ és ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- ionoknak mintán végbemenő adszorpciójához az elektródfelületen keletkező intenzitásnövelést detektálhatóságának segítésére a cella aljában elhelyezett 10 mm átmérőjű – a munkaelektrod-detektor közti pontos illeszkedést elősegítő – kúpos kivitelezésű teflon gyűrűt alkalmaztam.



23. ábra Az elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változatához Varga és munkatársai által kifejlesztett radioelektrokémiai cella [4].

5.2.4 Az elektrokémiai műszerek és mérések

Az elektrokémiai mérésekhez EF435 típusú potenciosztátot (Elektroflex, Magyarország), míg a voltammogramok felvételéhez XY Regiszter szoftvert (Upgrade Bt., Magyarország) alkalmaztam. A 99,99% tisztaságú polikristályos platina, illetve aranyelektród 10 mm átmérőjű és kb. 3 mm vastagságú, 0,785 cm² felületű volt (Mateck GmbH, Németország). A valódi felület meghatározása a Pt(poli) elektród esetében 25 mV s⁻¹-os polarizációs sebességnél felvett voltammogramokból számolva a H-adszorpciós töltéstranszportból történt, figyelembe véve, hogy – az irodalmi adatok alapján – monorétegnyi hidrogénatom adszorpciója a polikristályos platina felületén 210 μC cm⁻² [45] töltéstranszporttal jár. A különböző mértékben platinázott, nagy érdességi tényezőjű platina felületet a jelzett közleményekben leírtak szerint [65, 119, 120], és az 5.1 fejezetben ismertetett módon készítettem. A platinázott platina valódi felületét a fentiek alapján, a sima polikristályos platina érdességi tényezőjének számításával azonos módszerrel számítottam. A platinázott platina érdességi tényezője 12-69-es tartományba esik, mértéke a felületre leválasztott platinaréteg vastagságától függ. A valódi felület meghatározása az Au(poli) elektród esetében a 25 mV s⁻¹ polarizációs sebességnél felvett voltammetriás görbéről számítható oxigén adszorpciós töltéstranszport alapján történt, azt feltételezve, hogy 1 cm² valódi felület egy monoréteg mélységben történő oxidációjához 400 μC oxidációs töltés szükséges [45, 115]. Mindkét kis érdességi tényezőjű polikristályos elektród vonatkozásában a felületek érdességi tényezője a 1,2-1,3 tartományba esett.

A kis érdességi tényezőjű felületen a szorpciós folyamatok vizsgálata előtt a polikristályos platina és arany munkaelektrodot 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ alapelektrolitban a 0,05 V–1,45 V, illetve a 0,06 V–1,65 V potenciáltartományban ciklikusan polarizáltam (25 mV s⁻¹) mindaddig, amíg stabilizált voltammogramot mértem. Ezt követően jelzett aniont adagoltam az oldatba, és ismét regisztráltam a stabilizált voltammetriás görbét. A HSO₄⁻/SO₄²⁻ ill. Cl⁻ anion adszorpció potenciálfüggésének meghatározása az ún. megszakításos elektródpotenciál-változtatással történt. A megszakításos vizsgálati metodika alkalmazása során – a két egymást követő adszorpciós mérés között – 3-5 voltammetriás ciklussal (100 mV s⁻¹) kondicionáltam (megújítottam) az elektródfelületet, s eltávolítottam az esetlegesen megkötődött oldatszennyező komponenseket. Ekkor – szemben a folyamatos potenciálváltoztatással – valamennyi elektródpotenciál értékénél a felület kiindulási állapota reprodukálható, és a voltammetriás görbék alapján ellenőrizhető. A nagy érdességi tényezőjű platinázott platina felületen a polarizáció ún. folyamatos elektródpotenciál-változtatással

történt. Ennek során az adott mérési potenciálértékről úgy térek át a következő mérési potenciálértékre, hogy közben nem történik meg a felület kondicionálása a teljes potenciáltartományban. Ezzel a mérési eljárással a vizsgálandó felületen az előző potenciálértéknél megkötődött anionok nem kerülnek eltávolításra, így a következő mérési potenciálértéknél az adszorpció a nem megújított felületen következik be [46, 51].

5.2.5 Nukleáris mérőrendszer

A szulfácionok felületi többletkoncentrációjának számítása a jelzésre használt ^{35}S , illetve ^{36}Cl radionuklid által emittált β -sugárzás intenzitásának mérése alapján történt. Az elektronokat (β^- részecskéket) egy Li-üveg szcintillátor (vastagság = 5 mm) segítségével detektáltam, és a sugárzás spektrumának megjelenítéséhez NU 8110 típusú (Merion EP, Magyarország) 8k sokcsatornás analizátort használtam.

A szcintillációs detektorok sajátja, hogy a sugárzás által kiváltott jel a detektor szcintillációs anyagában fényfelvillanásokat eredményez. Ezt egy fotokatód segítségével fotoelektronokká alakul, majd a fotoelektron-sokszorozón belül elhelyezkedő dinódák segítségével felerősíthető. A dinódák száma a mérési feladattól függ, ez esetben 16 volt. A felerősített jelet átalakítja és értelmezi az analizátor, amely egy számítógéphez van csatolva, így a megfelelő konverter alkalmazása után a jelintenzitás a számítógép adatgyűjtő programja segítségével számszerűen rendelkezésre áll.

A szcintillátor és a 16 dinódás fotoelektron-sokszorozó közötti fénycsatolást akril optikai egység biztosította. A detektor működéséhez szükséges stabil nagyfeszültséget (^{35}S -re 2050 V, ^{36}Cl -ra 1950 V) egy Thorn-EMI PM28B típusú nagyfeszültségű tápegység állította elő. A nagyfeszültségű elektronikai zaj és a külső természetes fény árnyékolását Faraday-kalitka segítségével valósítottam meg. Ezen felül az árnyékoló fémház a háttérsugárzás értékét is stabilan tartja, ami fokozza a jelzett anyagokkal történő mérés pontosságát. A felületi többletkoncentráció értékeket kis érdességi tényezőjű felületeken a Kolics által [25] továbbfejlesztett formulával számítottam (lásd 2.4 fejezet (10) egyenlet). A nagy érdességi tényezőjű platinázott platina felületen a kloridion adszorpció és szulfát/hidrogénszulfát adszorpció felületi többletkoncentrációját a *végtelen vékony* tartományra optimalizált (30) egyenlet alapján számoltam (4.2.2 fejezet).

Szemléltetéshez a 24. ábrán látható az alkalmazott radioelektrokémiai celláról készített fénykép. Az 24.(a) ábrarészleten látható a Faraday-kamrában található háromelektrodos cellában felül elhelyezkedő munkaelektrod meniszkusz pozíciója, ami a ciklikus voltammetriás méréseknél tölt be jelentős szerepet. A 24.(b) ábrarészleten látható a szorpciós

vizsgálatokra használt oldatba merített nemesfém elektród felhúzott állapota, ami lényegesen közelebb van a detektorhoz, mint a meniszkusz pozíció. Ekkor az elektród teljes mértékben bemerül a $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ elektrolit oldatba. Az 24.(c) ábrarészleten látható a komplett nukleáris és elektrokémiai méréseket kombináltan lehetővé tevő mérőrendszer.



24. ábra A radioelektrokémiai mérőrendszer fényképe (a) mérőcella az oldattal és a meniszkusz pozícióban lévő elektróddal (b) az elektród helyzete felemelt pozícióban (c) „sötétlabor” a kombinált nukleáris és elektrokémiai mérésekhez.

5.2.6 Mérés leírása a β -sugárzást emittáló radionuklidok detektálására

A sikeres mérés véghezvitelének alapvető követelménye – az aktív iont tartalmazó oldat adagolása előtt – a nemesfém elektród, mérőcella, alapelektrolit tisztaságának ellenőrzése. A megfelelő tisztaság ellenőrzésére ciklikus voltammogramokat regisztráltam különböző polarizációs sebességeknél (100, 25, 10 mV/s). A felvett ciklikus voltammogramokat összehasonlítottam az alkalmazott elektród/elektrolit rendszeren megkövetelt korábbi szakirodalmi eredményekkel. Egyezés esetén a potenciált anion adszorpció-mentes értékre állítottam. A Faraday-kamra zárt állapota mellett bekapcsoltam az adott esetben alkalmazott izotóp sugárzásának energiájára beállított nagyfeszültségű tápegységet, és a radiokémiai mérési protokollnak megfelelően legalább három párhuzamos – egymástól független – mérés (egyenként 60 s) során meghatároztam a cella környezetében lévő háttérsugárzást (továbbiakban I_{hatter}). A háttérsugárzás értékének ismerete elengedhetetlen az aktív izotópból

eredő jelintenzitás-növekmény pontos meghatározásához. Az intenzitás értékeket a méréseim során minden esetben a kívánt protokollnak megfelelően legalább 3 párhuzamos eredményből számoltam (későbbiekben I_{sol} , I_{gap} , I_{ads}). Az I_{ads} sima felületek esetében $I_{ads} + I_{gap}$, illetve porózus elektród esetében $I_{ads} + I_{gap} + I_{disp}$ együttes méréséből adódik, melyből I_{ads} könnyen számolható I_{gap} és $I_{gap} + I_{disp}$ ismeretében. A nagyfeszültségű tápegység működése, így az intenzitásértékek mérése minden esetben szigorúan zárt Faraday-kamra mellett végezhetőek. Az intenzitás értékek regisztrálása után a manuális tevékenységek kizárólag kikapcsolt állapotú nagyfeszültség mellett engedélyezettek.

A megkívánt tisztaság és stabil háttérsugárzási értékek meghatározása után mindkét vizsgált izotóp esetében 2×10^{-4} mol dm⁻³ koncentrációjú aktív oldatot adagoltam a rendszerhez (az oldatbeli moláris aktivitások pontos értékét az 5.2.1 fejezet tartalmazza). Adagolást követően újabb ciklikus voltammogramokat regisztráltam a fent említett polarizációs sebességeknél az oldatban lévő anionok hatásának elektrokémiai tanulmányozása céljából. A ciklikus voltammogramok felvétele közben az elektród meniszkusz pozíciójából (24.(a) ábra) eredően az elektród és a detektor a béta-sugárzás energiájából származó önabszorpcióját tekintve *végtelen vastag* távolságra van egymástól, így a Faraday-kamra zárt állapotában, megfelelő nagyfeszültség alkalmazásánál regisztráltam az I_{sol} -t. Ez az intenzitásérték az alkalmazott izotóp maximális β -energiájára jellemző önabszorpciójából ered, a detektor számára maximálisan látható oldatrétegvastagságból származó teljes intenzitást jelzi. Vastagsága a vizsgált izotóp $E_{\beta max}$ energiájából, és a detektor felett lévő közeg – esetünkben híg vizes oldat – tömegabszorpciós együtthatójából számítható. Következő lépésként a potenciált szorpciómentes értékre állítottam be, az elektródot lesüllyesztettem a 10. és 13. ábrákon látható pozícióba és regisztráltam az I_{gap} értéket.

A kis és nagy érdességi tényezőjű elektródfelületeken egyaránt az időfüggés vizsgálatokkal kezdtem az adszorpció tanulmányozását. Ebben az esetben a potenciálértéket az alkalmazott nemesfém elektródon végbemenő adszorpció feltételezhető maximumára állítottam be, amely kis és megnövelt érdességi tényezőjű polikristályos platina esetében 750 mV, kis érdességi tényezőjű polikristályos arany esetében 1200-1300 mV közötti tartomány. Az elektródot felemelt pozícióba helyeztem és – mérési feladattól és igénytől függően változó 0, 2, 5, 10 vagy 15 másodperces szorpciós időközökkel lesüllyesztettem, így az adszorpció folyamatot „befagyasztottam” és az így detektálható intenzitás értékeket I_{ads} -ként regisztráltam a különböző adszorpciós idők után. A telítési időt (t_{sat}) az állandósult állapot telítési intenzitásának 95 %-át elért értékhez tartozó idő alapján definiáltam. A telítési idő beállta után a potenciált az adott mérési feladattól függően változtattam

0, 50, 1150 stb. mV -ra, így a deszorpciós folyamatot mértem az időfüggéssel megegyező módszerrel. Valamennyi I_{sol} , I_{gap} , I_{ads} párhuzamosan mért értékeket átlagoltam, és rendre korrigáltam I_{hatter} -rel. Így megkaptam a korrigált és pontos adszorpciós értékeket. Kis érdességi tényezőjű nemesfém elektródok esetében a korrigált I_{ads} és I_{gap} értékeket behelyettesítve a (10) egyenletbe megkaptam az adott szorpciós időkhöz tartozó telítési felületi többletkoncentrációt. Megnövelt felületű porózus platina felületen a I^- értékeket a (30) egyenlet alapján számoltam.

Az anionok adszorpciós telítési időszükségletének ismeretében potenciálfüggés vizsgálatot végeztem. A kis érdességi tényezőjű polikristályos nemesfém elektródok esetében anódos irányban platina esetében 50 – 1450 mV- os potenciáltartományban 100 mV-os léptékekkel, arany esetében 0 – 1600 mV- os potenciáltartományban 200 mV-os léptékekkel. Az adszorpciós tartományban a léptéket szűkebbre vettem a szorpciós folyamatok pontosabb ismeretének céljából. A megnövelt felületű porózus platinán a potenciáltartomány 50 – 750 mV-ra lett beállítva, az 800 mV potenciálérték feletti – részben irreverzibilisen adszorbeálódó – kloro-komplexek kialakulásának megelőzésére. A vizsgált potenciálértékeknél kialakult felületi többletkoncentrációt mindkét tanulmányozott anion esetében a (30) egyenletbe behelyezve számoltam a lépésenként regisztrált I_{ads} értékek átlagolása és korrigálása után.

A potenciálfüggő vizsgálatok befejeztével mobilitásvizsgálatokat is végeztem. Kis érdességi tényezőjű polikristályos platina felületén vizsgált szulfát/hidrogénszulfát adszorpció reverzibilitását – a potenciál-változtatás és nagy mennyiségű inaktív kénsav adagolásán kívül – idegen ionok adagolása során is tanulmányoztam. Az eredmények alapján meghatároztam az oldatban jelenlévő ionok platina felületen kialakult szorpciós erősségének sorrendjét. Ezen felül bórsav mint idegen inaktív anyag hozzáadásával újabb vegyületet helyeztem be a korábbi szorpciós sorrendbe, amelynek adszorpciójáról korábban nem volt információ. A mobilitásvizsgálati mérések az időfüggéshez megegyező módszerrel történtek. Az adszorpció maximumánál tartott potenciálértéknél [itt 750 mV] az oldathoz két nagyságrenddel nagyobb koncentrációban adagoltam inaktív kénsavat. Az elektródot felhúzott állapotban tartva különböző időtartamokat várva 0, 2, 5, 10, 15 stb. másodpercenként leszorítottam, és mértem az I_{ads} értékeket. Az eredmények korrigálása után a felületi többletkoncentráció a (10) egyenlet alapján számítható. A mobilizálhatósági vizsgálat bórsav esetében is a leírtak alapján történt. Inaktív bórsavat három különböző koncentrációban adagoltam a $^{35}\text{S}/\text{Pt}(\text{poli})$ rendszerhez. A felületi többletkoncentráció változását a (10) egyenlet alapján követtem nyomon. Sósav mobilizáló hatását a rendszerre a bórsav mobilitás vizsgálatával megegyező

módon vittem véghez. Kis érdességi tényezőjű arany elektródon a mobilizálhatósági vizsgálatot mindkét aktív anion esetében az oldatban lévő aktív ion százszoros mennyiségű inaktív formájának adagolásával végeztem.

Megnövelt felületű platinázott platina elektródon a kicserélhetőségi vizsgálatokat két nagyságrenddel nagyobb koncentrációban adagolt inaktív iont tartalmazó oldattal végeztem. A regisztrált I_{ads} értékeket a (30) egyenlet segítségével számoltam át felületi többletkoncentráció értékekre. A felületen maradt aktív ionokat a potenciálérték 50 mV-ra való változtatásával távolítottam el teljes mértékben a felületről.

6 Kísérleti eredmények és értékelésük

A 4. fejezetben vázolt elméleti módszerfejlesztés szükségességének igazolására jelen fejezetben bemutatom az *in-situ* elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változatának alkalmazhatóságát és korlátait jelzett $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és Cl^- ionok adszorpciójának vizsgálatával kis érdeességi tényezőjű nemesfém felületeken. Ezen eredmények kiértékelését követően kísérletet teszek a porózus felületekre továbbfejlesztett vékonyrés-módszer mérés technikai pontosítását követően meghatározott (30) összefüggés érvényességének alátámasztására megnövelt felületű polikristályos platinázott platina elektródon. A két vizsgált anion ($\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és Cl^-) megkötődésével foglalkozó kísérleti eredményeimet tematikusan mutatom be elsősorban a szakirodalomból már jól ismert kis érdeességi tényezőjű platina és arany elektródokon. Majd a továbbiakban a továbbfejlesztett módszer segítségével mért és kalkulált kloridion adszorpció mértékét mutatom be nagy érdeességi tényezőjű porózus platina felületeken. Az eredmények alapján összehasonlítást végzek az ide vonatkozó szakirodalomban egyéb módszerekkel mért kloridion adszorpcióval. A szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciójának vizsgálatának eredményeit a kloridion adszorpció eredményekkel megegyező módon mutatom be.

Szorpciós kutatási eredményeim tükrében a 6.4 fejezetben a sima és durva felületű nemesfém elektródokon mért határfelületi jelenségek alapján összehasonlító megállapításokat teszek a két felület hasonló és eltérő tulajdonságait illetően.

6.1 Anionok adszorpciójának vizsgálata $\gamma < 2$ Pt(poli) elektródon

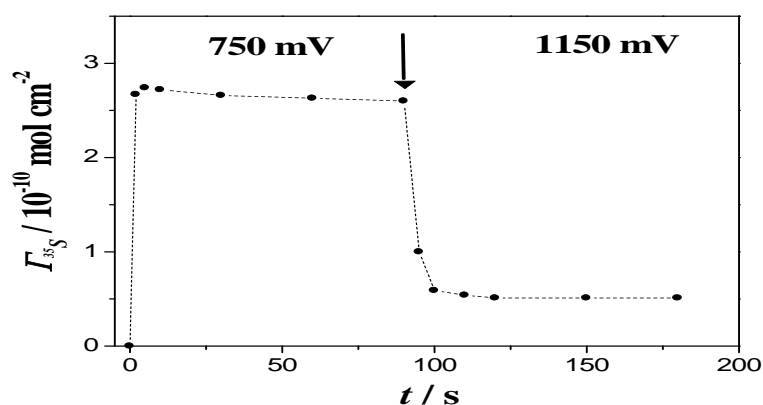
A következőkben a sima elektródfelületen vizsgált anion adszorpció eredmények alapján rávilágítok az elektródsüllyesztéses módszer eredeti vékonyrés változatának előnyeire és korlátaira. A polikristályos platina ciklikus voltammetriás görbéi alapján világosan látható, hogy a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és Cl^- ionok adagolása az alapelektrolitba hatással van a felület elektrokémiai sajátságaira. A jelzett specieszeket tartalmazó oldat eltérő elektrokémiai viselkedésének lehetséges okai az alábbiakban kerülnek tárgyalásra.

6.1.1 A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok adszorpciója

A szulfát/hidrogénszulfát szorpciója sima felületű Pt(poli) elektródon gyakran vizsgált jelenség. Ebben a fejezetben bemutatom az alkalmazott rendszer reprodukálhatóságát és konformitását a szakirodalomban fellelhető korábbi eredmények igazolására. Ezenkívül további eredményeket prezentálok a szulfát/hidrogénszulfát ionok mobilitására vonatkozóan

idegen anyagok (inaktív HCl, H₃BO₃) adagolásával az elektrolitba a vizsgált anionok adszorpciós erősségének valószínűsíthető sorrendjének meghatározására.

A 25. ábrán látható a nyomjelzett szulfátionok adszorpciójának időfüggése 750 mV és 1150 mV potenciálértékeken. A HSO₄⁻/SO₄²⁻ ionok gyors adszorpcióját világosan szemlélteti a 25. ábra. A telítési felületi többletkoncentráció kevesebb, mint 10 másodperc alatt kialakul mindkét vizsgált potenciálérték esetében. A felületi többletkoncentráció kismértékű csökkenését 750 mV potenciálértéknél az alapelektrolitban jelenlévő nyomnyi mennyiségű oldatszennyezők okozzák. A szennyezést nagyrészt valószínűleg a perklorosavas közegben a perklorátion gyakori bomlásterméke, a kloridion okozza.

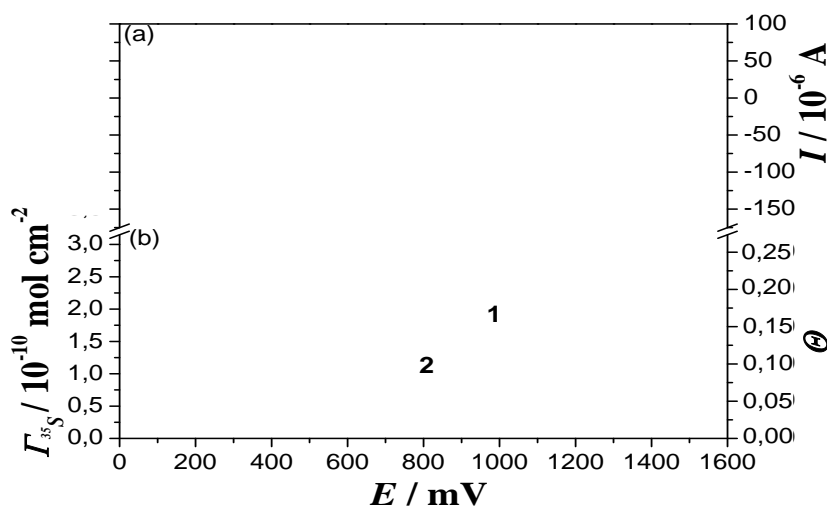


25. ábra A ³⁵S-tel jelzett SO₄²⁻/HSO₄⁻ ionok adszorpciójának időfüggése Pt(poli) felületen 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ oldatban 750 mV és 1150 mV potenciálértékeknél (a kezdeti potenciálérték $t < 0$ -nál 50 mV). A potenciálérték megváltoztatását nyíl jelöli.

Polikristályos platina elektród ciklikus voltammetriás görbéje 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ oldatban H₂SO₄ adagolást követően megváltozik (lásd 26.(a) ábra). A felvett voltammogramok a szakirodalmi adatokkal összevetve jó egyezést mutatnak [45, 46 és a benne felsorolt hivatkozások], ami kiválóan szemlélteti, hogy a platina elektród/HClO₄ rendszer az elektrokémiai tisztasági követelményeknek eleget tesz. Kénsav jelenlétében a platina felület elektrooxidációjának kezdeti értéke pozitívabb potenciálérték felé tolódik. Ezt az okozza, hogy az elektród felületén adszorbeálódott SO₄²⁻/HSO₄⁻ ionok a felület aktív helyeit blokkolja.

A HSO₄⁻/SO₄²⁻ ionok felületi borítottságát és felületi többletkoncentrációját a polikristályos platina felületen az elektródpotenciál függvényében a 26.(b) ábra szemlélteti. Az ábrázolt függvény a mérés bizonytalanságából adódó hibahatárokkal együtt is jól korellál a szakirodalomban publikált korábbi eredményekkel [31, 46]. A hibaszámolást a Gauss-féle

hibaterjedési törvény alkalmazásával végeztem, amelyet a [121] számú hivatkozás tartalmaz. A 26.(b) ábrán az anódos és katódos polarizációs irányokban felvett ciklikus voltammetriás görbék között észlelhető hiszterézis (anódos irány: 1 görbe, katódos irány: 2 görbe) a polikristályos platina felület elektrooxidációs és elektroredukciós potenciálkülönbségeivel magyarázható. A felületi többletkoncentráció függvényében látható hiszterézis az elektród felületén kialakuló állandósult oxigénborítottság következményeként magyarázható.

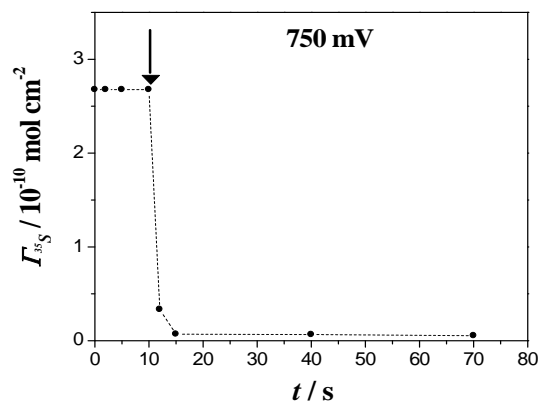


26. ábra (a) A Pt(poli) ciklikus voltammetriás görbéje 0,1 mol dm⁻³ HClO₄ oldatban 2 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ ³⁵S-tel jelzett H₂SO₄ adagolást megelőzően (folytonos vonal) és azt követően (szaggatott vonal). Polarizációsebesség: 25 mV s⁻¹.
(b) A SO₄²⁻/HSO₄⁻ ionok adszorpciójának potenciálfüggése polikristályos platina elektródon megszakításos polarizációs módban. Az 1-es és 2-es görbék a pozitív és negatív polarizációs irányokat jelölik. A Γ-értékek bizonytalanságát hibahatárokkal jelöltem.
A SO₄²⁻/HSO₄⁻ ionok monoréteges borítottsága Γ = 1,15 × 10⁻⁹ mol cm⁻².⁽²⁾

A szulfát/hidrogénszulfát ionok mobilizálhatóságának vizsgálatát a 27–29. ábrák szemléltetik. Az ábrákon jól látható, hogy az adszorbeált HSO₄⁻/SO₄²⁻ ionok nagy feleslegben adagolt idegen anyagok hozzáadásával leszoríthatók a felületről. A kiszorítás mértéke nagymértékben függ az inaktív hozzáadott idegen anyag kémiai természetétől. Inaktív kénsav adagolásával (27. ábra) a nyomjelzett ionok felületi többletkoncentráció-változása arányos az egész oldatban lévő teljes kénsavkoncentráció és a jelzett specieszek koncentrációjának egymáshoz viszonyított mértékével. Mindez arra enged következtetni, hogy az oldott és adszorbeált formában lévő specieszek az oldatban dinamikus egyensúlyban vannak. Az

⁽²⁾ a SO₄²⁻/HSO₄⁻ ionok szoros illeszkedését feltételezve [32].

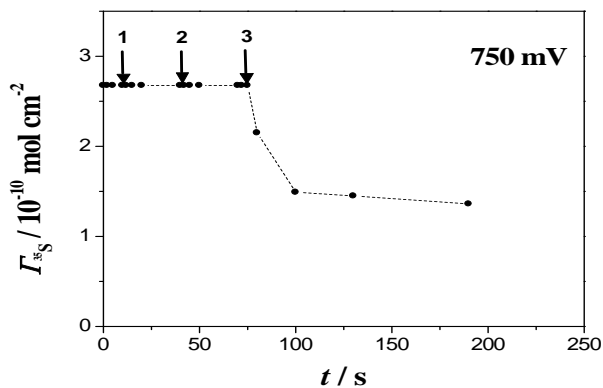
inaktív kénsav adagolását követően az új egyensúlyi állapot eléréséhez szükséges idő mindössze néhány másodperc.



27. ábra Az adszorbeált $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ specieszek mobilitás vizsgálata Pt(poli) elektródron $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ inaktív H_2SO_4 adagolásával 750 mV potenciálértéknél. A hozzáadás pillanatát nyíllal jelöltem.

Bár a bórsav adszorpciójának vizsgálata nem szokványos része az elektroszorpciós tanulmányoknak, a mérések távlati atomerőművi felhasználhatósága miatt fontos, hiszen a bórsav a primerköri rendszerekben rendre jelen van. Ennek tükrében vizsgáltam különböző koncentrációjú inaktív bórsav hatását a polikristályos platina/ jelzett szulfát/hidrogénszulfát ion rendszerre. Inaktív bórsav adagolásával a Pt(poli)/hidrogénszulfát rendszerhez (lásd 28. ábra) a felületen megkötődött jelzett szulfát/hidrogénszulfát ionok részben eltávolíthatók a felületről. A adszorbeált nyomjelzett anionok jelentős kicserélődésének érdekében a hozzáadott bórsav koncentrációnak két nagyságrenddel nagyobbak kell lennie az oldatban, mint a kénsav koncentrációja. Abban az esetben, ha az inaktív bórsav és a jelzett kénsav koncentráció-különbsége csupán ötszörös, a ^{35}S β -sugárzás intenzitásának változása nem regisztrálható. Amint a koncentrációarány eléri az ötvenet, az adszorbeálódott jelzett hidrogénszulfát ionoknak hozzávetőlegesen a fele deszorpcióra kényszerül a felületről. Az egyensúlyi állapotok elérésének időszükségét összehasonlítva jól látható, hogy bórsav adagolását követően a hidrogénszulfát ionok deszorpciója a felületről szignifikánsan lassúbb a jelzetlen kénsav adagolásakor tapasztalt lezorítási sebességnél, és az új állandósult állapot kialakulása is hosszabb idő után következik be, mint kénsav esetében. A hidrogénszulfát ionok felületi többletkoncentrációjának bórsav adagolását követően néhányszor tíz másodperc alatt bekövetkező változása azt jelzi, hogy a felület aktív helyeinek száma nem feltétlenül

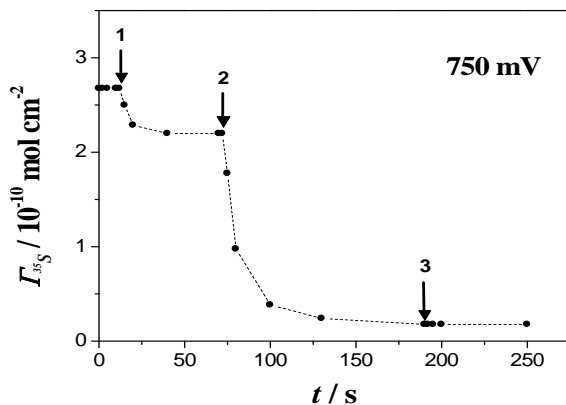
ugyanannyi a kétféle ionra nézve, és az adszorbeált felületi réteg rendezettsége lényegesen kisebb a két speciesz jelenlétében. Ez a feltételezés további kutatások igényét veti fel.



28. ábra A $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ^{35}S -tel jelzett adszorbeált $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ specieszek mobilitás vizsgálata Pt(poli) felületen (1) $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, (2) $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, (3) $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ inaktív H_3BO_3 adagolást követően.

A hozzáadás pillanatát nyilakkal jelöltem.

A 29. ábra is kiválóan szemlélteti a kloridionoknak a szulfát/hidrogénszulfát ionokkal borított platina felülettel lényegesen erőteljesebb kölcsönhatását, mint amilyen a bórsavé.



29. ábra A $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok mobilitás vizsgálata Pt(poli) elektródon (1) $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, (2) $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, (3) $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ inaktív HCl adagolásával.

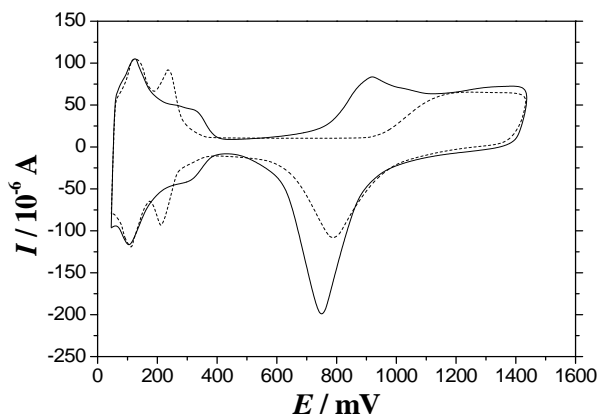
A hozzáadás pillanatait a nyilak jelölik.

Ez a jelenség még a kénsavnál két nagyságrenddel kisebb koncentrációban adagolt bórsavnál is jelentős mértékű. A felületen adszorbeálódott jelzett szulfát specieszek hozzávetőlegesen 20 %-a mobilizálódik a hozzáadott kétszázszor kisebb koncentrációjú bórsav hatására.

Abban az esetben, amikor az oldatban lévő szulfátion koncentráció húszszoros mértékben haladja meg az oldatban jelenlévő kloridion koncentrációt, a jelzett szulfátionokból eredő jelintenzitásban hozzávetőlegesen 85 %-nyi csökkenés tapasztalható. Érdekességképpen elmondható, hogy az inaktív sósav további adagolását követően nem észlelhető a jelintenzitás csökkenése, ami arra utal, hogy a versengő anionok adszorpciós folyamatai vagy magukba foglalják egy vegyes adszorbeátum-szerkezet kialakulását, vagy az aktív helyeknek legalább egy része a kétféle adszorbeálódó specicszénél különböző. Annak ellenére, hogy a kloridion adszorpciója lassú folyamatnak tűnik, nem vonható le egyértelmű következtetés a kloridion adszorpciójának sebességi állandójára vonatkozóan. A $\mu\text{mol dm}^{-3}$ nagyságrendjébe eső kloridion koncentrációk esetében ugyanis az ionoknak a felületre történő eljutása korántsem pillanatszerű, és a felület irányába történő diffúzió az adszorpcióval soros folyamatként lényegesen befolyásolhatja a jelzett kénsav leszorításának látszólagos sebességét.

6.1.2 A Cl^- ionok adszorpciója

A 30. ábrán látható polikristályos platina elektród $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban felvett ciklikus voltammetriás görbéje egyértelműen igazolja, hogy az oldatba adagolt kis koncentrációjú kloridion kölcsönhatásba lép a minta felületével.



30. ábra Ciklikus voltammetriás görbe $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban (folytonos vonal), majd $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú, ^{36}Cl -tal jelzett HCl adagolást követően (szaggatott vonal). Polarizációsebesség: 25 mV s^{-1} .

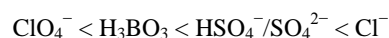
Ennek ellenére a kloridion adszorpció nem vált ki mérhető jelet az 5.2.6 fejezetben ismertetett detektálási folyamat során.

Ahogy arra a 6.1.1. fejezetben is rámutattam, a kloridionok abban az esetben is adszorbeálódnak a platina felületen, ha csak elenyésző koncentrációban van adagolva a

rendszerhez. Mindazonáltal a jelzett kloridionok kis fajlagos aktivitásából eredően a kloridion-megkötődés nem követhető nyomon a sugárzás intenzitásának változásán keresztül. Következésképpen a kloridionok adszorpciójának kinetikája és adszorpciójának reverzibilitása – a vizsgált kísérleti körülmények között – a kis érdességi tényezőjű platina felületen *in-situ* elektródsüllyesztéses módszer eredeti vékonyrés változatával még egyéb nyomjelzett specieszek hiányában sem mérhető. Habár a kísérletet hosszú adszorpciós idővel és 800 mV alatt végeztem, a kloridion adszorpciójából származó sugárzás intenzitás-változása nem okozott észlelhető jelintenzitás-növekedést a detektálási folyamat során.

6.1.3 Következtetések

- Igazoltam, hogy az oxidmentes platina felületen a szulfát/hidrogénszulfát ionok szorpciója potenciálfüggő folyamat.
- Az adszorpció maximális telítési felületi többletkoncentrációja 750 mV potenciálértéken mérhető, és nem haladja meg a $\Gamma = 2,5 \times 10^{-9}$ mol cm⁻² értéket. Az adszorpció gyors folyamat, a megkötődés időszükséglete kevesebb, mint 10 másodperc.
- Az oldatban jelenlévő „nyomnyi” mennyiségű oldatszennyezők – pl. Cl⁻ ion – az adszorpciós idő előrehaladtával kis mértékben csökkentik a felületen szorbeálódott jelzett HSO₄⁻/SO₄²⁻ ionok mennyiségét.
- A vizsgált potenciáltartományban a felületen kötődő jelzett szulfát/hidrogénszulfát szorpció reverzibilis folyamat: a potenciálérték-változása, valamint nagy mennyiségű inaktív kénsav adagolása az oldathoz teljes mértékben eltávolítja a ³⁵S-tel jelzett adszorbeált anionokat a felületről.
- A mobilitás vizsgálatok eredményei alapján a tanulmányozott anionok relatív szorpciós erősségének sorrendjét új molekulával egészítettem ki. Így a bórsav kiszorítási vizsgálatokkal az anionok relatív adszorpciós erősségi sorrendje a következő:



- A ciklikus voltammetris eredmények, és a szulfát/hidrogénszulfát inaktív kloridionnal végzett kiszorítási vizsgálatai egyértelműen alátámasztják, hogy már a 1×10^{-6} mol dm⁻³ koncentrációjú HCl oldatban lévő kloridionok is kölcsönhatásba lépnek a platina felülettel.

6.2 Anionok adszorpciójának tanulmányozása $\gamma < 2$ Au(poli) elektródon

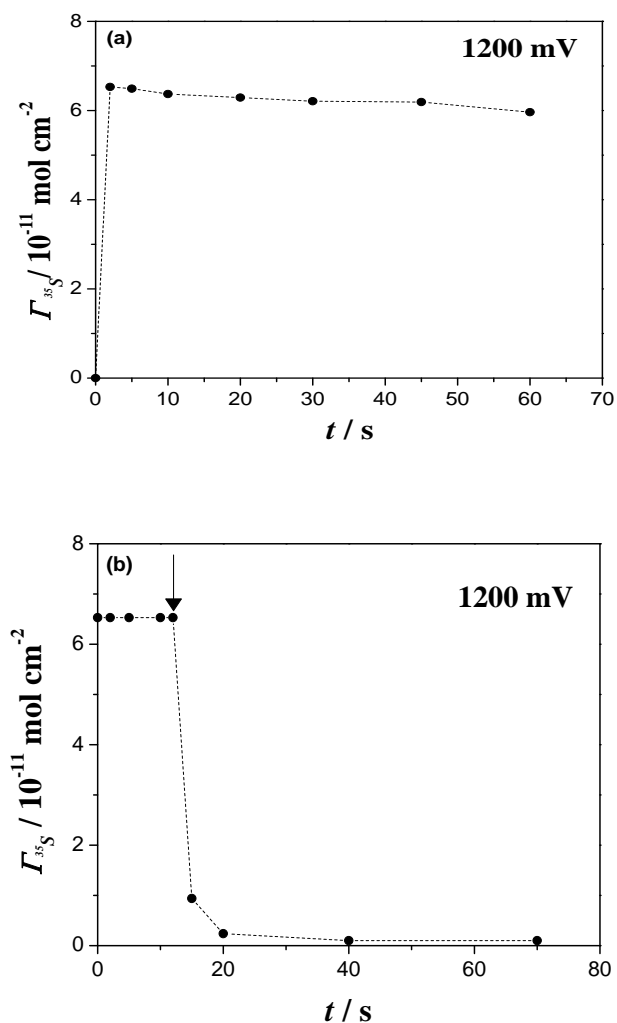
Az alábbi fejezetben összegzésre kerülnek a kis érdességi tényezőjű polikristályos arany felületen mért $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$, Cl^- adszorpció legfontosabb eredményei. Hasonlóan a kis érdességi tényezőjű polikristályos platinán végzett kísérletekhez, az elektródsüllyesztéses módszer eredeti vékonyrés változat alkalmazhatóságának előnyeit és korlátait veszem górcső alá.

6.2.1 A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok adszorpciója

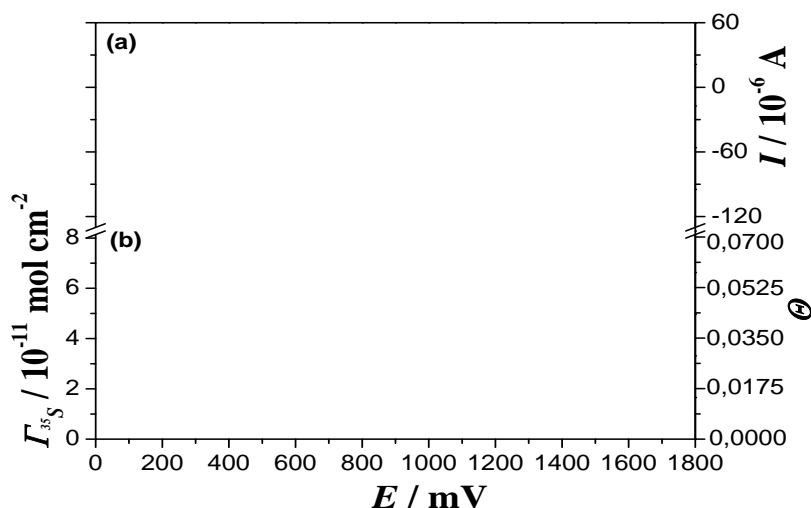
A szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciójának időfüggését szemlélteti a 31. ábra kis érdességi tényezőjű polikristályos aranyon 1200 mV-os potenciálértéken. A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok gyors adszorpció mechanizmusát kiválóan demonstrálja a 31.(a) ábra. A telítési felületi többletkoncentráció a vizsgált potenciálértéknél kevesebb, mint 10 másodperc alatt kialakul. A felületi többletkoncentráció értékében bekövetkező lassú csökkenést 1200 mV potenciálértéken az oldatban igen kis mennyiségben előforduló („nyomnyi”) szennyező ionok (pl: Cl^-) okozzák. A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok mobilitás vizsgálatának eredményét mutatja a 31.(b) ábra. Látható, hogy az aktív adszorbeált anionok nagy feleslegben adagolt inaktív kénsavval teljes mértékben eltávolíthatók a felületről. Összehasonlítva a 31. ábra két függvényét jól látható, hogy a szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciója nemcsak gyors folyamat, hanem a reverzibilis is. Az adszorpció-deszorpció egyensúlyra vezető folyamatok gyorsak. Az inaktív kénsav adagolását követően észlelt jelintenzitás-csökkenés arányos az oldatban lévő jelölt és jelöletlen szulfát/hidrogénszulfát ionok koncentrációjának arányával, ez az oldott és adszorbeált specieszek között kialakult egyensúlyt igazolja.

Kis érdességi tényezőjű polikristályos arany elektród $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 -ban felvett ciklikus voltametriás görbéje látható a 32.(a) ábrán nyomjelzett kénsav adagolását megelőzően (folytonos vonal) és azt követően (szaggatott vonal). Az arany felület voltametrikus viselkedése remekül egyezik a szakirodalomban korábban leírtakkal [33, 45, 51, 52, 63, 100]. Ez az egyezés jól demonstrálja, hogy a $\text{HClO}_4/\text{Au}(\text{poli})$ rendszer megfelel az elektroszorpció vizsgálatok tisztasági követelményeinek. A jelzett kénsav adagolását megelőző (folytonos vonal) és az azt követő (szaggatott vonal) voltametriás görbéket összehasonlítva elmondható, hogy a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionokat tartalmazó elektrolit az arany felület elektrooxidációjának kezdeti értékét pozitívabb potenciálértékek felé tolja, ami a felülettel kölcsönhatásba lépő anionok felületi aktívhelyeinek részleges blokkoló hatására

utal. A szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciója 50 mV-nál kezdődik, és a felületen a megkötődés 1275 mV potenciálíg növekszik. A 32.(b) ábrán szemléltetem az adszorpció potenciálfüggését. Az adszorpció maximumánál jól látható, hogy $6,5 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ maximális felületi többletkoncentrációnál a borítottság $\Theta \sim 0,07$, ami utalhat a felületen adszorbeálódott réteg rendezetlen és/vagy diffúz, nem szoros illeszkedésű jellegére.



31. ábra (a) A $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ^{35}S -tel jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok adszorpciójának időfüggése Au(poli) elektródon $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 -ban 1200 mV potenciálértéknél.
 (b) Az adszorbeált jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ specieszek mobilitás vizsgálata Au(poli) felületen $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ inaktív H_2SO_4 adagolásával.
 Az adagolás pillanatát nyíllal jelöltem.



32. ábra (a) Polikristályos arany elektródon felvett ciklikus voltammetriás görbék $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 -ban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ^{35}S -tel jelzett H_2SO_4 adagolást megelőzően (folytonos vonal), és azt követően (szaggatott vonal). Polarizációsebesség: 25 mV s^{-1} .

(b) A ^{35}S -tel jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ specieszek adszorpciójának potenciálfüggése polikristályos arany elektródon megszakításos polarizációs módban. A Γ -értékek bizonytalanságát hibatarományokkal jelöltem.

A $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok monoréteges borítottsága $\Gamma = 1,15 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ⁽²⁾.

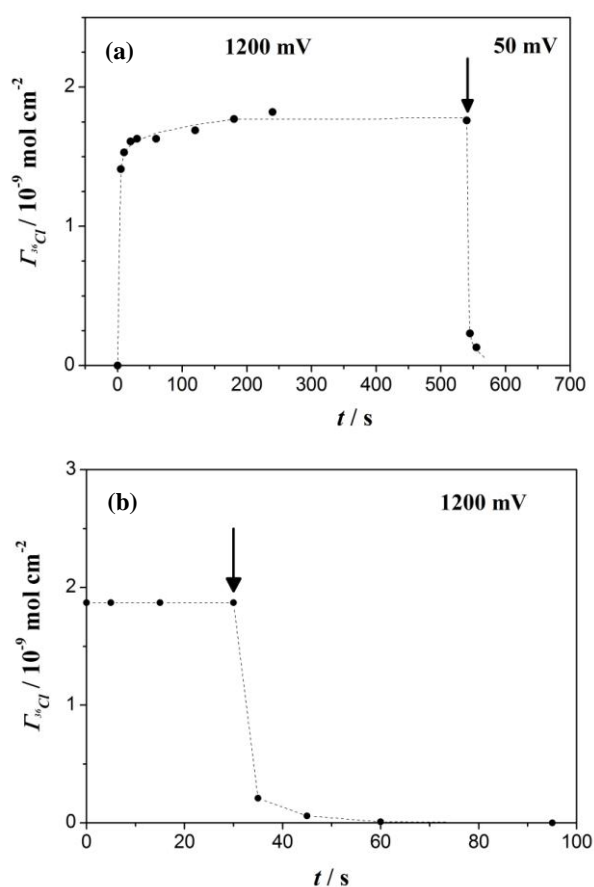
6.2.2 A Cl^- ionok adszorpciója

A 33. ábrán mutatom be a jelzett kloridionok kis érdeességi tényezőjű polikristályos arany elektródon végbemenő adszorpció-deszorpció folyamatának időfüggését. A jelzett Cl^- ionok gyors adszorpcióját kiválóan szemlélteti a 33.(a) ábra. A vizsgált potenciálértéken a telítési felületi többletkoncentráció kevesebb mint 10 másodperc alatt kialakul. A jelintenzitás stabilitása kloridion adszorpciót tekintve nagyságrendekkel jobb, mint a szulfát/hidrogénszulfát ionoké polikristályos platina és arany elektródokon egyaránt. Ez a tény arra enged következtetni, hogy az oldatban a szennyező ionok hatása elhanyagolható, ami megerősíti a kloridion szulfát/hidrogénszulfát ionokkal szembeni kompetitív adszorpcióját illető korábbi feltételezést. Mindamelllett, ha az adszorbeálódó kémiai speciesz kompetitív hatása arányos a speciesz oldatban lévő koncentrációjával, úgy az inaktív klorid-szennyezés hatása elhanyagolható.

A 33.(a) ábra potenciálváltoztatást követő deszorpció szakaszát szemügyre véve jól látható, hogy a potenciálérték változtatásával az adszorbeált kloridionok a megkötődés

⁽²⁾ a $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok szoros illeszkedését feltételezve [32].

időszükségletéhez hasonlóan gyorsan mobilizálódnak. Hasonló következtetés vonható le a 33.(b) ábrán bemutatott mobilizálhatóság vizsgálatból. A rendszerhez 1200 mV potenciálértéknél százszoros mennyiségben adagolt inaktív sósav az aktív kloridionok sugárzásából származó jelintenzitás-csökkenéséhez vezet. A nyomjelzett és inaktív kloridionok cseréje a felületen szinte azonnal végbemegy. Az ábrán jól látható, hogy a rendszerben dinamikus egyensúly uralkodik az oldott állapotban lévő és a felületen adszorbeált kloridionok között.



33. ábra (a) A $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ } ^{36}\text{Cl}^-$ -ral jelzett Cl^- ion adszorpció időfüggés vizsgálata Au(poli) elektródon $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban 1200 mV potenciálértéknél.

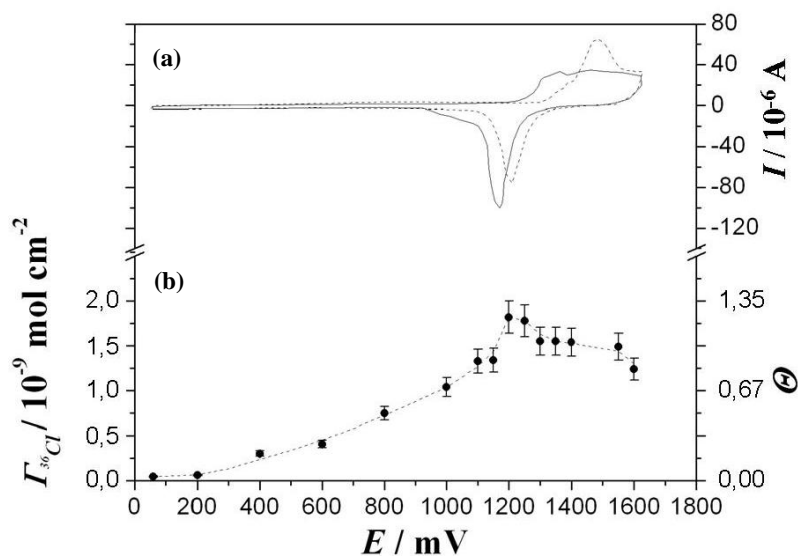
A potenciálérték 50 mV -ra változtatását nyíl jelöli.

(b) Az adszorbeált klorid specieszek mobilitás vizsgálata Au(poli) felületen

$2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ inaktív HCl adagolásával.

A hozzáadás pillanatát nyíl jelöli.

Polikristályos arany elektród $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban felvett ciklikus voltammetriás görbáját szemlélteti a 34.(a) ábra nyomjelzett sósav (jelezve ^{36}Cl) adagolását megelőzően (folytonos vonal) és azt követően (szaggatott vonal). Az arany elektród voltammetrikus viselkedése megfelel az elektrokémiai vizsgálatokban megkövetelteknek [33, 45, 51, 52, 63, 100]. Összehasonlítva a 34.(a) ábra két görbáját jól látható a kloridionok hatása az arany felületre. Az alapelektrolithoz hozzáadott Cl^- ionok jelenlétében az arany felület elektrooxidációjának kezdeti értéke hozzávetőlegesen 250 mV -tal pozitívabb potenciálértéknél észlelhető, ami a felülettel kölcsönhatásba lépő anionok felületi aktívhely-blokkoló hatására utal. A elektródpotenciál és a kloridionok felületi többletkoncentráció függvénye arany elektródon a 34.(b) ábrán látható. A diagram a hibatarománnyal együtt is jó egyezést mutat a korábban publikált szakirodalmi adatokkal [32]. A kloridionok felületi többletkoncentrációja 1200 mV -nál éri el a maximumát. A felületi többletkoncentráció értéke az adszorpció maximumánál nem haladja meg a $\Gamma = 2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ értéket. Míg pozitívabb potenciálokon az elektrosztatikus hatások a felületi borítottság növekedéséhez vezetnének, az anionadszorpcióval versengő oxigénmegkötődés (arany felület oxidációja) a borítottság meglehetősen rosszul definiált csökkenését eredményezi.



34. ábra (a) A Au(poli) felület ciklikus voltammetriás görbéje $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ }^{36}\text{Cl}$ -al jelzett HCl adagolást megelőzően (folytonos vonal) és azt követően (szaggatott vonal). Polarizáció sebessége: 25 mV s^{-1} .
 (b) A ^{36}Cl -al jelzett kloridionok adszorpciójának potenciálfüggése polikristályos arany elektródon megszakításos polarizációs módban. A Γ -értékek bizonytalanságát hibatarományok jelölik. A felületen a kloridionok monoréteges felületi borítottsága $\Gamma = 1,5 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ⁽³⁾.

⁽³⁾ a klór atomok ($1,81 \text{ \AA}$ ionrádiusz) hexagonális szoros illeszkedését feltételezve [33].

Ugyanakkor egy ide vonatkozó közleményt alapul véve [33] látható, hogy a polikristályos arany elektrooxidációjának kezdeti tartományában (1150 mV – 1450 mV) kemiszorpciós folyamatok révén kloro-komplexek (AuCl_2^- , AuCl_4^-) képződnek, és az aranyfelület oldódik. Pozitívabb potenciálokon ($E > 1450$ mV) az arany-oxidok kialakulásával párhuzamosan a felületen kialakuló kloro-komplexek képződése mérséklődik, majd a folyamat leáll, ami az arany felület passziválódására utal. A vázolt folyamatok az arany felület morfológiájának kémiai összetételében és reakciókészségében bekövetkező módosulását eredményezheti. Ezt támasztják alá a 34.(a) ábrán látható voltammetriás görbék, tehát 1600 mV-nál pozitívabb potenciálokon a felületi többletkoncentráció mérése kloridionok jelenlétében az arany elektród oldódása miatt nem megvalósítható [122-124].

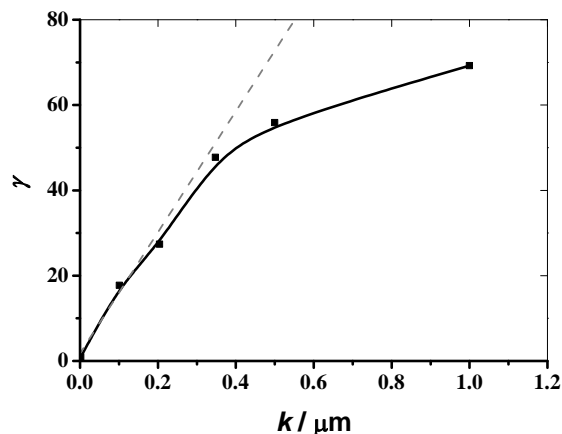
6.2.3 Következtetések

- Az *in-situ* elektródsüllyesztéses módszer eredeti vékonyrés változata kiválóan alkalmazható az arany felületen megkötődött specieszek mennyiségi vizsgálatában is.
- A telítési felületi többletkoncentráció (I) kialakulásának időszükséglete 1200 mV potenciál mellett csekély, kevesebb mint 10 másodperc
- A potenciálfüggő szorpció és a mobilitásvizsgálat eredményei alapján reprodukáltam a kis érdességi tényezőjű arany felületen a szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciója reverzibilis folyamatát.
- A kloridionok felületi többletkoncentrációja (és relatív szorpciós erőssége) nagyságrendekkel meghaladja a szulfát/hidrogénszulfát ionokét.
- Az oldathoz adagolt az aktív ion koncentrációjánál két nagyságrenddel nagyobb koncentrációjú inaktív kloridionok szinte azonnal deszorbeáltatják a vizsgált 1200 mV-os potenciálértéken a felületen megkötődött jelzett anionokat.

6.3 Anionok adszorpciójának tanulmányozása platinázott platina elektródon

Az adszorpciós mérésekhez 1 cm átmérőjű optikai minőségűre polírozott polikristályos platina korongot használtam, ennek a felületére választottam le különböző vastagságban a platina kormot az 5.1 fejezetben részletezett módszer szerint. Az így kialakított felületek érdességi tényezőit meghatározva és azokat a leválasztott rétegvastagság függvényében ábrázolva a 35. ábrán látható függvényt kaptam. Az eredmények értékeléséhez figyelembe kell venni, hogy az 5.1 fejezetben ismertetett módszerrel a felület hidrogénionok számára hozzáférhető nagyságát tudjuk meghatározni. A várakozásainkkal ellentétben az összefüggés

nem lineáris, hanem 0,2 μm rétegvastagság fölött elmarad a lineáristól, azaz k növekedésével a hidrogénionok számára elérhető aktív helyek száma nem növekszik lineárisan. Az okok pontos felderítése további kísérleteket tesz szükségessé.



35. ábra A platinázott platina elektród felületi érdességi tényezőjének (γ) változása a leválasztott rétegvastagság (k) függvényében.

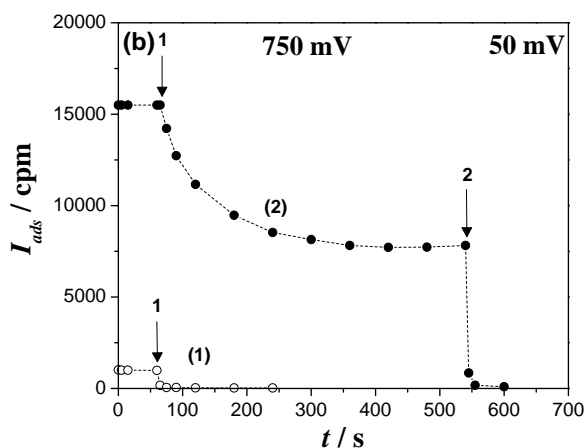
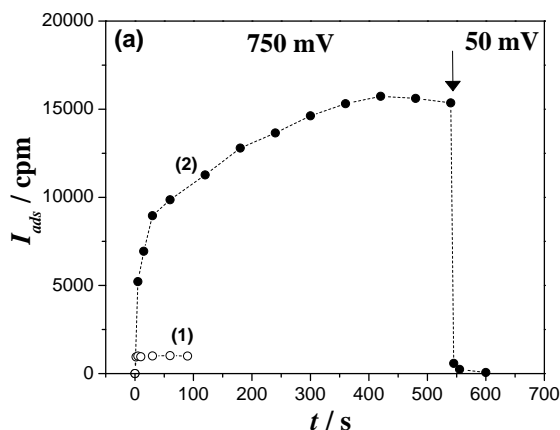
6.3.1 A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok adszorpciója

A platina felületen történő szulfát/hidrogénszulfát adszorpció felületi többletkoncentrációját a *végtelen vékony* réteggel borított fémfelületekre levezetett (30) egyenlettel határoztam meg. Jelen fejezetben a nagy érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) platinázott platina felületen végbemenő anion adszorpció időfüggés és mobilizálhatósági eredmények intenzitásértékben (I_{ads}) kerülnek bemutatásra a porózus platina ($\gamma = 38$) felület sima platina felülettel szemben mutatott eltérő adszorpció képességének szemléltetésére.

A szulfát/hidrogénszulfát ionok porózus platina elektródon végbemenő adszorpciójának időfüggése látható a 36.(a) ábrán 750 mV potenciálértéknél. A 36.(a) ábra kiválóan szemlélteti a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok lassú akkumulációs folyamatát. A telítési intenzitás érték kialakulása a vizsgált potenciálértéken több mint 6 percet vesz igénybe. A jelenséget alapvetően két tény okozhatja: (i) Az jelzett aktív anionok akkumulációja a diffúziót tekintve sokkal nagyobb távolságot igényel, mint sima elektród esetében. Ennek köszönhetően az adszorpció folyamat egésze lassú, mindazonáltal az sebesség-meghatározó lépés valószínűleg az anyagtranszport, és nem az adszorpció folyamat maga, amikor az anion eléri

a platina felületét. (ii) A diffúzió a pórusokba nagyobb mértékben akadályoztatva van, mint az elektrolit nagy részében, ami ugyancsak lassítja az adszorpciós telítés beállítását.

A $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok mobilizálhatósági eredményeit a 36.(b) ábra szemlélteti.



36. ábra (a) A $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ^{35}S -tel jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok adszorpciójának időfüggése sima ($\gamma = 1,2$; 1-es görbe) és porózus ($\gamma = 38$; 2-es görbe) felületű platinán, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 -ban 750 mV potenciálértéknél.

A nyíllal jelölt pontban a potenciálértéket 50 mV -ra változtattam.

(b) Az adszorbeált $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ specieszek mobilitás vizsgálata sima felületű (1) és platinázott (2) platina elektródokon $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ inaktív Na_2SO_4 adagolásával. Az adagolás pillanatát jelöli az 1-es nyíl. A potenciálérték változtatását 50 mV -ra a 2-es nyíl jelöli.

Amint az az ábrán is látható, a porózus felületen adszorbeálódott jelzett ionok csak részlegesen távolíthatók el a felületről százszoros mennyiségű inaktív Na_2SO_4 adagolásával.

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Az adszorpció időállandója (36.(a) ábra, 2-es görbe) valamint az adszorbeátum cseréjének időállandója (36.(b) ábra, 2-es görbe) hozzávetőlegesen azonos. Mivel a nagy feleslegű inaktív Na_2SO_4 adagolását követő jelintenzitás-csökkenés nem arányos az oldatban lévő jelzett és jelöletlen specicsenek koncentrációjával, valószínűsíthetően a porózus platina felületen adszorbeált anionok egy része nem mobilizálható. Ennek észszerű magyarázata a porózus platina réteg szulfát/hidrogénszulfát ionokra nézve nagy adszorpciós változatossága, valamint 750 mV-nál a legmagasabb kötési energiájú adszorpciós helyeknél a megkötődés akár irreverzibilis is lehet. Ezt a jelenséget akár kristálytani tényezők is okozhatják. Például ha az atomi szinten a platina felület érdességi tényezője nagy, az adszorbeált anionok sokkal nagyobb mértékben vannak platina atomokkal körülvéve, mint sima felület esetében. Nagy érdességű porózus felületen a mobilitás így limitálva lehet. Mégis érdekes, hogy a potenciálérték 50 mV-ra való változtatásával az adszorbeált aktív és inaktív ionoknak a felületről való eltávolítására nézve a deszorpciós folyamat gyors és teljes.

A nagy érdességű tényezőjű platinázott platina ciklikus voltammetriás görbéje látható a 37.(a) ábrán. Ebben az esetben – a felületi atomok átrendezését és a felületi érdesség csökkenését elkerülendő – a potenciálérték felső határa 750 mV-nál lett limitálva. A szulfátmentes elektrolitban felvett görbét összehasonlítva a Na_2SO_4 adagolását követően felvett görbével látható, hogy a platinázott platina hidrogén adszorpciós-deszorpciós tartományának kezdő potenciálja szulfát/hidrogénszulfát ionok jelenlétében negatívabb potenciálértékek felé tolódik, amit az adszorbeált anionok felületi aktívcentrum helyeinek blokkoló hatása okoz. Ezzel párhuzamban az is megállapítható, hogy a vizsgált potenciál-tartományban – ahol a szulfát/hidrogénszulfát ionok nem adszorbeálódnak a platina felületen ($E < 150$ mV) – a $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok nincsenek hatással a hidrogén adszorpciós görbére.

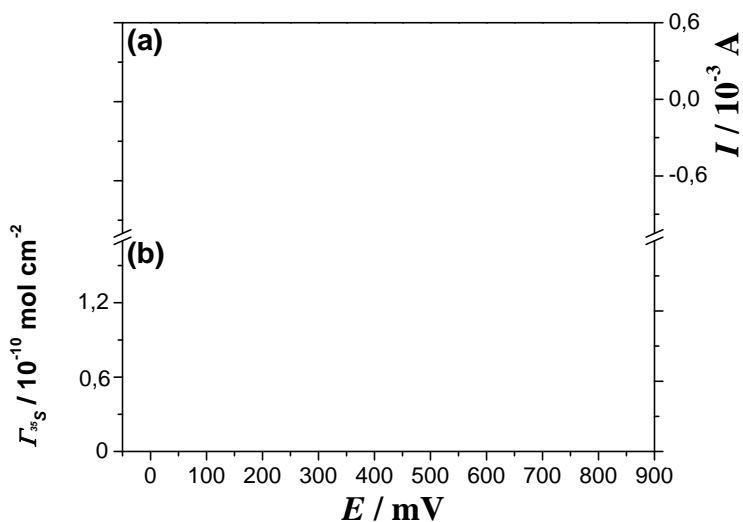
Formázott: Betűtípus: 12 pt, magyar

A platinázott platina felületen adszorbeált szulfát/hidrogénszulfát ionok (30) egyenlettel számolt felületi többletkoncentráció értékeit szemlélteti az elektródpotenciál függvényében a 37.(b) ábra. A porózus platinán kapott eredmények alapján elmondható, hogy a felületen a megkötődés a potenciál növelésével közel lineárisan nő 750 mV-ig. A telítési felületi többletkoncentráció 750 mV-on éri el maximumát, ahol $\Gamma = 1,5 \times 10^{-10}$ mol cm^{-2} .

A 38. ábra tartalmazza a (30) összefüggéssel számolt, 2×10^{-4} mol dm^{-3} koncentrációban adagolt $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok adszorpciójának potenciálfüggését összehasonlítva Horányi által fólia-módszerrel mért különböző koncentrációban adagolt $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok adszorpciójának potenciálfüggésével.

Formázott: Betűtípus: 12 pt, magyar

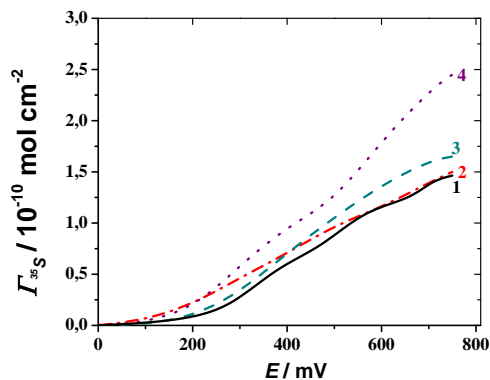
Formázott: Betűtípus: 12 pt, magyar



37. **ábra** (a) Nagy érdességi tényezőjű platinázott platina ($\gamma=38$) ciklikus voltammetriás görbéi $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban (folytonos vonal) $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ } ^{35}\text{S}$ -tel jelzett Na_2SO_4 adagolást megelőzően és azt követően (szaggatott vonal).

Polarizációsebesség: 25 mV s^{-1} .

(b) A ^{35}S -tel jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ platinázott platina ($\gamma=38$) elektródon mért potenciálfüggés eredményeinek értékei folyamatos polarizációs módban. A Γ -értékek bizonytalanságát hibatarományok jelölik.



38. **ábra**: 1.görbe: a (30) egyenlet alapján számolt Γ értékek; 2.görbe: Horányi [13] eredményei $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ion koncentráció esetében; 3.görbe: Horányi [49] eredményei $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ion koncentráció esetében; 4.görbe: Horányi [113] eredményei $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ion koncentrációt alkalmazva.

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

A 38. ábra 1. görbéje a 37. (b) ábrán bemutatott potenciálfüggést ábrázolja. Az összehasonlításhoz Horányi és munkatársai korábbi szakirodalmi eredményeit használtam fel, ahol a vizsgált $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ion koncentrációk a következők voltak: 2. görbe: 1×10^{-4} mol dm^{-3} [13]; 3. görbe: 5×10^{-4} mol dm^{-3} [49]; 4. görbe: 1×10^{-3} mol dm^{-3} [113]. A 38. ábra alapján elmondható, hogy a (30) összefüggés jól alkalmazható *végtelen vékony* porózus platina rétegen végbemenő szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciójának kvantitatív meghatározására.

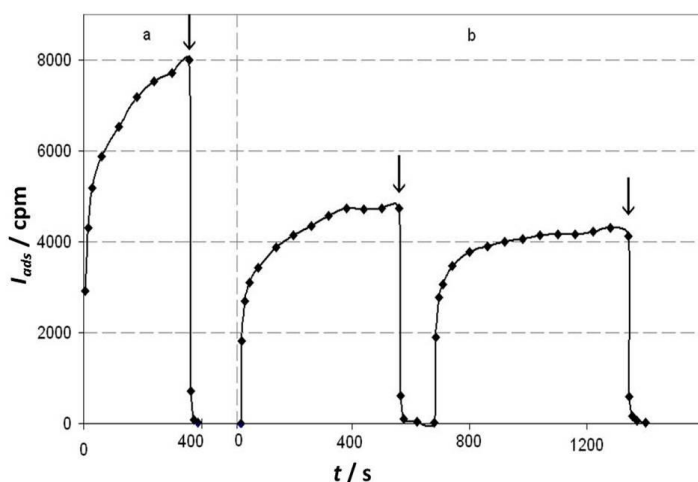
Formázott: Betűtípus: 12 pt, magyar

6.3.2 A Cl^- ionok adszorpciója

A nagy érdekességi tényezőjű platinázott platina felületet különböző leválasztott rétegvastagságokkal hoztam létre (módszert lásd az 5.1 fejezetben). A klorid adszorpció mértékét és kinetikáját minden egyes leválasztott rétegen külön-külön tanulmányoztam. A szorpciós vizsgálatok rendre az 5.2.6 fejezetben leírt metódussal megegyező módon kerültek végrehajtásra.

A különböző vastagságban leválasztott, durva felületű platinázott platina elektródokon bekövetkező kloridion adszorpciót vizsgáltam az idő függvényében. A klorid adszorpciót tanulmányoztam a frissen leválasztott felületen a leválasztást követően közvetlenül, és 24 óra elteltével is. A 39. ábra szemlélteti az 750 mV-nál mért adszorpciós idősükségleteket. Az adszorpciós maximum eléréséhez szükséges idő néhány perc. Mindazonáltal, ha a potenciálértéket 50 mV-ra változtatom, a kloridionok deszorpciójához szükséges idő csupán néhány másodpercnek adódik. A radioelektrokémiai vizsgálatok továbbá igazolják, hogy a felület hajlamos az "öregedésre". Tehát, a 24 óra elteltével mért kloridion adszorpció telítési intenzitás értékei 750 mV-nál hozzávetőlegesen a felét teszi ki a frissen a leválasztás után mért telítési intenzitás értékeknek. Az eredmények egyértelműen alátámasztják azt a feltételezést, miszerint a felületi adszorpciós aktívhelyek száma az idő előrehaladtával csökken. Az adszorpciós intenzitásértékekben észlelt változást a felület hidrogén adszorpciós képességének hasonló csökkenése kíséri. Ez az intenzitás-csökkenés eredhet a Pt-atomok felületi átrendeződéséből, illetőleg az atomi átrendeződésből származó megváltozott kristálytani orientációtól. Ez a tapasztalat jól egyezik azzal a szakirodalmi ténnyel, miszerint az anion adszorpció mértéke a platina felületen erősen szerkezetfüggő [46, 75]. Hasonló jelenséget tapasztaltak korábban Horányi és munkatársai [58], amikor eltérést észleltek a frissen leválasztott elektród és az "előregedett" elektród szorpciós képességeiben.

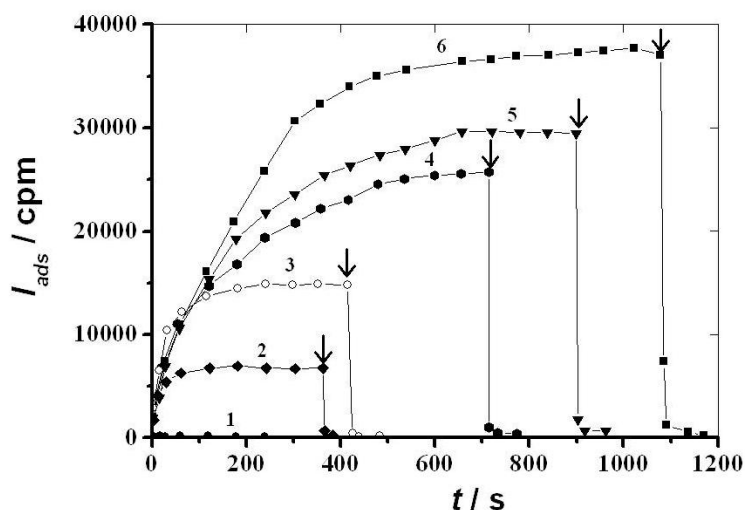
A megnövelt érdességi tényezőjű Pt-felületen végbemenő “öregedési” hajlam alapján az adszorpciós vizsgálatokat a platinázott platina felületen a porózus réteg leválasztását követően néhány óra várakozási idő elteltével kezdem meg. A kombinált radioelektrokémiai cella lehetővé teszi számunkra a megnövelt felületű platina elektród érdességi tényezőjének *in-situ* nyomon követését a radiokémiai mérések, vagyis az adszorpciós lépések közben is. Az elektródról a jelzett kloridion oldatbeli jelenlétében is felvehető a stabilizált voltammogram. Tehát regisztráltam a radioaktívan jelzett specieszek adagolását követően a stabil ciklikus voltammogramot. Az adszorpciós vizsgálatok során többször felvettem a platinázott platina elektród/ ^{36}Cl iont tartalmazó elektrolit ciklikus voltammogramjait. Az ezt követően felvett ciklikus voltammogram áramsűrűségben – az eredeti kloridionokat is tartalmazó oldatból felvett ciklikus voltammogramjához képest – bekövetkezett változása alapján az aktuális érdességi tényező minden egyes adszorpciós kísérletnél újra kalkulálható. A (30) egyenlet alapján a felületi többletkoncentrációk (Γ) számítása a kísérletek során az érdességi tényezőben bekövetkezett változások nyomon követésével és figyelembevételével történtek.



39. ábra A kloridionok adszorpciójának időfüggése $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ -es HClO_4 alapelektrolitban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ^{36}Cl -tal jelzett kloridion koncentráció esetében 750 mV elektródpotenciál értéken, $0,1 \mu\text{m}$ -es rétegvastagságú platinakorommal bevont platina elektródon.
 (a) ábrarészlet: frissen leválasztott platina réteg;
 (b) ábrarészlet: 24 órán keresztül az alapelektrolitban tartott elektródfelület.
 A nyíllal jelölt időpontokban az elektródpotenciált 50 mV -ra változtattam.

A 40. ábra szemlélteti az öt különböző vastagságú leválasztott platinarétegeken végbemenő kloridion adszorpció időszükségleteit. Habár a kloridionok adszorpciójának közvetlen összehasonlítása a sima polikristályos platinán a ^{36}Cl specieszek kis jelintenzitása

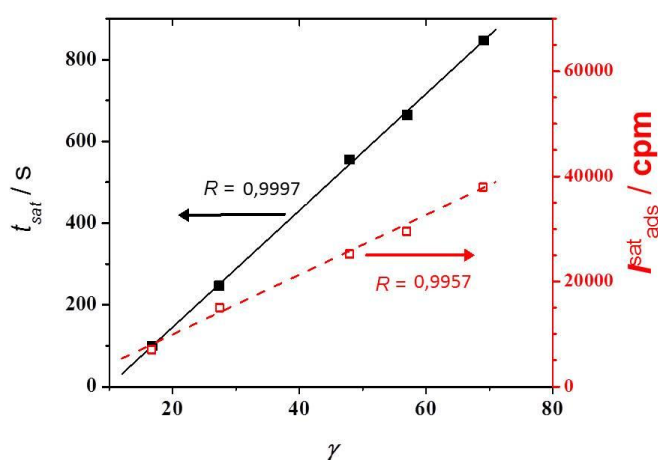
miatt nem lehetséges, az ábra kiválóan mutatja, hogy nagy érdességi tényezőjű Pt(poli)-n az adszorpciós folyamat lényegesen lassabb, mint bármilyen másik anion esetében sima felületű arany, ill. platina elektródokon. Ez a jelenség két tényezővel magyarázható: (i) Az aktív (jelzett) anionok akkumulációjához a részecske diffúzióval szignifikánsan nagyobb távolságot jár be nagy felületű elektród esetében. Ez a tény az adszorpciós folyamatot nyilvánvalóan lassítja, így a sebesség-meghatározó lépés valószínűleg az anyagtranszport és nem az adszorpciós folyamat maga, amikor az anionok elérik a platina felületét. (ii) Az oldatban a diffúzió a pórusokba nagymértékben akadályozva lehet, ami jelentősen lassítja az adszorpciót. A jelenség okának tisztázásához további mérések szükségesek. Az ábrából megállapítható továbbá, hogy mind a telítési intenzitás, mind a telítési intenzitás érték kialakulásához szükséges idő növekszik a leválasztott rétegvastagsággal. Ha az előbb említett értékeket, azaz I_{ads}^{sat} -ot és t_{sat} -ot ábrázoljuk az érdességi tényező függvényében, a 41. ábrát kapjuk.



40. ábra A kloridionok adszorpciójának időfüggése $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ -es HClO_4 alapelektrolitban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ^{36}Cl -tal jelzett kloridion koncentráció esetében különböző érdességi tényezőjű (rétegvastagságú) platinázott platina felületeken. 1: $\gamma = 1,2$ ($k = 0 \text{ }\mu\text{m}$); 2: $\gamma = 17$ ($k = 0,1 \text{ }\mu\text{m}$); 3: $\gamma = 27$ ($k = 0,2 \text{ }\mu\text{m}$); 4: $\gamma = 38$ ($k = 0,35 \text{ }\mu\text{m}$); 5: $\gamma = 57$ ($k = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$); 6: $\gamma = 69$ ($k = 1 \text{ }\mu\text{m}$). Az elektródpotenciál értéket az adszorpciós vizsgálatok során 750 mV -ra állítottam, amelyet a nyíllal jelölt időpontban 50 mV -ra változtattam.

A $0,1$; $0,2$; $0,35$; $0,5$; $1 \text{ }\mu\text{m}$ -es vastagságú porózus platina felületekhez tartozó anion adszorpció intenzitás-növekmény értékeit szemlélteti a 41. ábra. Mint a 41. ábra jobboldali y tengelyén látható, a telítési intenzitás mértéke és a felületi érdességi tényező között lineáris összefüggés van. Ez az összefüggés arra enged következtetni, hogy a hidrogén adszorpcióért

felelős felületi aktív helyek (amiből a felület érdességi tényezője számítható) és a klorid adszorpcióért felelős aktív helyek száma a felület érdességének növekedésével is arányos egymással. Ez az eredmény validálja a módszer helyességét, ugyanis egységnyi felületnövekedés hatására a mért intenzitás is arányosan növekszik a vizsgált vastagság tartományban (a ^{36}Cl izotóp β -energiájára nézve végtelen vékony tartományban vizsgált feltételeknek eleget tesz).



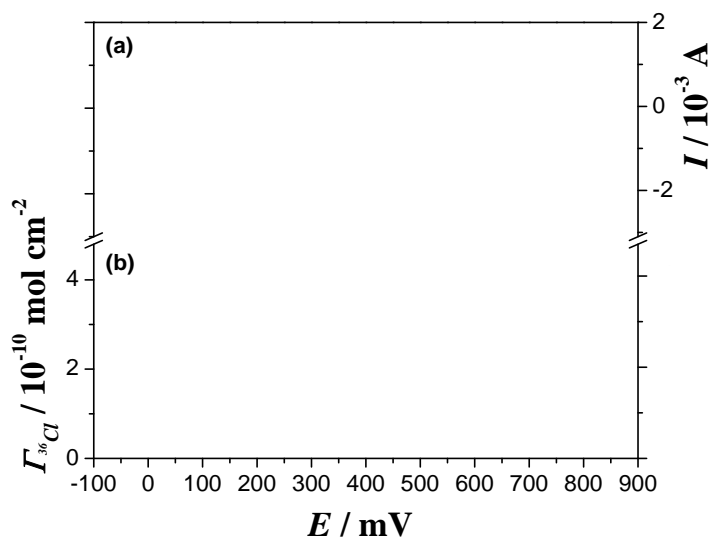
41. ábra Baloldali tengely: A telítési intenzitás ($I_{\text{ads}}^{\text{sat}}$) változása a platinázott platina elektródfelület érdességi tényezőjének (γ) függvényében $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ -es HClO_4 alapelektrolitban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ kloridion koncentráció esetében 750 mV elektródpotenciál értéken.
 Jobboldali tengely: A telítési intenzitás ($I_{\text{ads}}^{\text{sat}}$) kialakulásához szükséges időtartam a platinázott platina elektródfelület érdességi tényezője a fenti kísérleti körülmények között.

A különböző leválasztott rétegvastagságokhoz tartozó adszorpciós időszükségleteket szemlélteti a 41. ábra baloldali tengelye. Az ábrán jól látszik, hogy a telítési intenzitáshoz szükséges idő és az érdességi tényező között, az előzőekhez hasonlóan lineáris az összefüggés.

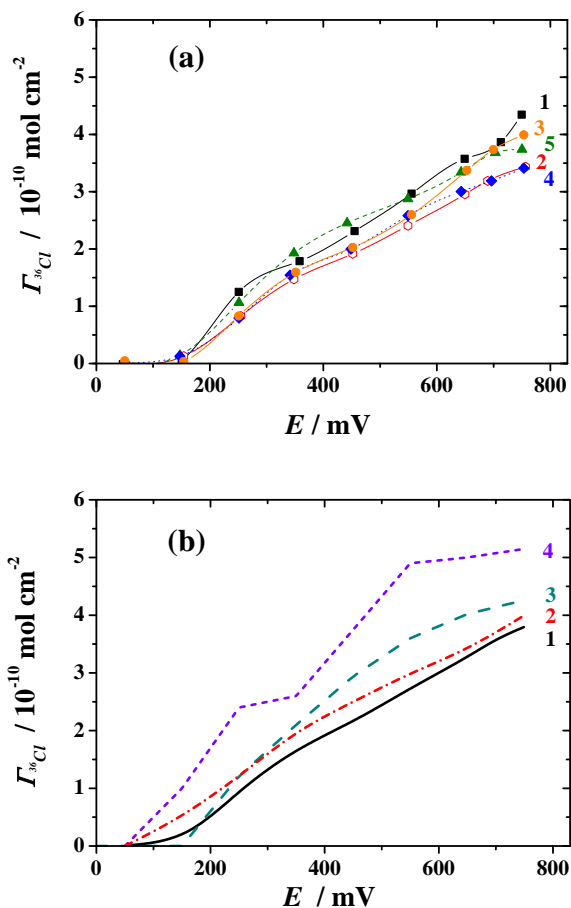
A nagy érdességi tényezőjű platinázott platina elektród ciklikus voltammetriás görbáját a 42.(a) ábra szemlélteti. A felületi érdesség csökkenésének és a felületi atomok átrendeződésének megelőzése érdekében a felső potenciállimit 750 mV . A regisztrált voltammogramok jól egyeznek a szakirodalmi adatokkal [5, 20, 22] az alapelektrolitra és a kloridionokat tartalmazó oldatra nézve egyaránt. Összehasonlítva a kloridmentes elektrolitban

felvett voltammetriás görbét (42.(a) ábra, folytonos vonal) az adagolást követően regisztrált görbével (42.(a) ábra, szaggatott vonal) elmondható, hogy a sósav jelenlétében a platinázott platina elektród hidrogén adszorpciós-deszorpciós szakaszának kezdő potenciálja negatívabb érték felé tolódik, ami az adszorbeált anionok aktívcentrum-blokkoló hatásával magyarázható. Ezenkívül abban a potenciáltartományban, ahol a kloridionok nem adszorbeálódnak a porózus platina elektródon ($E < 150$ mV), a kloridionok nincsenek hatással a H-adszorpciós görbére.

A nagy érdességi tényezőjű platinázott platina elektródon végbemenő Cl^- ion adszorpció – öt különböző vastagságú platina rétegeken mért és (30) egyenlettel kalkulált – átlagolt felületi többletkoncentráció értékeit szemlélteti az elektródpotenciál függvényében a 42.(b) ábra. Annak ellenére, hogy a kis érdességi tényezőjű polikristályos platinán vizsgált kloridion adszorpció detektálása eredménytelen volt, a megnövelt felületű porózus platina elektródok felületén az adszorbeálódó jelzett kloridionokból származó jelintenzitás már elég nagy ahhoz, hogy a kísérlet eredményre vezessen. A potenciálérték változtatása 750 mV-ig folyamatos polarizációs módban történt, a felületi többletkoncentráció a maximális vizsgált potenciálértékig mind az öt vizsgált felüleleten hozzávetőlegesen lineárisan növekszik.



42. ábra (a) Nagy érdességi tényezőjű platinázott platina elektród ($\gamma = 57$) ciklikus voltammetriás görbéi in $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ -ban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ }^{36}\text{Cl}$ -tal jelzett HCl adagolást megelőzően (folytonos vonal) és azt követően (szaggatott vonal). Polarizációs sebesség: 25 mV s^{-1} . (b) A ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- ionok adszorpciójának platinázott platina elektródokon mért potenciálfüggés eredményeinek átlagolt értékei folyamatos polarizációs módban. A Γ -értékek bizonytalanságát hibatarományok jelölik.



43. ábra A ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciójának potenciálfüggése platinázott platinaelektrod felületén $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ -es HClO_4 alapelektrolitban $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ -es kloridion koncentráció esetében:

(a) ábrarészlet a (30) egyenlet alapján számolva; 1. görbe : $k = 0,1 \mu\text{m}$; 2. görbe : $k = 0,2 \mu\text{m}$; 3. görbe : $k = 0,35 \mu\text{m}$; 4. görbe : $k = 0,5 \mu\text{m}$; 5. görbe : $k = 1 \mu\text{m}$.

(b) ábrarészlet: 1.görbe: a (30) egyenlet alapján számolt Γ értékek átlaga; 2.görbe: Horányi [58] eredményei alapján számolt Γ értékek $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ ion koncentráció esetében; 3.görbe: kronocoulombmetriás eredmények[74] Γ értékei $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ ion koncentráció esetében; 4.görbe: FTIR eredmények alapján [32] számolt Γ értékek $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ ion koncentrációt alkalmazva.

A kloridion adszorpció potenciálfüggésének további vizsgálati eredményeit a 43. ábra segítségével különböző rétegvastagságú platinázott platina elektródokon szemléltetem. A 43.(a) ábrarészleten mutatom be a Horváth és munkatársai által levezetett (30) egyenlettel számolt felületi többletkoncentráció értékeit a vizsgált öt különböző érdességi tényezőjű

felületen, míg a 43.(b) ábrarészleten az öt különböző vastagságú platinázott platinán bekövetkező – (30) egyenlet alapján számolt – felületi többletkoncentráció átlagolt értékeit hasonlítom össze egyéb szakirodalmi adatokkal [32, 58, 74]. Az összehasonlításhoz Horányi fólia-módszerrel mért és számolt adatait [58], Feliiu kronocoulombmetriás és termodinamikai eredményeit [74] valamint Bockris és munkatársai által Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával [32] mért különböző kloridion koncentrációjú oldatból meghatározott felületi többletkoncentrációs eredményeit használtam. A felsorolt hivatkozásokban fellelhető felületi többletkoncentráció értékek jó alapot képeznek az összehasonlító vizsgálatra, még akkor is, ha az alkalmazott oldatbeli kloridion koncentrációk az általam alkalmazottól kis mértékben eltérnek (a pontos koncentrációkat a 43.(b) ábrafeliraton jelölöm). A különböző módszerekkel mért adszorpciós adatok összehasonlításából jól látható, hogy a (30) egyenlet kiválóan alkalmazható – *végtelen vékony* tartományban leválasztott platinázott platina elektródok felületén – a felületi többletkoncentráció meghatározására.

A felületi többletkoncentráció értékek ismerete lehetőséget kínál az anion adszorpció kinetikai számításainak elvégzésére az alábbi példán keresztül. A számítást a legnagyobb alkalmazott rétegvastagságnál vezetem le, ahol $\gamma = 69$ -nek adódott. Tehát, 750 mV (az a potenciálérték ahol végeztem a 40. ábrán bemutatott időfüggéses vizsgálatokat) a felületi többletkoncentráció $\Gamma = 3,8 \times 10^{-10}$ mol cm⁻². Az oldatréteg vastagsága, amely tartalmazza az ennek a felületi borítottság értéknek az eléréséhez szükséges ionokat, a következőképpen számítható:

$$l = \frac{\gamma \Gamma}{c} \quad (33)$$

ahol a számítás $l = 1,3 \times 10^{-3}$ m -t eredményez. Az adott távolságra kiterjedő diffúziós folyamathoz szükséges idő a karakterisztikus diffúziós távolság függvényében az alábbi jól ismert egyenlettel leírható [88]:

$$l = \sqrt{2Dt} \quad (34)$$

ahol t : idő; D : a diffundáló specieszek diffúziós együtthatója. Noha a vizsgált közegben a kloridionok diffúziós együtthatója közvetlenül nem mérhető, rendelkezésre áll olyan szakirodalmi adat, ami a kloridionok híg vizes oldatban mért diffúziós koefficiensét adja meg [89]. Eszerint a kloridionok 21 °C-on, híg vizes oldatban mért diffúziós együtthatója $(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-9}$ m² s⁻¹. Ezt behelyettesítve a (30) egyenletbe a telítési idő 768 s, amely érték jól korrelál a 41. ábra baloldali tengelyéhez tartozó eredményekkel. A fenti példa jól érzékelteti, hogy szükségtelen az adszorpciós lépés lassulását az elektród porozitásának

növelésével feltételezni. A látszólag lassú adszorpciós folyamat az adszorpciós lépcsőt megelőzően végbemenő folyamatos lassú anyagtranszporttal magyarázható. Ehhez hasonlóan az adszorpciós-deszorpciós időszükségletének látszólagosan nagy különbsége a felelős folyamatban vizsgált koncentráció gradiensek figyelembevételével könnyen érthetővé válik.

Fick I. törvénye kimondja:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \approx -D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (35)$$

Feltételezve, hogy a diffúziós távolság (Δx) az adszorpció és deszorpció esetében azonos, és a kloridionok koncentrációja a porózus rétegben a teljes felületi borítottság eléréséig nulla, akkor a kloridionok akkumulációjának mértékét az oldatbeli koncentráció ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) határozza meg. A porózus réteg oldattal töltött pórusaiban a maximális kloridion koncentráció pillanatszerű deszorpciós lépést feltételezve a következőképpen jellemezhető:

$$c' = \frac{n'}{V_p} = \frac{A \gamma \Gamma}{\varepsilon k A} = \frac{\gamma \Gamma}{\varepsilon k}, \quad (36)$$

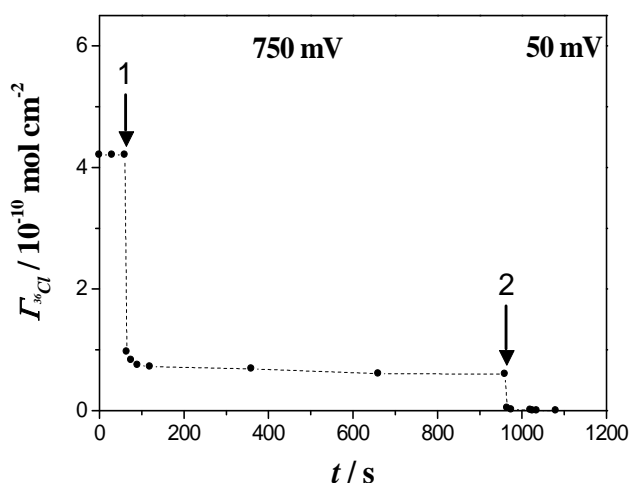
ahol A : geometriai felület, c' : a pórusokban lévő maximális Cl^- ion koncentráció, V_p : a pórustérfogat, ε : porozitás (0,3). A legmagasabb számolt koncentrációérték $0,847 \text{ mol dm}^{-3}$, ami több mint 400-szor nagyobb, mint a kloridionok oldatbeli koncentrációja. Ezért a porózus réteg gyors kimerülése – összehasonlítva az adszorpcióval – egyszerűen magyarázható az anyagtranszport mértékével és nem szükséges egy lassú adszorpciós kinetikai folyamatot feltételezni.

A Cl^- ionok mobilizálhatóságának vizsgálata kiválóan mutatja a felületi telítődés anyagtranszportjának fontosságát amikor a jelzett kloridionok csupán egészen kis koncentrációban vannak jelen az oldatban. Abban az esetben, amikor az oldatban lévő jelzett anionok koncentrációjánál két nagyságrenddel nagyobb inaktív kloridion kerül a rendszerbe (44. ábra), a sugárzásból eredő jelintenzitás hirtelen lecsökken. A viszonylag nagy kloridion koncentráció lényegesen csökkenti az adszorbátum akkumulációs idejét, lévén a nagyobb koncentrációhoz állandó rétegvastagság esetében arányosan nagyobb koncentrációgradiens és transzportsebesség tartozik. Így ebben az esetben a sugárzási jelintenzitás romlása az adszorpciós csere-folyamat jellemzője, nem az anyagtranszporté. Ez a kísérlet világosan mutatja platinázott platina felületén az adszorbeátum gyors csere-egyensúlyát, hasonlóan a polikristályos arany felületen kapott eredményekhez.

Mindamellet a 44. ábra 1-es nyíl kiválóan demonstrálja a kloridionok adszorpciójának részleges reverzibilitását $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ inaktív HCl adagolást követően. A jelintenzitás

csökkenése sokkal kisebb, mint az a teljes reverzibilitás esetében várható volna. Míg az inaktív kloridionok mennyisége százszoros volt a jelzett kloridionok mennyiségéhez képest, a jelintenzitás detektálását követően hatszoros csökkenést regisztráltam. A mért intenzitás a kezdeti gyors hanyatlást (nagyjából 20 másodperc) követően lassan csökken, ami arra utal, hogy az eltérő kötés-erősség hatását (vagy az eltérő jellegű megkötődési helyekre jellemző különböző deszorpciós sebességi állandókat) is számításba kellene venni. Mindazonáltal a platinázott platina bármely típusú kötéshelyén is történik a kloridion akkumuláció, amint a potenciálértéket 50 mV-ra változtatom az összes kloridion mobilizálódik a felületről.

Jelen fejezetben rávilágítottam, hogy miként az a szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciójának esetében is megfigyelhető volt, az adszorbeátumnak a koncentráció-arányoknál kisebb mértékű cseréje a porózus felület általános jellemzője lehet.



44. ábra Az adszorbeált Cl^- specieszek mobilitás vizsgálata porózus platina elektródon ($\gamma = 57$), $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ inaktív HCl adagolásával. Az adagolás pillanatát az 1-es nyíl jelöli. A potenciálérték változtatását 50 mV-ra a 2-es nyíl jelöli.

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

Formázott: Betűtípus: 11 pt, magyar

6.3.3 Következtetések

A 6.3.1 – 6.3.2 fejezetek eredményei alapján igazoltam, hogy a megnövelt fajlagos felületű platinázott platina elektródon a vizsgált ^{35}S -tel jelzett $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ és ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- ionok adszorpciójának detektálhatóságát a Horváth és munkatársai [114] publikációban ismertetett elméleti összefüggései alapján továbbfejlesztett *in-situ* nyomjelzéses vékonyréss módszer nagyságrendekkel megnövelte.

A 6.3.1 fejezetben bemutatott 350 nm ($\gamma = 38$) rétegvastagságú porózus platina felületen mért szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciós ábráinak kiértékelése során egyértelműen kijelenthető, hogy a porózus felületekre továbbfejlesztett vékonyrés-módszer megnövelte a felület adszorbeáló képességét. A 36.(a) ábra telítési megkötődés időszükségletének vizsgálati eredményei alapján kijelenthető, hogy a szorpció hosszú folyamat, a telítési érték elérése több percet vesz igénybe. A 2×10^{-4} mol dm⁻³ jelzett HSO₄⁻/SO₄²⁻ ionok adszorpciója a porózus felületen potenciálfüggő folyamat, maximális értékét 750 mV potenciálértéknél éri el. A vizsgált potenciáltartományban a felületen való megkötődés kvázi lineárisnak tekinthető. Az oldatban lévő aktívion koncentrációnál két nagyságrenddel nagyobb koncentrációban adagolt inaktív Na₂SO₄ aktív specieszeket leszorító képessége 750 mV-on nem kielégítő, több perces aktív-inaktív ion kicserélődési intervallumot várva sem szorítja le teljes mértékben a megkötődött jelzett anionokat a felületről. A jelzett specieszek teljes deszorpciója a potenciálérték 50 mV-ra való változtatásával valósítható meg.

A 37-38. ábrákon bemutatott potenciálfüggés görbék alapján igazoltam, hogy a Horváth és munkatársai által mérés technikailag továbbfejlesztett vékonyrés-módszer kiválóan alkalmazható *végtelen vékony* rétegben leválasztott porózus platinán mért HSO₄⁻/SO₄²⁻ ion adszorpció kvantitatív meghatározására. A kloridion adszorpció mérésére továbbfejlesztett *in-situ* elektródsüllyesztéses vékonyrés-módszer továbbá egyedülálló lehetőséget nyújt az egységnyi felületen való megkötődés mennyiségi meghatározására.

A $k \leq 1$ μ m elméleti rétegvastagság alatt 5 különböző leválasztott rétegvastagságon (0,1 μ m; 0,2 μ m; 0,35 μ m; 0,5 μ m; 1 μ m) vizsgáltam a jelzett Cl⁻ ionok platina felülettel kialakuló kölcsönhatásait. A 39. ábra (a) frissen preparált és (b) 24 órán keresztül szabadlevegőn hagyott platinázott platina elektródokon mért adszorpciós időszükséglet eredményei alapján igazolást nyert, hogy a felület hajlamos az „öregedésre”. A porózus felület hidrogén adszorpciós képessége csökken, ezt támasztja alá – az adszorpciós mérések közben *in-situ* ellenőrizhető – érdességi tényezőben észlelt csökkenés is. Ez a csökkenés 24 óra elteltével már nem számottevő, így a felület adszorpciós képessége stabilnak mondható. Az öt különböző vastagságú leválasztott platina felületen – az érdességi tényező folyamatos nyomonkövetésével – végzett független időfüggés vizsgálatok 40. ábrán bemutatott eredményei jól érzékeltetik a felület érdességi tényezőjének növekedésével lineárisan növekedő anion adszorbeáló képességet. A 40. ábra alapján továbbá kijelenthető, hogy a telítési intenzitás kialakulásához szükséges idő a felület durvaságával arányosan növekszik, azaz az adszorpciós folyamat egészében lassul. Érdekes továbbá az a tény, hogy a

potenciálérték 50 mV-ra való változtatásával a felületen megkötődött radioaktív anionok teljes deszorpciójához szükséges idő csekély, az érdességtől függetlenül pillanatszerűen bekövetkezik.

A megnövelt fajlagos felületű platinázott platinán a ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- ion adszorpció 750 mV potenciálértéken éri el a maximális telítési felületi többletkoncentrációt (lásd 42. ábra). Mivel semmilyen információnk nincs a kötőhelyek jellegéről, így a borítottság számítására sincs mérés technikailag megalapozott módszertünk. Ugyanakkor az eljárás a rendszer megfelelő kalibrációját követően alkalmas lehet egyéb analitikai célokra.

A 43.(b) ábrán bemutatott eredmények alapján kijelenthető, hogy a Horváth és munkatársai [114] publikációban vázolt továbbfejlesztett *in-situ* vékonyrés nyomjelzéses módszer kiválóan alkalmazható híg vizes oldatban jelenlévő kloridion adszorpció mennyiségi meghatározására *végtelen vékony* platinázott platina felületen. Az oldatban lévő jelzett kloridion koncentrációnál két nagyságrenddel nagyobb koncentrációban adagolt inaktív sósav még hosszú aktív-inaktív ionsere időszükségletet várva sem szorítja le teljes mértékben az aktív ionokat a felületről (a leszorítás mértéke közel 80 %-osnak tekinthető). Az aktív anionok teljes deszorbeáltatása kizárólag szorpciómentes potenciálérték beállításával valósítható meg.

6.4 A vizsgált anionok adszorpciójának összehasonlítása kis és nagy érdességi tényezőjű nemesfém felületeken

Az *in-situ* elektródsüllyesztéses módszer eredeti vékonyrés változatát alkalmazva igazoltam, hogy a módszer kiváló nagy fajlagos aktivitású ^{35}S -tel jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok adszorpciójának vizsgálatára sima felületű polikristályos arany és platina elektródon. Az arany és platina elektródok fizikai-kémiai tulajdonságaiban jelentkező eltérések miatt a kis fajlagos aktivitású ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- ionok megkötődését kis érdességi tényezőjű polikristályos arany felületen számszerűen detektálhatjuk, és így kinetikai információkat gyűjthetünk. De a módszer nem alkalmazható kis érdességi tényezőjű polikristályos platina felületen. Az eredeti vékonyrés-módszer elméleti és gyakorlati továbbfejlesztése lehetővé tette a ^{36}Cl -tal jelzett Cl^- ionok adszorpciója során kialakuló felületi többletkoncentráció meghatározását nemcsak a látszólagos, hanem az érdesség alapján figyelembe vett valódi felületre vonatkoztatva.

Ebben a fejezetben a kis és nagy érdességi tényezőjű nemesfém felületeken adszorbálódó radioaktív izotópokkal jelzett szulfát/hidrogénszulfát ionok (^{35}S) és kloridion (^{36}Cl) kísérleti eredményeit hasonlítom össze.

Az eredeti vékonyrés-módszer és [114] publikációban ismertetett porózus felületekre továbbfejlesztett vékonyrés-módszer – az 5.2.6 fejezetben leírt kísérleti körülményei között – ^{35}S -tel jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok szorpcióját tekintve kiválóan mérhető mind a sima ($\gamma < 2$), mind a megnövelt ($\gamma > 10$) felületű platina elektródokon. A 6.1.1 és 6.3.1 fejezetekben bemutatott ábrák alapján a következő megállapításokat tettem a két felületen végbemenő szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciójára vonatkozóan:

Az időfüggés vizsgálatok egyértelműen bizonyítják, hogy a sima felületen az adszorpció gyors folyamat, a telítési felületi többletkoncentráció kialakulásának időszükséglete kevesebb, mint 10 másodperc. Ezzel szemben a megnövelt felületű porózus platinán a jelzett anionok telítési intenzitás értékének beálltához szükséges idő hozzávetőlegesen 10 perc. A két – durvaságában eltérő – felület szignifikánsan eltérő adszorpció időszükségletét szemlélteti a 36.(a) ábra. Az oldatban lévő szulfát/hidrogénszulfát ionok koncentrációjánál két nagyságrenddel nagyobb koncentrációban adagolt inaktív kénsav/nátrium-szulfát aktív iont felületről leszorító hatása a két elektródon eltérő. Ezt a különbséget 36.(b) ábrán látható kizoríthatósági vizsgálatok eredményei szemléltetik. Míg a kis érdességi tényezőjű platinán a nagy mennyiségű inaktív kénsav adagolása pillanatszerűen teljes mértékben leszorítja a jelzett anionokat a felületről, addig a megnövelt fajlagos felületű porózus platinán ugyanezen vizsgálati körülmények között a kizorítás mértéke nem teljes még hosszú deszorpció időt várva sem. A $\gamma > 10$ platinázott platinán az aktív $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok totális leszorítását kizárólag a potenciálérték 50 mV-ra való változtatásával lehet megvalósítani. A két felületen az aktív oldathoz azonos mennyiségben adagolt inaktív anyagok leszorító képességében észlelt jelentős eltérést a felület morfológiája és érdessége alapvetően befolyásolja. Lehetséges, hogy a porózus felületű platinán olyan aktív kötőhelyek is előfordulnak, amelyek a sima platina elektródon nem jellemzők. Ez által a durva felületen a jelzett specieszek olyan kötőhelyeken és olyan mértékben is adszorbeálódhatnak, amelyet azonos kémiai jellegű, ám inaktív formában jelenlévő specieszek nem képesek mobilizálni. Az adagolást követően a porózus felületen beáll egy új aktív-inaktív specieszeket tartalmazó – a mérés időskáláján értelmezett – állandósult állapot. A megkötődött inaktív-aktív anionok teljes deszorbeáltatása 50 mV-on pillanatszerű folyamat, lényegesen gyorsabb, mint az adszorpció folyamat. Ez a jelenség további érdekes feltételezéseket tesz lehetővé, amely hipotézisek igazolása újabb, eddig nem vizsgált jelenségek magyarázatát segíthetik elő.

A 37.(b) ábra és 38. ábra potenciálfüggés eredményei alapján elmondható, hogy az adszorpció a sima felülethez hasonlóan potenciálfüggő folyamat. A megkötődés a maximális

telítési felületi többletkoncentráció értéket 750 mV potenciálon éri el, és nem haladja meg a $\Gamma = 1,5 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² értéket. Ez az érték a sima felületen mért $\Gamma = 2,5 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² értéknek megközelítőleg 60 %-a, ami a porózus felület sima felülettel szemben tanúsított eltérő, és 1 cm² valódi felületre nézve kevesebb aktív helyre utal. Hangsúlyozni kell továbbá, hogy az adszorpciós viselkedésben ugyan adódtak eltérések a mobilizálhatóság és az állandósult állapotok vonatkozásában, de az adszorpció potenciálfüggésének jellegét a felület érdekessége egyáltalán nem befolyásolta.

A 6.1.2-6.2.2-6.3.2 fejezetek kis fajlagos aktivitású specieszek adszorpciójának vizsgálati eredményeire *in-situ* vékonyrés-módszer eredeti és a [114] publikációban ismertetett Horváth és munkatársai által továbbfejlesztett változatát alkalmazva kis és nagy érdekességi tényezőjű felületen a következő megállapításokat tettem.

A 30. ábrán bemutatott eredmények igazolják, hogy a ³⁶Cl-tal jelzett kloridion adszorpció a kis érdekességi tényezőjű ($\gamma < 2$) platina felületen az *in-situ* elektródsüllyesztéses módszer eredeti vékonyrés változatát alkalmazva még hosszú időt várva sem detektálható. Ezzel szemben az 5.2.6 fejezetben leírt vizsgálati körülmények között – vékonyrés-módszer eredeti változatával – kis érdekességi tényezőjű polikristályos aranyon mért kloridion adszorpció egyértelmű kvantitatív eredményeket szolgáltatott a kis fajlagos aktivitású jelzett kloridionok megkötődéséről. Ennek tükrében az összehasonlító megállapításokat $\gamma < 2$ Au(poli)-n és $\gamma > 10$ platinázott Pt(poli)-n végzett idő- és potenciálfüggés kísérleti eredmények és kizorítási vizsgálatok eredményei alapján tettem. A szulfát/hidrogénszulfát ion adszorpciójának eredményeihez hasonló következtetésem az alábbiakban foglalhatók össze:

A 33.(a) ábra alapján egyértelműen kijelenthető, hogy kis érdekességi tényezőjű polikristályos arany felületen a ³⁶Cl-tal jelzett kloridionok adszorpciója gyors folyamat, kevesebb, mint 10 másodperc alatt végbemegy. A szorpció stabil, a megkötődés mértéke a telítési felületi többletkoncentráció kialakulása után nem változik, ami a Au(poli)/Cl⁻ rendszer között kialakult erős kölcsönhatásra utal. A 40. ábrán látható, hogy nagy érdekességi tényezőjű polikristályos platinán mért jelzett kloridion megkötődés időszükséglete lényegesen nagyobb, mint $\gamma < 2$ arany esetében. A porózus felületen a telítési felületi többletkoncentráció elérése a különböző leválasztott rétegvastagságú platin rétegeken bekövetkező kloridionok esetében az érdekesség növekedésével egyre több időt vesz igénybe. A 33.(b) ábra világosan szemlélteti, hogy a felületen megkötődött jelzett kloridionok az arany felületen teljes mértékben kicserélődnek inaktív anionokra, amennyiben az inaktív sósavat két nagyságrenddel nagyobb koncentrációban adagolva a rendszerhez. Ez a leszorítási folyamat azonos mérési

körülmények között $\gamma > 10$ platinázott platina esetében nem tekinthető teljesnek. A 44. ábra alapján a Cl^- ionok mobilizálhatósága két nagyságrenddel nagyobb koncentrációban adagolt inaktív HCl esetében a $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok porózus felületű platinán kapott mobilitási vizsgálatok eredményeivel egyeznek meg. Így elmondható, hogy nagy mennyiségű inaktív sósav adagolásával a porózus platina felületről az aktív kloridionok leszorítása részlegesen megy végbe. Feltételezhetően kialakul az inaktív-aktív ionok új állandósult állapota. Vagyis, az is előfordulhat, hogy a porózus felületen olyan kötőhelyek alakulnak ki a leválasztás során, amelyek a kis érdességi tényezőjű felületen nem léteztek. Ezen feltételezés igazolása további fizikai-kémiai és szerkezetanalitikai vizsgálatokat igényel. Ezenfelül mindkét elektródra érvényes, hogy a potenciálérték 50 mV-ra való változtatásával a felületeken megkötődött jelzett kloridionok pillanatszerűen távoznak az elektródok felületéről (35.(a) ábra, 39. ábra, 40. ábra és 44. ábra). Hangsúlyozni kell azonban, hogy a 40. ábrán bemutatott porózus felületű platinázott platinán a potenciálfüggő adszorpciós-deszorpciós időszakban tapasztalt jelentős különbség az öt – durvaságában alapvetően különböző felület – felületi aktív kötőhelyeinek eltéréseivel magyarázható.

A potenciálfüggés 34.(b) és 42.(b) ábrán szemléltetett eredményei alapján elmondható, hogy mind a kis érdességi tényezőjű aranyon, mind a nagy érdességi tényezőjű porózus platinán a ^{36}Cl -tal jelzett kloridionok adszorpciója potenciálfüggő folyamat. Mivel kis érdességi tényezőjű polikristályos platinán nincs a vékonyrés-módszerrel detektálható kloridion adszorpció, így mennyiségi meghatározásra sincs lehetőségünk. A (10) összefüggéssel számolt telítési felületi többletkoncentráció értéke $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ kloridion koncentráció esetében $\gamma < 2$ aranyon 1200 mV potenciálértéken $\Gamma = 2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, míg $\gamma > 10$ platinázott platinán 750 mV -on minden vizsgált leválasztott rétegvastagságon a (30) összefüggéssel számolva $\Gamma \sim 4 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$.

Az eredeti vékonyrés-módszer továbbfejlesztett változatával mérve a Cl^- ion adszorpciójának nagy érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) platinázott platinán kapott vizsgálati eredményei egyértelműen igazolják a továbbfejlesztett módszer érvényességét kis fajlagos aktivitású specieszek végtelen vékony réteggel borított kompakt fémfelületeken végbemenő adszorpció kvantitatív meghatározására.

7 Összefoglalás

A PhD értekezés irodalmi részében áttekintettem a határfelületi jelenségek vizsgálatára alkalmazható nyomjelzéses módszerek *ex-situ* és *in-situ* változatait, majd betekintést nyújtottam a szulfát/hidrogénszulfát ion és kloridionok adszorpciójának szakirodalmi hátterébe sima ($\gamma < 2$) és megnövelt ($\gamma > 10$) felületű nemesfém elektródokon egyaránt.

Az *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses kutatások a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében több évtizedes múlttra tekintenek vissza. A szorpciós vizsgálatokra alkalmazott módszerek közül intézetünkben a fólia-módszer és az elektródsüllyesztéses technika vékonyrés változata kaptak jelentős szerepet. Mindkét módszer számos mérés technikai fejlesztésen ment keresztül az elmúlt évtizedek során. Az *in-situ* elektródsüllyesztéses módszer eredeti vékonyrés változatát sima felületű kompakt fémek/anionokat tartalmazó híg vizes oldatok határfelületén végbemenő anyagtranszport, töltésát lépés és adszorpciós kinetika vizsgálatára dolgozták ki. A felületi többletkoncentráció (Γ) mennyiségi meghatározását lehetővé tevő módszer megalkotói szerint az eredeti összefüggések azonban nem alkalmasak porózus felületű tömbfémek felületén megkötődő ionok kvantitatív értékelésére. Ez jelentősen korlátozza alkalmazhatóságát mind a jelzett specieszek, mind a vizsgálható felületek tekintetében. A módszer kimagasló előnyeként könyvelhető el azonban, hogy az elektródsüllyesztéses módszer vékonyrés változata mennyiségi információt nyújt kompakt polikristályos és egykristály-elektrodok felületén végbemenő nagy fajlagos aktivitású (pl. ^{35}S , $E_{\beta\text{max}} = 0,167$ keV) anion adszorpció mennyiségi meghatározására. Ez a tény magában foglalja a módszer korlátait is: nem alkalmazható kis fajlagos aktivitású specieszek (pl. ^{36}Cl , $E_{\beta\text{max}} = 0,714$ keV) szorpciós vizsgálatára sima, optikai minőségűre polírozott kompakt platina felületeken.

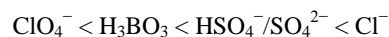
Kutatásaim első célja volt az *in-situ* vékonyrés radioizotópos nyomjelzéses módszer alkalmazhatóságának vizsgálata kis és nagy fajlagos aktivitású jelzett specieszek adszorpciójára kis érdességi tényezőjű arany és platina elektródokon. Vizsgáltam a $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok adszorpciójának mértékét és kinetikáját, valamint a reverzibilitás mechanizmusát $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HClO_4 oldatban polikristályos platinán és aranyon. A radiokémiai mérések során a szulfát/hidrogénszulfát ionokat jeleztem tiszta β^- -bomló ^{35}S izotóppal, melynek segítségével direkt módon kaptam információt a szorpciós folyamatokról. Igazoltam, hogy az *in-situ* radioizotópos nyomjelzéses vékonyrés-módszer és a ciklikus voltammetria együttes alkalmazása egyedülálló lehetőséget biztosít a ^{35}S –tel nyomjelzett

$\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok adszorpciójának mennyiségi becsléséhez sima, optikai minőségűre polírozott nemesfém felületeken.

Az eredmények alapján az alábbi következtetéseket tettem:

A vékonyrés nyomjelzéses módszer lehetővé teszi a nagy fajlagos aktivitású jelzett ^{35}S -tel jelzett szulfát/hidrogénszulfát potenciálfüggő adszorpciójának mérését híg vizes oldatban ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) kis érdességi tényezőjű, oxidmentes platina felületen ($\gamma < 2$). Számos paraméter *in-situ* vizsgálata valósítható meg a nyomjelzéses eljárás segítségével. A mérések alapján elmondható, hogy a vizsgált potenciálértéken a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok adszorpciója az elektródon gyors, a telítési Γ -értékek kialakulásához szükséges idő kevesebb, mint 10 másodperc. A ClO_4^- ionokat tartalmazó elektrolitban a mérhető felületi többletkoncentráció reprodukivitását, mértékét, valamint a $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ionok gyenge adszorpciók erősségét lényegében az elektród szerkezete (tisztaság, érdességi tényező), és az oldatban lévő „nyomnyi” mennyiségű szennyező ionok (főleg Cl^- ionok) kompetitív adszorpciója befolyásolják. Az adszorbeálódott szulfát ionok felületi borítottsága csekély, a teljes vizsgált potenciáltartományban nem haladja meg a $\Theta = 0,25$ -ös értéket. Nagy mennyiségű ($2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) inaktív kénsav adagolásával az oldathoz a platina felületen adszorbeált jelzett szulfát ionok mobilizálhatók. A jelzett szulfátionok százszoros mennyiségű bórsav adagolásával ($1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) az oldathoz csak részben távolíthatók el a felületről. A kloridionok kölcsönhatása a felülettel erősebb, mint a szulfát/hidrogénszulfát ionoké.

A vizsgált anionok kibővített relatív adszorpciók erősségének sorrendje a kis érdességi tényezőjű polikristályos platina felületen a következő:



A polikristályos platinán mért eredményekhez hasonlóan elmondható, hogy a telítési Γ -értékek a polikristályos arany elektródon 1275 mV potenciálértéken kevesebb mint 10 másodperc alatt kialakulnak. A jelzett szulfát/hidrogénszulfát ionok potenciálfüggő adszorpciója mérhető az oxidmentes arany felületen. A felületi többletkoncentráció maximális értéke 1275 mV potenciálértéken $\Gamma = 7 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$. Nagy mennyiségű ($2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) inaktív kénsav adagolásával az oldathoz a felületen adszorbeálódott jelzett szulfát/hidrogénszulfát ionok teljes mértékben mobilizálódnak.

Tanulmányoztam továbbá a vékonyrés-módszer alkalmazhatóságát és korlátait kis fajlagos aktivitású ^{36}Cl -tal jelzett kloridionokat tartalmazó oldatban Pt(poli) és Au(poli) elektródokon ($\gamma < 2$). A kis érdességi tényezőjű polikristályos aranyfelületen a vékonyrés-módszerrel kiválóan mérhető és mennyiségileg meghatározható kloridion adszorpcióval.

Ezzel szemben a módszer nem alkalmazható kis fajlagos aktivitású jelzett specieszek adszorpciójának mennyiségi meghatározására kis érdességi tényezőjű polikristályos platina felületen. A polikristályos aranyon mért kis fajlagos aktivitású ^{36}Cl -tal jelzett kloridion ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) adszorpció 33–34. ábrákon összefoglalt eredményei alapján rávilágítottam, hogy a kloridionok megkötődése a kis érdességi tényezőjű polikristályos arany elektródon az általunk alkalmazott vizsgálati körülmények között *in-situ* vékonyrés nyomjelzéses módszerrel kiválóan mérhető. A kis fajlagos aktivitás ellenére a telítési Γ -értékek kimérhetők, és az adszorpció maximuma 1200 mV-os potenciálértékén nem haladja meg a $\Gamma = 2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ értéket, ami a szulfát/hidrogénszulfát ionok arany felületen kialakult telítési felületi többletkoncentrációval összehasonlítva két nagyságrendnyi különbséget mutat. A kloridion megkötődés gyors folyamat, a telítési Γ -érték eléréséhez kevesebb, mint 10 másodpercre van szükség. Az adszorbeált jelzett Cl^- ionok kizárólag nagy mennyiségben ($2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) adagolt inaktív sósavval távolíthatók el a felületről.

Mindennek tükrében célkitűzéseim egyik legfontosabb pontja volt, hogy a kis fajlagos aktivitású anionok adszorpciójának porózus felületen bekövetkező mennyiségi meghatározására Horváth és munkatársai [114] által létrehozott új elméleti összefüggések alkalmazhatóságát vizsgáljam, azokat validáljam. Az új elméleti megfontolások platinázott platina/ ^{36}Cl rendszerre történő pontosítása során kísérleteket végeztem, a rendszer ún. *végtelen vékony* tartományában (15. ábra 1.tartomány) vizsgálható kloridion adszorpcióra alkalmas platinarétegek leválasztására. A platina leválasztás rutinszerűvé válása után öt különböző $k \leq 1 \text{ }\mu\text{m}$ rétegvastagságon (35. ábra) végeztem független vizsgálatokat $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú ^{36}Cl -al jelzett kloridion $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ alapelektrolitban végbemenő adszorpciójára fókuszálva. A szorpciós folyamatok kinetikai eredményeit és mobilizálhatósági vizsgálatában kapott további információkat kiértékelve igazoltam a determinált (30) összefüggés érvényességét kis fajlagos aktivitású ^{36}Cl -tal jelzett kloridion specieszek vonatkozásában *végtelen vékony* rétegek esetében.

A vázolt módszertani fejlesztés eredményei során megállapítható, hogy:

A Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében továbbfejlesztett vékonyrés nyomjelzéses módszer lehetővé tette a kis fajlagos aktivitású jelzett kloridionok potenciálfüggő adszorpciójának mérését az adszorbeátumra nézve híg vizes oldatban ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), nagy érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) platinázott platina felületen. Számos paraméter vált *in-situ* vizsgálhatóvá a továbbfejlesztett vékonyrés nyomjelzéses módszert alkalmazva. Ennek tükrében elmondható, hogy a kloridionok adszorpciója a megnövelt felületű elektród

felületén – szemben a sima elektród felületén mért időfüggéssel – lassú folyamat, és a telítési Γ -érték kialakulása a vizsgált 750 mV maximális potenciálértéken több mint 10 percet vesz igénybe. Ez a jelenség a jelzett anionok porózus felület mélyebb rétegeibe való bejutásával magyarázható. A telítési Γ -érték maximum értéke 750 mV potenciálon $\Gamma = 4 \times 10^{-10}$ mol cm⁻²-nek adódott. Az adszorbeált jelzett kloridionok csak részlegesen mobilizálhatók nagy mennyiségű (2×10^{-2} mol dm⁻³) inaktív sósav adagolásával az oldathoz. A potenciálérték 750 mV-ról 50 mV-ra történő változtatásakor új állandósult állapot áll be – hasonlóan a sima felületeken vizsgált mobilizálhatósági vizsgálat eredményeihez – így az elektród felületén megkötődött jelzett ³⁶Cl⁻ ionok teljes mértékben eltávolíthatók. A módszerfejlesztés kis fajlagos aktivitású specieszek megnövelt érdességi tényezőjű platinázott platinán vizsgált validálási eredményeinek sikerességét követően kísérletet tettem egy *végtelen vékony* rétegben platinázott platina ($\gamma = 38$) elektródon nagy fajlagos aktivitású, ellenben kis $E_{\beta max}$ energiájú ³⁵S-tel jelzett SO₄²⁻/HSO₄⁻ ionok adszorpciójának mennyiségi meghatározására. A szorpciós vizsgálatok eredményei arra engednek következtetni, hogy a módszerfejlesztés során létrehozott (30) összefüggés jól alkalmazható *végtelen vékony* rétegben platinázott platina/³⁵S rendszeren végbemenő anion adszorpció Γ -értékeinek meghatározásához.

8 Irodalomjegyzék

- [1] G. Hevesy, Phys. Zeitschrift XVI. (1915) 52.
- [2] F. Joliot-Curie: J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 27 (1930) 119.
- [3] G. Horányi in: Interfacial Electrochemistry, A. Wieckowski (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York, (1999) 477.
- [4] Varga K.: Kémiai Közlemények 83 (1996) 77.
- [5] K. Varga, G. Hirschberg, P. Baradlai, M. Nagy in: Surface and Colloid Sci., E. Matijevic (Ed.), Plenum, New York, 16 (2001) 341.
- [6] V. E. Kazarinov, V. N. Andreev in: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, E. Yeager, J. O' M. Bockris, B. Conway, S. Sarangapani (Eds.), Plenum Press, New York, 9 (1984) 393.
- [7] A. Wieckowski in: In-situ surface electrochemistry: Radioactive labeling. Modern Aspects of Electrochemistry, R. E. White, J. O' M. Bockris, B. Conway (Eds.), Plenum Press, New York, 21 (1990) 65.
- [8] E. K. Krauskopf, A. Wieckowski in: Frontiers of Electrochemistry, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.) VCH Publishers, New York, (1992) 119.
- [9] G. Reinhard: Isotopenpraxis, 18 (1982) 41.
- [10] M. Green, D. A. J. Swinkels, J. O' M. Bockris: Rev. Sci. Instrum. 33 (1962) 1.
- [11] N.A. Balashova, N. Merkulova: Proc. Inst. Phys. Chem. Acad. Sci. USSR 6 (1957) 12.
- [12] V. E. Kazarinov, N. A. Balashova: Application of the radioactive tracer method to investigation of adsorption on metals from solutions. No. 17-63-883/7, Moscow, GosINTI, 18 (1963)
- [13] G. Horányi: Electrochim. Acta 25 (1980) 43.
- [14] T. Ya. Kolotyrkina, O. E. Petrii, V. E. Kazarinov: Elektrokhimiya 10 (1974) 1352.
- [15] G. Aniansson: J. Phys. Chem. 55 (1951) 1286.
- [16] I. A. Kafalas, H. C. Gatos: Rev. Sci. Instrum. 29 (1958) 47.
- [17] V. E. Kazarinov: Elektrokhimija 2 (1966) 1170.
- [18] Horányi in: Radiotracer Studies of Interfaces, G. Horányi (Ed.), Interface Science and Technology, Elsevier B.V., Amsterdam, 3 (2004) 39.
- [19] A. Wieckowski, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 252.
- [20] G. Hirschberg, P. Baradlai, K. Varga, G. Myburg, J. Schunk, P. Tilky, P. Stoddart: J. Nucl. Mater. 265 (1999) 273.
- [21] Varga K., Szabó A., Buják R. in: A kémia újabb eredményei, Csákvári Béla (Ed.), Akadémiai Kiadó, Budapest, (2007) 129.
- [22] A. Wieckowski, A. Kolics: J. Electroanal. Chem. 464 (1999) 118.
- [23] G. Hirschberg, Z. Németh, K. Varga: J. Electroanal. Chem. 456 (1998) 171.
- [24] J. Sobkowski, A. Wieckowski: J. Electroanal. Chem. 34 (1972) 185.

- [25] A. Kolics in: Radiotracer Studies of Interfaces, Interface Science and Technology, G. Horányi (Ed.), Elsevier B.V., Amsterdam, 3 (2004) 279.
- [26] V. E. Kazarinov: *Elektrochimija*, 8 (1973) 393.
- [27] V.E. Kazarinov, G. Ya. Tysyachnaya, V. N. Andreev, *J. Electroanal. Chem.* 65 (1975) 391.
- [28] W. Moritz, K.-H. Heckner: *Isotopenpraxis*, 18 (1982) 303.
- [29] E. K. Krauskopf, Kyle Chan, A. Wieckowski: *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2327.
- [30] M. E. Gamboa-Aldeco, K. Franaszczuk, A. Wieckowski in: *The Handbook of Surface Imaging and Visualization*, A.T. Hubbard (Ed.), CRC Press, New York, (1995) 365.
- [31] A. Kolics, A. Wieckowski: *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 2588.
- [32] J. O'M. Bockris, M. Gamboa-Aldeco, M. Szklarczyk: *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 355.
- [33] A. Kolics, A.E. Thomas, A. Wieckowski: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 3727.
- [34] X.C. Jiang, M. Seo, N Sato: *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3804.
- [35] L. R. Zumwalt: *Absolute Beta Counting using End-window Geiger-Müller Counters and Experimental Data on Beta Particle Scattering*, AECV-567, US Atomic Energy Commission, Technical Information Service, Oak Ridge, TN, 1976.
- [36] A. Wieckowski, J. Sobkowski: *J. Electroanal. Chem.* 63 (1975) 365.
- [37] J. Sobkowski: *Nukleonika* 43 (1998) 399.
- [38] S. Smolinski, J. Sobkowski: *Polish Journal of Chemistry* 75 (2001) 1493.
- [39] M.S. McGovern, P. Waszczuk, A. Wieckowski: *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1194.
- [40] L. M. Rice, E. K. Krauskopf, A. Wieckowski: *J. Electroanal. Chem.* 239 (1988) 413.
- [41] A. Kolics, G. Horányi: *Electrochim. Acta* 41 (1996) 791.
- [42] G. Horányi, M. Wasberg: *J. Electroanal. Chem.* 404 (1996) 291.
- [43] G. Horányi, E. Rizmayer: *J. Electroanal. Chem.* 36 (1972) 496.
- [44] P. Zelenay, M. A. Habib, J.O'M. Bockris: *Langmuir* 2 (1986) 393.
- [45] H. Argenstein-Kozłowska in: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, E. Yeager, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, S. Sarangapani (Eds.), Plenum Press, New York and London, 9 (1984) 15.
- [46] R. Buják, K. Varga: *Electrochim. Acta* 52 (2006) 332.
- [47] G. Horányi, E. M. Rizmayer: *J. Electroanal. Chem.* 152 (1983) 211.
- [48] M. Weber, F.C. Nart: *Langmuir*, 12 (1996) 1895.
- [49] G. Horányi in: *ACH- Models in Chemistry*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 134 (1997) 33.
- [50] M. G. Gamboa-Aldeco, M. Szklarczyk: *J. Electroanal. Chem.* 291 (1990) 227.
- [51] R. Marczona, K. Varga: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 269 (2006) 29.
- [52] P. Zelenay, L. M. Rice-Jackson, A. Wieckowski: *J. Electroanal. Chem.* 283 (1990) 389.
- [53] K. Varga, P. Baradlai, A. Vértes: *Electrochim. Acta* 42 (1997) 1157.

- [54] Y. E. Sung, A. Thomas, M. Gamboa-Aldeco, K. Franaszczuk, A. Wieckowski: J. Electroanal. Chem. 378 (1994) 131.
- [55] G. Horányi: Corrosion Science 46 (2004) 1741.
- [56] P. Zelenay, A. Wieckowski: J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2552.
- [57] G. Horányi, J. Solt, F. Nagy: J. Electroanal. Chem. 31 (1971) 87.
- [58] G. Horányi, J. Solt, F. Nagy: J. Electroanal. Chem. 31 (1971) 95.
- [59] V. S. Bagotzky, Yu. B. Vassilyev, J. Weber, J. N. Pirtskhalava: J. Electroanal. Chem. 27 (1970) 31.
- [60] G. Horányi: J. Solid State Electrochemistry 2 (1998) 237.
- [61] G. Horányi: J. Electroanal. Chem. 55 (1974) 45.
- [62] G. Horányi, E. M. Rizmayer: Electrochim. Acta 30 (1985) 923.
- [63] K. Varga, I. Szalóki, L. Gáncs, R. Marczona: J. Electroanal. Chem. 524-525 (2002) 168.
- [64] G. Horányi, G. Vértes: J. Electroanal. Chem. 45 (1973) 295.
- [65] G. Horányi: J. Electroanal. Chem. 417 (1996) 185.
- [66] G. Horányi, J. Solt and G. Vértes: J. Electroanal. Chem. 32 (1971) 271.
- [67] A. Kolics, K. Varga: Electrochim. Acta 40 (1995) 1835.
- [68] M. Kurbatov, G. B. Wood, J. Kurbatov: J. Phys. Chem. 55 (1951) 1170.
- [69] K. Varga in: Radiotracer Studies of Interfaces, Interface Science and Technology, G. Horányi (Ed.), Elsevier B.V., Amsterdam, 3 (2004) 313.
- [70] K. Varga, I. Szalóki, A. Somogyi, P. Baradlai, A. Aramata, T. Ohnisi, Y. Noya: J. Electroanal. Chem. 485 (2000) 121.
- [71] I. Szalóki, K. Varga, R. Van Grieken: Spectrochim. Acta, B55 (2000) 1031.
- [72] R. Buják, K. Varga: J. Radioanal. Nucl. Chem. 275 (2008) 181.
- [73] L. Gáncs, A. S. Besing, R. Buják, A. Kolics, Z. Németh, A. Wieckowski: Electrochem. Solid-State Lett. 5 (2002) B16.
- [74] N. Garcia-Araez, V. Climent, E. Herrero, J. Feliu, J. Lipkowski: J. Electroanal. Chem. 576 (2005) 33.
- [75] P. Zelenay, M. Gamboa-Aldeco, G. Horányi, A. Wieckowski: J. Electroanal. Chem. 357 (1993) 307.
- [76] K. Kunitatsu, M. G. Samant, H. Seki, M. R. Philpott: J. Electroanal. Chem. 243 (1988) 203.
- [77] K. Kunitatsu, M. G. Samant, H. Seki, M. R. Philpott: J. Electroanal. Chem. 280 (1990) 391.
- [78] Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay, A. Wieckowski: J. Electroanal. Chem. 366 (1994) 317.
- [79] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hammelin, L. Stoicoviciu: J. Electroanal. Chem., 228 (1987) 429.

- [80] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hammelin, L. Stoicoviciu: *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1051.
- [81] O. M. Magnussen, J. Hagelöck, J. Hootlos, R. J. Behm: *Faraday Discuss.* 94 (1992) 329
- [82] A. Wieckowski: *Langmuir* 10 (1994) 920.
- [83] Z. Shi, J. Lipkowski: *J. Electroanal. Chem.* 364 (1994) 289.
- [84] D. B. Barry, M. G. Samant, H. Seki, M.R. Philpott: *Langmuir* 9 (1993) 1878.
- [85] W. Stöckel, R. Schmacher: *Der Bunsenges. Phys. Chem.* 93 (1989) 600.
- [86] M. E. Gamboa-Aldeco, E. Herrero, P. S. Zelenay, A. Wieckowski: *J. Electroanal. Chem.* 348 (1993) 451.
- [87] G. Horányi: *J. Solid State Electrochem.* 4 (2000) 153.
- [88] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 4.1.1. (2001).
- [89] H. G. M. Eggenkamp, M. L. Coleman: *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (2009) 3539.
- [90] P. Zelenay, A. Wieckowski, in: *Electrochemical Interfaces: Modern Techniques for In Situ Surface Characterization*, H.D. Abruna (Ed.), VCH Publishers, New York, (1991), 479.
- [91] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand: *J. Electroanal. Chem.* 107 (1980) 205.
- [92] P. W. Faguy, N. Markovic, R. R. Adzic, C. A. Fierro, E. B. Yeager: *J. Electroanal. Chem.* 289 (1990) 245.
- [93] E. Herrero, J. Mostany, J. M. Feliu, J. Lipkowski: *J. Electroanal. Chem.* 534 (2002) 79.
- [94] G. Horanyi, E.M. Rizmayer: *J. Electroanal. Chem.* 218 (1987) 337.
- [95] Z. Borkowska, U. Stimming: *J. Electroanal. Chem.* 312 (1991) 237.
- [96] G. Horányi: *Rev. in Anal. Chem.* 14 (1995) 1.
- [97] M. P. Garcia, M. M. Gomez, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia: *J. Electroanal. Chem.* 347 (1993) 237.
- [98] B. E. Conway: *Prog. In Surf. Sci.* 49 (1995) 331.
- [99] Z. Shi, J. Lipkowski: *J. Electroanal. Chem.* 403 (1996) 225.
- [100] M. Nagy, P. Baradlai, L. Tomcsányi, K. Varga: *ACH Models Chem.* 132 (1995) 561.
- [101] M. Seo, X. C. Jiang, N. Sato: *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 3094.
- [102] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, B. Barnett, J. Mizota: *J. Electroanal. Chem.* 100 (1979) 417.
- [103] E. Schmidt, S. Stucki: *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973) 425.
- [104] T. Takamura, K. Takamura, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 478.
- [105] C. Hinnen, C. Nguyen Van Huong, A. Rousseau, J. P. Dalbera: *J. Electroanal. Chem.* 95 (1979) 131.
- [106] A. Lachenwitzer, N. Li, J. Lipkowski: *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 85.

- [107] W. Savich, S-G. Sun, J. Lipkowski, A. Wieckowski: *J. Electroanal. Chem.* 388 (1995) 233.
- [108] N. Li, J. Lipkowski: *J. Electroanal. Chem.* 491 (2000) 95.
- [109] C. H. Hamman, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 10.2.2. (2007)
- [110] Nagy M., Varga K.: *Magy. Kém. Folyóirat* 100 (1994) 174.
- [111] G. Horányi, G. Joó: *J. Electroanal. Chem.* 149 (1983) 221.
- [112] G. Horányi, J. Solt, F. Nagy: *Magy. Kém. Folyóirat* 73 (1967) 561.
- [113] G. Horányi: *J. Electroanal. Chem.* 55 (1974) 287.
- [114] D. Horváth, K. Berkési, K. Varga, L. Péter, T. Kovács, R. Buják, T. Pintér: *Electrochim. Acta* 109 (2013) 468.
- [115] Burke LD in: *Studies on physical and theoretical chemistry*, Trasatti S. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 11 part A (1980) 141.
- [116] Buehler® Sum-met™: *The Science Behind Materials Preparation*, ISBN: 0-9752898-0-2 (2007).
- [117] R. Woods: *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 49 (1974) 217.
- [118] M. Søgaard, M Odgaard, E. M. Skoua: *Solid State Ionics* 145 (2001) 31.
- [119] P. Gustafsson, *Visual MINTEQ (Version 3.0b)*: Department of Land and Water Resources Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, (2010)
- [120] H. B. Ortiz-Oliveros, E. Ordoñez-Regil, S. M. Fernández-Valverde: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 279 (2009) 601.
- [121] P. R. Bevington: *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York, (1969)
- [122] T. Takamura, K. Takamura, E. Yeager: *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 279.
- [123] S. H. Cadle, S. Bruckenstein: *J. Electroanal. Chem.* 48 (1973) 325.
- [124] R. I. Tucceri, D. Posadas: *J. Electroanal. Chem.* 1914 (1985) 387.

9 A doktori (PhD) értekezés tézisei

A PhD értekezésben bemutatott munkám célja annak megállapítása volt kis (^{36}Cl) és nagy (^{35}S) fajlagos aktivitású jelzett specieszek adszorpciójának vizsgálatával, hogy a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében meghonosított – kombinált radiokémiai és elektrokémiai vizsgálatokat paralel lehetővé tevő – *in-situ* radioizotópos vékonyrés nyomjelzéses technika eredeti változata milyen előnyökkel és korlátokkal alkalmazható kis érdességi tényezőjű ($\gamma < 2$) nemesfém felületeken. Az eredeti vékonyrés-módszerrel végzett vizsgálatok céljai közt szerepelt a vizsgált anionok relatív adszorpciós sorrendjének kiegészítése új, korábban nem tanulmányozott molekulával (H_3BO_3). Az eredeti módszer a tanszéken folytatott kutatási-fejlesztési projekt keretén belül továbbfejlesztésre került. Céljaim között szerepelt, hogy megnövelt érdességi tényezőjű ($\gamma > 10$) platinázott platina felületen végbemenő anion ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$, Cl^-) adszorpció nyomon követésével igazoljam, hogy az *in-situ* nyomjelzéses vékonyrés-módszer durva felületekre kiterjesztett elméleti összefüggések alkalmazhatóak erre az esetre.

Kutatómunkám eredményei alapján az alábbi tézispontokat fogalmaztam meg:

9.1 Anionok adszorpciója kis érdességi tényezőjű nemesfém elektródokon

1. Igazoltam, hogy *in-situ* vékonyrés nyomjelzéses módszer jól alkalmazható a nagy fajlagos aktivitású ^{35}S izotóppal jelzett $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok felületi többletkoncentrációjának kvantitatív meghatározására kis érdességi tényezőjű polikristályos platina és arany felületeken a jelzett anyag kis koncentrációja mellett is ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$). A vizsgált anion adszorpciója a felületeken potenciálfüggő folyamat, gyorsan végbemegy. Az adszorbeált aktív ionok százszoros mennyiségű inaktív $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ion adagolásával teljes mértékben mobilizálhatóak.

2. Vizsgáltam a $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációban adagolt $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ionok adszorpciós viselkedését idegen anyagoknak (inaktív HCl , H_3BO_3) az oldatbeli jelzett szulfát/hidrogénszulfát ionok koncentrációjánál két nagyságrenddel nagyobb koncentrációig terjedő adagolása során. Az eredmények alapján a vizsgált anionok platina felülettel szemben kialakított – korábban megállapított – relatív adszorpciós sorrendjét új, korábban nem vizsgált

molekulával egészítettem ki. A bórsav adszorpciós erősségének a vizsgált ionok szorpciós sorrendjébe történő beillesztése – atomerőművek primerkörében való jelenléte miatt – rendkívül fontos lehet.

A vizsgált anionok relatív adszorpciós sorrendje polikristályos platinán a következő:



3. A ciklikus voltammetriás vizsgálatok alátámasztották, hogy az oldatban már igen kis koncentrációban (2×10^{-4} mol dm⁻³) jelenlévő Cl⁻ ionok is hatással vannak a platina felület elektrokémiai viselkedésére. Megállapítottam, hogy az *in-situ* vékonyrés nyomjelzéses módszer eredeti változata – még hosszú szorpciós időt várva – sem alkalmazható kis fajlagos aktivitású speciesz (³⁶Cl izotóppal jelzett HCl) adszorpciójának detektálására és kvantitatív meghatározására kis érdességi tényezőjű polikristályos platina felületen.

4. Vizsgálati eredményeim igazolják, hogy az *in-situ* vékonyrés nyomjelzéses módszer eredeti változata kiválóan alkalmazható a ClO₄⁻ alapelektrolithoz kis koncentrációban (2×10^{-4} mol dm⁻³) adagolt és Cl⁻ ionok adszorpciójának mennyiségi meghatározására kis érdességi tényezőjű polikristályos arany felületen. Ráműtöttem, hogy a kloridionok kölcsönhatása a felülettel erősebb, mint a szulfát/hidrogénszulfát ionoké. A kloridionok adszorpciója az arany felületen az elektródpotenciáltól függően adszorpciós és kemisorpciós folyamatok révén következik be. Továbbá igazoltam, hogy 1100 mV-nál pozitívabb potenciálokon a kloridionoknak arany elektróddal kialakított kölcsönhatása a felületen kialakuló kloro-komplexek és kemisorpciós folyamatok miatt részben irreverzibilisnek tekinthető.

9.2 Anionok adszorpciója megnövelt érdességi tényezőjű platina elektródokon

5. A [Horváth et al., *Electrochim. Acta* 109 (2013) 468.] publikációban ismertetett, porózus felületekre kiterjesztett összefüggés alapján vizsgáltam 2×10^{-4} mol dm⁻³ koncentrációban adagolt ³⁶Cl izotóppal jelzett Cl⁻ ionok adszorpcióját a "végtelen vékony" tartományban leválasztott öt különböző porózus platina rétegen. E vizsgálatok eredményei alapján igazoltam, hogy a módszer a felületi érdességi tényező növelésével reprodukálhatóan alkalmazható kis fajlagos aktivitású specieszek adszorpciójának mennyiségi meghatározására is.

6. A 2×10^{-4} mol dm⁻³ koncentrációjú ³⁶Cl izotóppal jelzett kloridion adszorpció vizsgálati eredményei alapján rámutattam, hogy az adszorpció időszükséglete 750 mV-nál az érdesség növekedésével egyenes arányosságban áll. Minél nagyobb az érdességi tényező, annál lassabban áll be a telítési intenzitás maximális értéke. A sebesség-meghatározó lépés az anyagtranszport és nem az adszorpciós folyamat maga, amikor az anionok elérik a platina felületét.

7. A kis koncentrációban (2×10^{-4} mol dm⁻³) adagolt ³⁵S izotóppal jelzett szulfát/hidrogénszulfát ionok adszorpciójának vizsgálata során megállapítottam, hogy a porózus felületekre továbbfejlesztett *in-situ* vékonyrés nyomjelzéses módszer jól alkalmazható nagy fajlagos aktivitású, jelzett specieszek adszorpciós folyamatának *végtelen vékony* rétegben platinázott platina ($\gamma = 38$) felületen végbemenő kvantitatív meghatározására.

8. A vizsgált anionok adszorpciós-deszorpciós eredményei alapján megállapítottam, hogy a szorbeálódott ionok deszorpciója a potenciál adszorpciómentes értékre (50 mV) való beállításával az érdességtől függetlenül pillanatszerűen bekövetkezik. A mobilizálhatósági vizsgálatok eredményei alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a felületről a két nagyságrenddel nagyobb koncentrációban adagolt inaktív anyagok részlegesen szorítják le az aktív ionokat. Teljes deszorpciót a potenciálérték 50 mV-ra történő beállításával értem el.

9.3 A vizsgált anionok adszorpciójának összehasonlítása sima és megnövelt felületű nemesfém elektródokon

9. Az összehasonlító adszorpciós vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a megnövelt érdességi tényezőjű platinázott platina felületen bekövetkező anion adszorpció az érdesség növekedésével arányosan lassuló folyamat. A felületen megkötendő anionok bejutása a pórustérbe és a felület mélyebb rétegeibe hosszú időt igényel, az érdességtől függően néhányszor 10 másodperctől több mint 10 percig terjedhet. A több mint 10 perces szorpciós időszükséglet $\gamma > 38$ érdességi tényezőnél és $k > 350$ nm rétegvastagságnál észlelhető első ízben.

10. Kis és megnövelt platina felületen végbemenő adszorpciós folyamatok során megkötődött szulfát/hidrogénszulfát ionok intenzitásértékeinek összehasonlító vizsgálatával

igazoltam a durva felület sima felülettel szemben tanúsított megnövekedett relatív anion-megkötő képességét. Ezzel szemben az 1 cm²-re számolt felületi többletkoncentráció a porózus felületen hozzávetőlegesen 60 %-a a sima felületen mért felületi többletkoncentráció értéknek. Ez az eltérés a porózus felület sima felülethez képest eltérő geometriájából fakad és az aktív helyek számának az érdesség növekedésével való csökkenését bizonyítja.

10 Doctoral (PhD) theses

The aim of the present PhD work was to investigate the advantages and limitations of the technically improved version of the *in-situ* radiotracer thin gap method elaborated for parallel combined radiochemical and electrochemical measurements at the Institute of Radiochemistry and Radioecology of University of Pannonia. The method was examined on smooth noble metal electrodes having a small roughness factor ($\gamma < 2$) in case of adsorption studies of isotopes having small (^{36}Cl) and high (^{35}S) specific activity. Furthermore, the sequence of relative adsorption strength of the anions investigated by the thin gap method has been completed by a new, previously not examined molecule (H_3BO_3). The original method has been theoretically further improved within a research and development project at the Institute. One of the major goals of the work was the validation of the applicability of the theoretical relationships of the *in-situ* thin gap radiotracer method extended for rough surfaces. To verify the equations, the adsorptions of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ and Cl^- anions have been investigated on platinized platinum electrodes having an increased roughness factor ($\gamma > 10$).

The most significant findings of my research can be summarized in the following items:

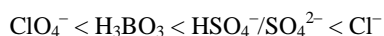
10.1 Anion adsorption on smooth noble metal electrodes having small roughness factor

1. I have confirmed that the original version of the *in-situ* thin gap method can be used excellently for the quantitative determination of surface excess concentration values of ^{35}S -labelled $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ion adsorption on polycrystalline platinum and gold surfaces having a small roughness factor ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$). The adsorption of the investigated anions is a potential dependent, rapid process on oxide-free surfaces. The adsorbed anions can be totally mobilized by adding inactive ions in two orders of magnitude higher concentration into the solution.

2. I have investigated the adsorption behaviour of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ions in the presence of inactive HCl or H_3BO_3 added to the solution up to concentrations two orders of magnitude higher than the active $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ ion concentration. Based on the results of the interaction of investigated anions with polycrystalline platinum surfaces, the formerly determined relative adsorption strength sequence has been completed with a new, earlier not investigated molecule. The insertion of the adsorption strength of boric acid into the previously determined

sorption strength order of anions is important due to the presence of boric acid in the primary circuit of nuclear power plants.

The sequence of the relative adsorption strength of the examined anions on polycrystalline platinum electrode surface is as follows:



3. The cyclic voltammetric studies confirmed that the presence of chloride ions highly influences the electrochemical behaviour of polycrystalline platinum surface even in a very low solution concentration of $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. I have ascertained that the original version of the *in-situ* thin gap radiotracer method is not suitable for the detection and quantitative determination of adsorption of species with small specific activities, such as ^{36}Cl -labelled HCl, on polycrystalline platinum having a small roughness factor, not even after elongated adsorption times.

4. My results confirmed that the original version of the *in-situ* thin gap radiotracer method is an excellent tool for quantitative determination of the adsorption of low concentration ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) of Cl^- ions from ClO_4^- electrolyte onto polycrystalline gold electrode with a small roughness factor. I have demonstrated that chloride ions interact more strongly with the gold surface than sulfate/bisulfate ions. The adsorption of chloride ions on gold surface occurs by chemisorption and adsorption processes, depending on the applied electrode potential. Furthermore, I have verified that at potentials more positive than 1100 mV, the interaction of chloride ions with the gold electrode can be considered to be partially irreversible due to chemisorption processes and chloro-complex formations on the surface.

10.2 Anion adsorption on platinized platinum electrodes having increased roughness factor

5. Based on a formula published in the literature [Horváth *et al.*, *Electrochim. Acta* 109 (2013) 468.], I have tested the validity of this equation in case of the adsorption of ^{36}Cl -labelled chloride ions ($2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) on five platinized platinum surfaces deposited in the *infinitely thin* layer region. Based on the results, I have verified that the method can be reproducibly used for quantitative determination of the adsorption of species with small specific activity by using electrodes with increased surface roughness.

6. Based on the results of chloride ion (2×10^{-4} mol dm⁻³) adsorption investigations at 750 mV, I have found a linear relationship between the time needed for completion of the adsorption process and the roughness of the surface. The higher the roughness factor, the slower the maximum value of saturation intensity reached. The driving force of the adsorption can be simply explained by the ratio of the mass transport rates and there is no need to assume a slow kinetics for the adsorption.

7. By the investigation of the adsorption behaviour of sulfate/bisulfate ions (2×10^{-4} mol dm⁻³), I have concluded that the *in-situ* thin gap radiotracer method improved for porous surfaces can be applied excellently for the quantitative determination of the adsorption of labelled species with high specific activity (i.e., ³⁵S) on platinized platinum ($\gamma = 38$) deposited in *infinitely thin* layer region.

8. By the investigation of adsorption-desorption processes, I have demonstrated that by setting the electrode potential value to 50 mV, the desorption of adsorbed ions takes place immediately, regardless of the roughness. Based on the mobilization experiments, I have come to the conclusion that the active ions are partially desorbed from the surface by addition of inactive materials in two orders of magnitudes higher concentration than the active ions. I have achieved the full desorption of the active ions by changing the potential value to 50 mV.

10.3 Comparative studies of anion adsorption on noble metal electrodes having small and increased roughness factors

9. Based on the comparative adsorption investigations, I have proven that the time requirement of anion adsorption for reaching saturation intensity is inversely proportional to the surface roughness. The penetration of the adsorbing anions into the pores and deeper layers of the surface is a time-consuming process, which can take time extending from 10 seconds to more than 10 minutes, depending on the roughness. More than 10 minutes time-consuming process can be experienced on platinized platinum layers having higher roughness factor than 38.

10. By a comparative investigation of the adsorption behaviour of sulfate/bisulfate anions on platinum surfaces of small and increased roughness factors, I have confirmed that the rough surface has an increased anion adsorption capacity when compared to a smooth

platinum surface. On the other hand, the surface excess concentrations calculated for 1 cm² area are only 60 % of the values measured on smooth surface. This difference comes from the different geometry of the porous surface with respect to the smooth surface and also indicates the reduction of the number of active surface sites with increasing roughness factor.

11 A tézisek alapját képező tudományos munkák

Publication related to the PhD Thesis

I. Nemzetközi folyóiratban megjelent idegen nyelvű folyóiratcikkek

1. **K. Berkési**, D. Horváth, K. Varga, Z. Németh, T. Pintér, L. Péter: Development and application of the in-situ radiotracer thin gap method for the investigation of corrosion processes II. Validation of the thin gap method adapted for the application of porous surfaces
Electrochim. Acta 109 (2013) 790-797. IF: 3,77
2. **K. Berkési**, D. Horváth, Z. Németh, K. Varga, L. Péter, T. Pintér: Comparative study of the adsorption of $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$ and Cl^- anions on smooth and rough surfaces of noble metal electrodes by in-situ radiotracer thin gap method
J. Electroanal. Chem. 712 (2014) 151-160. IF: 2,67

II. Magyar nyelvű referált folyóiratban megjelent folyóiratcikkek

1. Baja B., Horváthné Deák E., **Berkési K.**, Varga K., Radó K., Németh Z., Szeiler G., Nagyné Szabó A., Oravetz D., Schunk J., Patek G., Baradlai P.: Atomerőművi gőzfejlesztők kémiai mentesítése III. Dekontaminációs technológiák korróziós és felületkémiái hatásainak összehasonlító elemzése
Korróziós Figyelő 49(6), 119-129 (2009).

III. Kongresszusi kiadvány (nem kivonat)

1. **K. Berkési**, K. Varga, D. Horváth, T. Pintér: Towards a multipurpose radiotracer method for the investigation of contamination and corrosion phenomena on constructional material surfaces, EUROCORR 2011, Stockholm, Sweden, 04.09.-08.09.2011. Proceedings (on CD-ROM)
2. **Berkési K.**, Horváth D., Varga K., Pintér T.: Az in-situ nyomjelzéses elektródsüllyesztéses módszer továbbfejlesztése porózus fémelektrodok vizsgálatára, előadás, Őszi Radiokémiai Napok, Sopron, Magyarország 2011. október 26.-28.

IV. Magyar nyelvű előadás kivonatos megjelenéssel

1. **Berkési K.**, Horváth D., Varga K., Pintér T.: Az in-situ radioizotópos nyomjelzéses elektródsüllyesztéses módszer továbbfejlesztése porózus fémelektrodok vizsgálatára I. Anion adszorpció vizsgálata polikristályos platinán, Őszi Radiokémiai Napok, Keszthely, Magyarország, 2010. október 20.-22.
2. **Berkési K.**, Horváth D., Varga K., Pintér T.: Többcélú radioizotópos nyomjelzéses módszerek fejlesztése és alkalmazása szorpciós folyamatok vizsgálatára szerkezeti anyagfelületeken, II. Az elektródsüllyesztéses módszer továbbfejlesztése porózus szerkezeti anyagfelületek vizsgálatára, Az MTA Elektrokémiai Munkabizottság tudományos ülése, Budapest, 2011. május 30.

V. Poszterek

- 1. K. Berkési**, K. Varga, D. Horváth, T. Pintér: Comparative radiotracer and voltammetric study of the adsorption of $\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{BO}_3^{3-}$ anions on polycrystalline platinum, ISE 2010, Nice, France, 25.09-01.10.2010.
- 2. K. Berkési**, K. Varga, D. Horváth, T. Pintér: Towards a multipurpose radiotracer method for the investigation of contamination and corrosion phenomena on constructional material surfaces, EUROCORR 2011, Stockholm, Sweden, 04.09.-08.09.2011.
- 3. K. Berkési**, K. Varga, D. Horváth, T. Pintér: On the potentiality of the application of in-situ radiotracer methods in the field of electrosorption phenomena, ELCAT 2011, Alicante, Spain, 14.11.-17.11.2011.

12 Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani elsősorban Dr. Varga Kálmánnak, aki sajnálatos módon már nem lehet köztünk, így nem láthatja, hogy az a bizalom és energia, amit belém fektetett lassan megtérülni látszik. Elmondhatatlanul sokat tanultam Tőle tudományról, kitartásról, precizitásról és az embert próbáló feladatokhoz való megfelelő hozzáállásról.

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Péter Lászlónak, aki az első találkozásunktól fogva segítőkészen állt szakmai kérdésekben bővelkedő kíváncsiságom elé. Külső témavezetésemet a megrázó tragédia után átvette, és munkám további részének koordinálását – nem kevésbé fontos és nagyszámú teendői mellett – készséggel vállalta.

Továbbá köszönetemet szeretném kifejezni a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetének összes korábbi és jelenlegi dolgozójának a munkám során kapott segítségért, keserves napjaimon kapott biztatásért és a vidám, fiatalos hangulatért. Külön köszönöm dr. Buják Renátának és Horváth Dávidnak szakmai kérdésekben nyújtott naprakész és logikus válaszait, és hogy mindig volt türelmük és idejük átbeszélni a méréssel kapcsolatos feladatokat, dolgokat. Nem hagyhatom ki a sorból dr. Baja Bernadettet és dr. Horváthné Deák Emesét, akik a mindennapi örömünk és bajunk megosztásán kívül elmondhatatlanul sokat segítettek mind magán mind szakmai szempontból. A fentiekén túl köszönöm a többieknek hogy bármilyen kérésem is volt, segítettek megoldást találni, Köszönöm Bohóc, KT, Soma, Krisztián, Peti, Szilvi, Bori, Zoli, Jácint, Ricsi, Szega, Mási, Anita, jó csapat voltunk.

Köszönöm a Wigner SZFI munkaközösségének, legfőképpen az Elektrolitikus Nanoszerkezetek Csoport tagjainak az eredményeim cikkbe formálása és az értekezés írása közben nyújtott támogatásukat. Köszönöm Imre, Kata, Bencék, Barnabás, Bea!

Hálával tartozom Családomnak és Barátaimnak türelmükért és a nehéz napokon nyújtott önzetlen támogatásukért. Köszönök mindent, még ha adott pillanatban nem is tűntem annyira hálásnak.

Budapest, 2014. február 5.

Berkesi Kata