

Bepaling van de diffusiecoëfficiënt in synthetische materialen

Citation for published version (APA):

Agten, E. (1994). *Bepaling van de diffusiecoëfficiënt in synthetische materialen*. (DCT rapporten; Vol. 1994.029). Technische Universiteit Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1994

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Bepaling van de diffusiecoëfficiënt in synthetische materialen

Eric Agten

WFW 94.029

Begeleiding: C. Oomens
H. de Heus

Eric Agten
Eindhoven, maart 1994
Technische Universiteit Eindhoven
Faculteit werktuigbouwkunde
Vakgroep WFW

Samenvatting

Tijdens deze stage is een meetopstelling ontworpen om diffusiemetingen te verrichten aan een synthetisch modelmateriaal, dat de mechanische eigenschappen van menselijke tussenwervelschijven heeft. Dit modelmateriaal bestaat uit een open cel PUR-schuim met een random-gecrosslinkte hydrofiele copolymeer gel. De meetopstelling is gebaseerd op de diaframacel van Stokes.

Met deze opstelling zijn enkele testmetingen verricht. Bij deze metingen zijn zoutconcentraties als functie van de tijd gemeten, waaruit de diffusiecoëfficiënt voor Na^+ -ionen in het modelmateriaal kan worden bepaald. De waarde van deze coëfficiënt volgend uit de testmeting was $1,26 \cdot 10^{-10}$ [m^2/s]. Deze waarde is lager dan de diffusiecoëfficiënt van Na^+ water. Dit komt doordat de ionen in het membraan minder bewegingsvrijheid hebben dan in water, hierdoor wordt diffusie afgeremd.

Symbolenlijst

c^+	concentratie negatieve ionen binnen gecopolymeriseerde gel	[mol/l]
c^-	concentratie positieve ionen binnen gecopolymeriseerde gel	[mol/l]
C_{fcd}	concentratie gebonden ionen aan gecopolymeriseerde gel	[mol/l]
C_s	concentratie neutraal zout in membraan	[mol/l]
c_s	concentratie zout in externe aangeleverd oplossing	[mol/l]
c_1	concentratie opgeloste stof	[mol/l]
$c_{1,ok}$	concentratie zout in onderkamer	[mol/l]
$c_{1,bk}$	concentratie zout in bovenkamer	[mol/l]
V_{ok}	volume onderkamer	[m ³]
V_{bk}	volume bovenkamer	[m ³]
A	oppervlak	[m ²]
L	dikte van membraan	[m]
D	diffusiecoëfficiënt	[m ² /s]
J_1	flux	[mol/s]
j_1	flux per oppervlakte-eenheid	[mol/m ² s]
β	celconstante	[m ⁻²]
K_S	distributiecoëfficiënt	[-]

Inhoudsopgave

Samenvatting	2
Symbolenlijst	3
1. Inleiding	5
2. Het modelmateriaal	7
3. Beschrijving van diffusie	8
3.1 Inleiding	8
3.2 Wiskundige beschrijving van diffusie	8
4. De meetopstelling	12
4.1 De meetmethode	12
4.2 De werking van de meetcel	12
4.3 Bepaling diffusiecoëfficiënt	14
5. Resultaten	16
5.1 Automatische temperatuurscorrectie	16
5.2 De electrodedrift	16
5.3 De calibratie	17
5.4 Bepaling van diffusiecoëfficiënt	18
6. Conclusies en aanbevelingen	20
6.1 Conclusie	20
6.2 Aanbevelingen	20
7. Literatuur	21
Bijlage 1 Het meetprotocol	22
Bijlage 2 Benodigde oplossingen	24
Bijlage 3 Gebruikte materialen:	26
Bijlage 4 Iso-potentiaalpunt	27

1. Inleiding

Binnen de vakgroep WFW van de faculteit werktuigbouwkunde van de Technische Universiteit Eindhoven wordt sinds enige jaren onderzoek verricht naar het mechanisch gedrag van biologische materialen. Dit onderzoek geschiedt in samenwerking met de Rijks Universiteit Limburg uit Maastricht. Een onderdeel van dit onderzoek is het beschrijven van het materiaalgedrag van menselijke tussenwervelschijven met behulp van de continuümmechanica, het tussenwervelschijven project. De resultaten worden gebruikt bij onderzoek naar het uitpuilen van de tussenwervelschijven als mogelijke oorzaak voor een hernia.

Het gedrag van biologische materialen kan worden beschreven met behulp van mengsel-theorie. Het materiaal wordt dan opgevat als een mengsel van meerdere fasen. Mow et al. [Mow, 1980] hebben een model ontwikkeld dat het mechanisch gedrag van biologische materialen beschrijft als zijnde twee fasen, een vaste fase en een vloeistof fase. Met dit tweefasenmodel werden de mechanische eigenschappen van gewrichtskraakbeen, huid en onderhuid beschreven. Later is dit tweefasenmodel uitgebreid met een derde fase, de ion-fase. Deze ion-fase vertegenwoordigt de gebonden ionen van macromoleculen in een biologisch materiaal in het model [Lai, 1991], [Snijders, 1993].

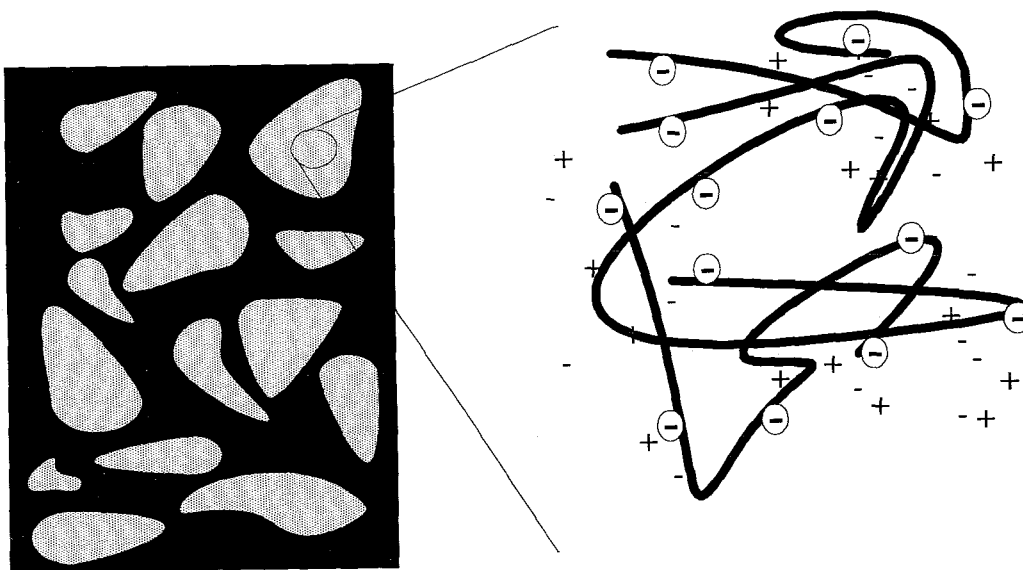
Verificatie van dit driefasenmodel aan de hand van experimenten met biologische materialen is nagenoeg onmogelijk. Dit levert namelijk tal van problemen op, omdat het materiaal niet reproduceerbaar is, het beperkt houdbaar is en omdat aan experimenten met biologische materialen strenge hygiënische eisen worden gesteld. Door de ontwikkeling van synthetische modelmaterialen, die een vergelijkbaar mechanisch gedrag als biologisch materiaal vertonen, is het mogelijk het driefasenmodel toch te verifiëren. Deze modelmaterialen bestaan uit een polyurethaanschuim (PUR-schuim) en een polyelectrolytische gel [de Heus, 1993]. Bij de ontwikkeling van deze synthetische modelmaterialen is als doel gesteld dat het mechanisch gedrag overeenkomt met dat van de tussenwervelschijven. Uit de experimenten tot nu toe uitgevoerd is gebleken dat het mechanisch gedrag van de modelmaterialen beschreven kan worden met behulp van het driefasenmodel. In dit driefasenmodel worden onder andere de permeabiliteit, de osmotische druk en de diffusiecoëfficiënt als materiaalparameters ingevoerd. Dit stageverslag gaat in op de bepaling van de diffusiecoëfficiënt.

Diffusiecoëfficiënten van ionen kunnen niet rechtstreeks gemeten worden. Voor het bepalen van de diffusiecoëfficiënt van het modelmateriaal voor Na^+ -ionen is dan ook geen standaard meetapparatuur te verkrijgen. Diffusiecoëfficiënten worden veelal bepaald uit de afname van een gradiënt in de zoutconcentratie in de tijd. Op basis van dit principe is een meetopstelling ontworpen. Met deze opstelling zijn enkele testmetingen uitgevoerd aan proefstukjes van het modelmateriaal. De verschillende aspecten van het gebruikte modelmateriaal, van diffusie, van de meetopstelling komen achtereenvolgens aan de orde in de hoofdstukken 2, 3 en 4. In hoofdstuk 5 zijn de testresultaten

beschreven. Tot slot volgen in hoofdstuk 6 de conclusies en aanbevelingen.

2. Het modelmateriaal

De membranen waardoor de diffusie van Na^+ -ionen wordt bepaald zijn gemaakt van synthetische materialen. Dit modelmateriaal is een opencellig microporeus flexibel PUR-schuim. Het schuim bevat een wateraantrekkende gecopolymeriseerde gel, zie figuur 2.1. Het copolymeer is in het PUR-schuim gevormd door middel van copolymerisatie van de monomeren acrylzuur (AA) en acrylamide (AAM). Als reactiemedium is gedestilleerd water gebruikt. Aan de oplossing wordt een kleine hoeveelheid N,N'-methylenebis (acrylamide) toegevoegd om een licht gecrosslinkte polymeer te verkrijgen. Een natriumhydroxide is toegevoegd om de oplossing te neutraliseren. Door toevoeging van deze base ontstaan natriumcarboxylaat $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ -groepen in het copolymeer welke de gebonden hoeveelheid lading vertegenwoordigen. Het materiaal dat voor het testen van de meetopstelling gebruikt wordt bestaat uit PUR-schuim met 30 poriën per inch en een gel dat een monomeer verhouding heeft van AA:AAM van 4:1 en een crosslink percentage van 3%. In het gebruikte modelmateriaal zijn drie verschillende concentraties van belang bij deze metingen: c^+ en c^- drukken de concentratie opgeloste ionen uit en C_{fcd} geeft de concentratie gebonden ionen (fixed charged density) weer. [De Heus, 1993]



Figuur 2.1. PUR-schuim met gecopolymeriseerde gel [Van Weert, 1993]

3. Beschrijving van diffusie

3.1 Inleiding

Om tot een goed ontwerp te kunnen komen is inzicht vereist in wat diffusie is. Allereerst zal hier een omschrijving van het begrip diffusie worden gegeven. Daarna wordt in de volgende paragraaf een wiskundige beschrijving gegeven.

"Diffusie is het proces waarbij materie wordt getransporteerd van het ene deel van het systeem naar het andere deel als gevolg van willekeurige molecuulbewegingen." [John Crank, 1975].

Deze willekeurige molecuulbewegingen veroorzaken netto een materiestroom van een gebied met hoge concentratie naar een gebied met lage concentratie. De drijvende kracht voor deze materiestroom is een gradiënt in chemisch potentiaal die veroorzaakt wordt door het concentratieverschil.

Dit fenomeen valt bijvoorbeeld waar te nemen, als een theezakje in een glas met water wordt gehouden. Hierbij is te zien dat kleurstof die de theeblaadjes afgeven zich geleidelijk verspreidt door het hele volume, zonder dat er sprake is van convectieve stromingen van betekenis.

Diffusie kan dus gezien worden als een proces dat leidt tot gelijke concentratie in eenzelfde fase [W. Jost, 1960].

3.2 Wiskundige beschrijving van diffusie

Zowel warmte-transport als gevolg van geleiding als diffusie wordt veroorzaakt door willekeurige molecuulbewegingen. Deze analogie werd voor het eerst ontdekt door Adolf Fick [A. Fick, 1855]. Met deze overeenkomsten in het achterhoofd formuleerde Fick wetten voor diffusie. Hij definieerde onder andere de *totale één-dimensionale flux*, J_1 , als:

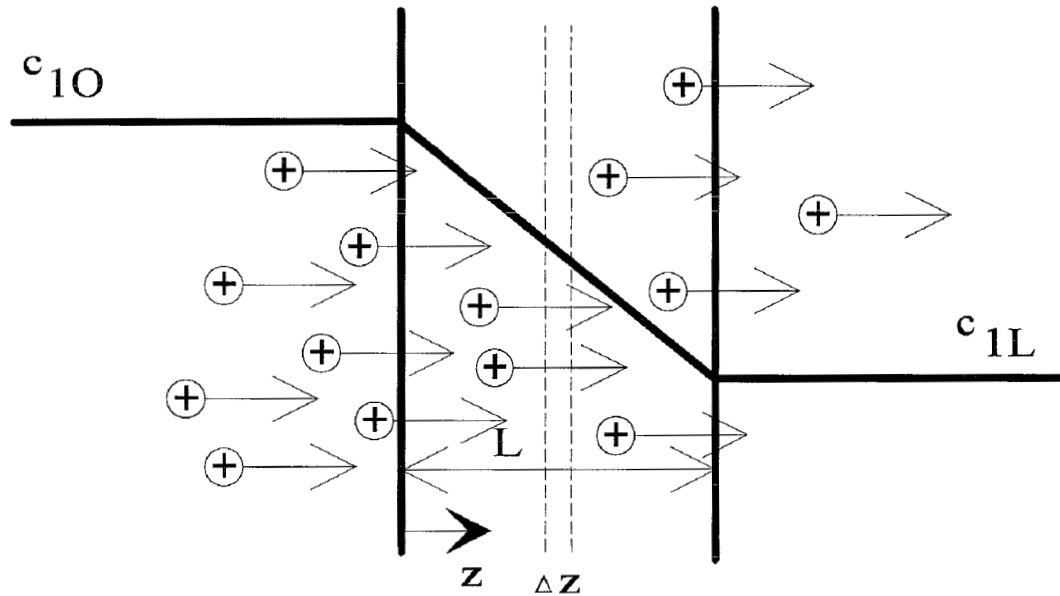
$$J_1 = A j_1 = -A D \frac{dc_1}{dz} \quad (3.1)$$

met:	J_1 = flux	[mol/s]
	A = oppervlak waardoor diffusie optreedt	[m ²]
	j_1 = flux per oppervlakte-eenheid	[mol/m ² s]
	D = diffusiecoëfficiënt	[m ² /s]
	c_1 = concentratie	[mol/liter]
	z = afstand	[m]

Deze uitdrukking is de basis voor de kwantitatieve beschrijving van diffusie.

Om inzicht in het diffusieproces te krijgen wordt stationaire diffusie door een dun, ongeladen

membraan nader bekeken. De stationaire diffusie door een membraan is schematisch weergegeven in figuur 3.1. Aan beide zijden van het membraan zit een goed gemengde oplossing, met links een hogere concentratie (c_{10}) dan rechts (c_{1L}). De opgeloste stof diffundeert dus van links naar rechts.



Figuur 3.1. Diffusie en concentratieprofiel van Na^+ in een ongeladen membraan.

Om het concentratieprofiel en de flux door het membraan te bepalen, stellen we een massabalans op over een dun laagje Δz , ergens in het membraan. Voor de massabalans in dat laagje geldt:

$$\begin{array}{l} \text{Verandering } \text{Na}^+ \\ \text{in contr\^ole-} \\ \text{volume} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Hoeveelheid } \text{Na}^+ \text{ die} \\ \text{contr\^olevolume} \\ \text{binnenkomt op } z \end{array} - \begin{array}{l} \text{Hoeveelheid } \text{Na}^+ \\ \text{contr\^olevolume} \\ \text{verlaat op } z + \Delta z \end{array}$$

Aangezien het een steady-state proces betreft is de verandering van hoeveelheid Na^+ -ionen in het contr\^olevolume nul. De hoeveelheid oplossing die diffundeert is de flux per oppervlak j_1 maal het oppervlak A .

$$0 = A (j_1|_z - j_1|_{z+\Delta z}) \quad (3.2)$$

Delen door het volume van het laagje geeft:

$$0 = - \left(\frac{j_1|_{z+\Delta z} - j_1|_z}{\Delta z} \right) \quad (3.3)$$

Wordt Δz erg klein dan is vergelijking (3.3) de definitie van van de afgeleide van j_1 naar z :

$$0 = - \frac{dj_1}{dz} \quad (3.4)$$

Vergelijkingen (3.1) en (3.4) gecombineerd levert:

$$j_1 = - D \frac{dc_1}{dz} \quad (3.5)$$

Indien de diffusiecoëfficiënt D constant is volgt uit vergelijkingen (3.4) en (3.5):

$$D \frac{d^2c_1}{dz^2} = 0 \quad (3.6)$$

Met behulp van deze differentiaalvergelijking zijn het concentratieprofiel en de flux j_1 eenvoudig te bepalen. Vergelijking (3.6) tweemaal te integreren krijgen levert:

$$c_1 = a + bz \quad (3.7)$$

waarbij a en b bepaald worden met behulp van randvoorwaarden. Deze randvoorwaarden zijn op $z = 0$ is $c_1 = c_{10}$ en op $z = L$ is $c_1 = c_{1L}$.

Het concentratieprofiel is dus:

$$c_1 = c_{10} + (c_{1L} - c_{10}) \frac{z}{L} \quad (3.8)$$

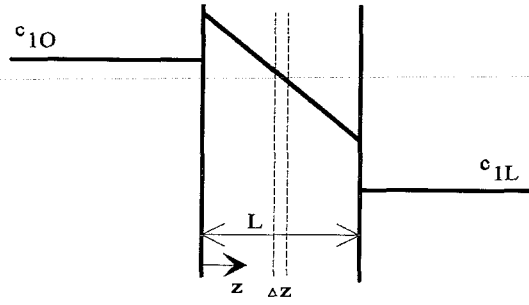
Zo'n lineair verband is geschetst in figuur 3.1.

Voor het bepalen van de flux j_1 , moet vergelijking (3.8) gedifferentieerd worden:

$$j_1 = - \frac{D}{L} \frac{dc_1}{dz} = \frac{D}{L} (c_{10} - c_{1L}) \quad (3.9)$$

De vergelijkingen (3.8) en (3.9) beschrijven het concentratieprofiel en de flux van ionen voor een niet-geladen membraan. Aangezien het modelmateriaal gebonden geladen groepen herbergt, zal het concentratieprofiel niet overeenkomen met vergelijking (3.8). De concentratie positieve ionen zal in het modelmateriaal hoger zijn dan in de externe oplossingen door de aanwezigheid van de geladen gebonden groepen. Het concentratieprofiel zal dan ook discontinu verlopen aan de beide randen van het modelmateriaal. Een dergelijk profiel is weergegeven in figuur 3.2.

De volledige wiskundige beschrijving van het concentratieprofiel wordt toegelicht bij de bespreking van het meetprincipe in paragraaf 4.3.



Figuur 3.2. Concentratieprofiel van Na^+ in geladen membraan.

4. De meetopstelling

4.1 De meetmethode

Om de diffusiecoëfficiënt te bepalen zijn er in de loop der jaren een aantal verschillende meetmethoden ontwikkeld. Aangezien het bij dit onderzoek gaat om diffusie door een membraan zijn echter een groot aantal van die methoden onbruikbaar of onhandig.

De Stokes diafragmacel komt uit de meetmethoden naar voren als een goede methode om het onderzoek naar de bepaling van diffusiecoëfficiënten mee te verrichten. Het is namelijk een nauwkeurige methode, die het mogelijk maakt om met een eenvoudige laboratoriumopstelling metingen te verrichten.[Cussler, 1984].

De voor dit onderzoek ontworpen meetopstelling is dan ook op methode gebaseerd. Het principe van de diafragmacel wordt in de volgende paragraaf aan de hand van de meetopstelling toegelicht.

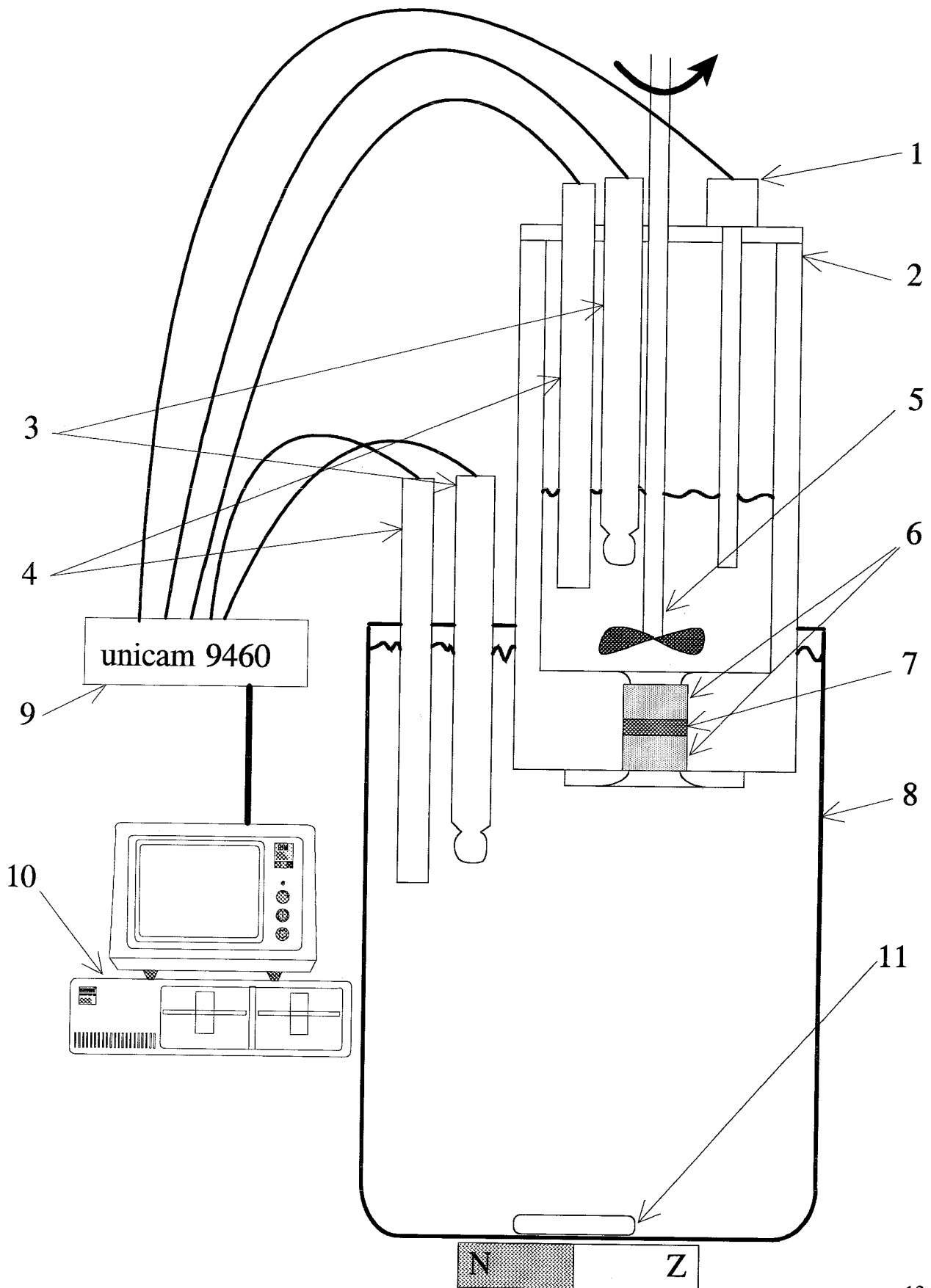
4.2 De werking van de meetcel

De meetcel bestaat uit twee vloeistofgevulde kamers die van elkaar gescheiden worden door een poreus, geladen membraan (7) dat tussen twee glasfilters (6) is ingeklemd (zie figuur 4.1). Het geladen membraan wordt voor aanvang van het experiment in evenwicht gebracht met 0,6 M. NaCl-oplossing. De bovenkamer (2) is gemaakt van perspex en wordt bij aanvang van het experiment gevuld met 50 ml. gedistilleerd water. De onderkamer (8) is een bekeerglas dat bij aanvang van de meting gevuld wordt met 3 liter NaCl-oplossing van 0,6 M.¹. Door het concentratieverschil zal de opgeloste stof door het membraan diffunderen. Om de diffusiecoëfficiënt te kunnen bepalen moet de concentratie NaCl-oplossing in zowel de boven als onderkamer bekend zijn.

Deze concentraties worden gemeten via een electrode-paar, bestaande uit de ion-selectieve electrode (3) en de referentie electrode (4). Tussen de uitgangen van deze twee elektroden zit een spanningsverschil. Dit spanningsverschil wordt in de meetkast (9) geregistreerd en omgezet in de waarde van de bijbehorende concentratie. Deze waarde wordt voor de bovenkamer gecorrigeerd voor temperatuurseffecten via de temperatuurselectrode (1) die ook aangesloten is op de meetkast. De concentratie wordt zo on-line bepaald. De meetkast is zodanig ingesteld dat elke 30 minuten de geregistreerde momentane concentraties naar de computer (10) worden gestuurd, die deze gegevens opslaat in een data-file via het programma ST240.

Om betrouwbare metingen te krijgen moeten de oplossingen homogeen zijn. Hiertoe wordt zowel de bovenkamer als de onderkamer geroerd. Beide roerders het een toerental van ongeveer 60 toeren per minuut. Bij deze snelheid wordt diffusie namelijk niet beïnvloed [Stokes, 1950].

¹ Er wordt een NaCl-oplossing gebruikt omdat in het te toetsen driefasen model de ion-fase beschreven wordt met éénwaardige ionen. Bovendien zijn Na^+ en Cl^- in het lichaam voorkomende stoffen.



Figuur 4.1

4.3 Bepaling diffusiecoëfficiënt

Omdat bij dit onderzoek sprake is van een geladen membraan moet vergelijking (3.9) uitgebreid worden met distributiecoëfficiënt K_S , welke de verhouding weergeeft tussen de concentraties neutraal zout in het modelmateriaal en in de externe oplossing.

$$j_1 = \frac{DK_S}{L} (c_{1,ok} - c_{1,bk}) \quad (4.1)$$

met $K_S = \frac{C_s}{c_s}$ waarin C_s = concentratie neutraal zout in membraan
 c_s = concentratie zout van externe oplossing

Aangezien het modelmateriaal elektrisch neutraal moet zijn, geldt in het modelmateriaal voor de concentratie positieve en negatieve ionen:

$$\begin{aligned} c^+ &= C_{fcd} + C_s \\ c^- &= C_s \end{aligned} \quad (4.2)$$

en in de externe oplossing:

$$c^+ = c^- = c_s \quad (4.3)$$

Via het Donnanevenwicht:

$$c_s^2 = c^+ \cdot c^- = (C_{fcd} + C_s) \cdot C_s \quad (4.4)$$

is K_S dan als volgt te schrijven:

$$K_S = \frac{C_s}{c_s} = \frac{c_s}{C_{fcd} + C_s} \quad (4.5)$$

Voor de in- en uitstroom van ionen door een proefstukje met oppervlakte A geldt:

$$V_{ok} \cdot \frac{dc_{1,ok}}{dt} = -A j_1 \quad (4.6)$$

$$V_{bk} \cdot \frac{dc_{1,bk}}{dt} = A j_1 \quad (4.7)$$

Voor het verloop van het concentratieverschil als functie van de tijd volgt dan:

$$\frac{d}{dt}(c_{1,ok} - c_{1,bk}) = -Aj_1 \left(\frac{1}{V_{bk}} + \frac{1}{V_{ok}} \right) \quad (4.8)$$

Substitutie van vergelijking (4.1) in vergelijking (4.5) levert:

$$\frac{d}{dt}(c_{1,ok} - c_{1,bk}) = -D\beta (c_{1,bk} + c_{1,ok}) \quad (4.9)$$

$$\text{met: } \beta = \frac{AK_S}{L} \left(\frac{1}{V_{ok}} + \frac{1}{V_{bk}} \right)$$

β is een parameter, die afhankelijk is van de afmetingen van de diafragma cel en samenstelling en afmetingen van het modelmateriaal.

Als beginconditie geldt dat op tijdstip $t = 0$ het concentratieverschil gegeven wordt door:

$$(c_{1,ok} - c_{1,bk}) = (c_{1,ok} - c_{1,bk})_{t=0}$$

Integreren van differentiaalvergelijking (4.6) geeft dan:

$$\frac{(c_{1,ok} - c_{1,bk})_{t = \tau}}{(c_{1,ok} - c_{1,bk})_{t = 0}} = e^{-\beta D \tau} \quad (4.11)$$

Voor de diffusiecoëfficiënt volgt dan:

$$D = \frac{1}{\beta \tau} \ln \left(\frac{(c_{1,ok} - c_{1,bk})_{t=0}}{(c_{1,ok} - c_{1,bk})_{t=\tau}} \right) \quad (4.12)$$

met: $c_{1,ok}$ = concentratie opgeloste stof in onderkamer [M]

$c_{1,bk}$ = concentratie opgeloste stof in bovenkamer [M]

τ = tijd [h]

β = celconstante [m^{-2}]

5. Resultaten

5.1 Automatische temperatuurscorrectie

De meetkast die in de opstelling gebruikt wordt heeft de mogelijkheid om de concentratie voor temperatuursinvloeden te corrigeren. Deze optie is echter pas te gebruiken nadat het iso-potentiaalpunt van het elektrodenpaar (referentie en ionselectieve electrode) is vastgesteld. Dit iso-potentiaalpunt verschilt van paar tot paar. Om dit punt te bepalen worden drie NaCl-oplossingen aangemaakt: 10^{-3} M, 10^{-2} M en 0,1 M.

Bij kamertemperatuur wordt met beide elektrodenparen het spanningsverschil in alle drie de oplossingen gemeten. Daarna worden de oplossingen verwarmd tot 75 °C en wordt opnieuw het spanningsverschil in de oplossingen gemeten. Dit leverde de volgende resultaten:

		10^{-3} M	10^{-2} M	0,1 M
Paar 1	20 °C	-131 mV	-75 mV	-16 mV
	75 °C	-144 mV	-79 mV	-11 mV
Paar 2	20 °C	-125 mV	-71 mV	-18 mV
	75 °C	-149 mV	-82 mV	-15 mV

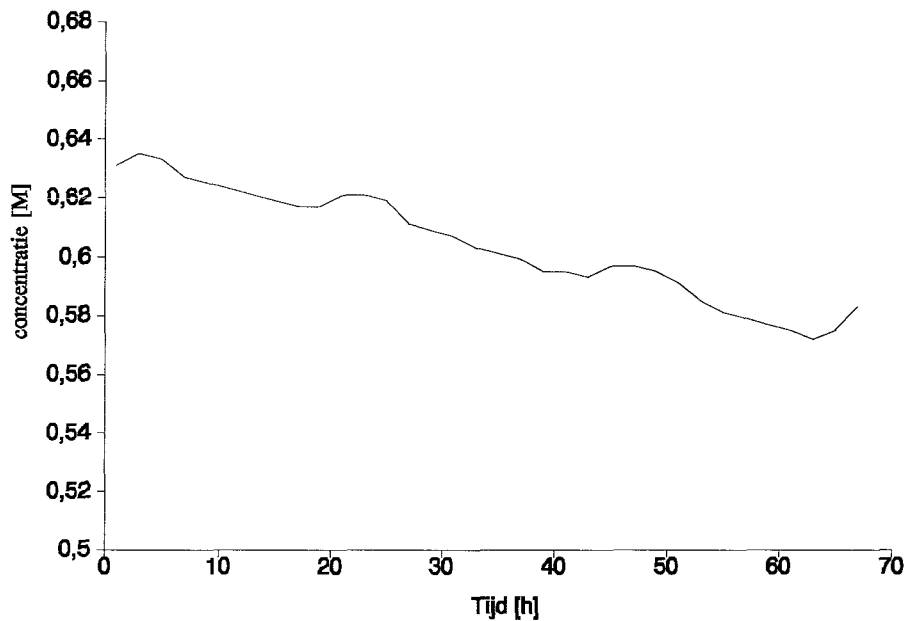
Deze waarden worden op semilogaritmisch papier uitgezet, met langs de logaritmische x-as de concentratie opgelost NaCl en het gemeten spanningsverschil langs de lineaire y-as. Deze grafieken zijn te vinden in bijlage 4. Het snijpunt van de isothermen geeft aan bij welke concentratie het iso-potentiaalpunt ligt. Voor paar 1 is dit bij $4 \cdot 10^{-2}$ M en voor paar 2 bij $6 \cdot 10^{-2}$ M. Deze waarden worden in de meetkast ingevoerd, zodat de concentratie voor temperatuursinvloeden gecorrigeerd wordt.

5.2 De electrodedrift

Voordat met de ionselectieve en referentie electrode de concentratie kan worden gemeten, dienen ze eerst gecalibreerd te worden. Hoe dit in z'n werk gaat staat beschreven in het meetprotocol in bijlage 1. Voor elke meetsessie is calibratie noodzakelijk omdat de elektroden de eigenschap hebben om niet altijd eenzelfde spanningverschil te leveren bij een constante concentratie. Dit verloop van het spanningsverschil in de tijd wordt electrodedrift genoemd.

Aangezien de metingen ter bepaling van de diffusiecoëfficiënt vele uren in beslag nemen is het van belang om te weten hoe groot deze electrodedrift is in verband met de stabiliteit van de metingen. Deze stabiliteit wordt onderzocht door het elektrodenpaar enige tientallen uren in een NaCl-

oplossing met constante concentratie van 0,6 M. te plaatsen. Uit deze meting blijkt dat deze drift zeer gering ($\pm 0,04$ M.) is en dus verwaarloosd mag worden, zie figuur 5.1.



Figuur 5.1. Het verloop van de geregistreeerde concentratie als gevolg van electrodedrift.

5.3 De calibratie

Om de diffusiecoëfficiënt D uit vergelijking (4.9) te kunnen bepalen dient eerst β bekend te zijn die op zijn beurt weer afhankelijk van K_S . De waarde van de distributiecoëfficiënt K_S wordt bepaald uit vergelijking (4.2) voor de heersende zoutconcentraties. Voor het modelmateriaal dat in dit experiment onder 10 % voorrek wordt getest geldt als waarde voor de concentratie gebonden lading $C_{fcd} = 280$ [mol/m³]. Uit vergelijking (4.4) volgt dan bij een externe zoutconcentratie van 600 [mol/m³] voor de concentratie neutraal zout in het modelmateriaal:

$$C_s = -C_{fcd} + \sqrt{C_{fcd}^2 + 4c_s^2} = 476 \quad [\text{mol/m}^3]$$

De distributiecoëfficiënt is dan gelijk aan $K_S = 0,79$

Om β volgens vergelijking (4.7) te bepalen zijn bovendien A , L , V_{ok} en V_{bk} nodig. De volumina zijn echter zodanig gekozen dat $V_{ok} \gg V_{bk}$ zodat vergelijking (4.7) te vereenvoudigen is tot:

$$\beta = \frac{AK_S}{L} \left(\frac{1}{V_{bk}} \right) \tag{5.1}$$

Met: $A = 7,85 \cdot 10^{-5} \text{ [m}^2\text{]}$, $L = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ [m]}$ en $V_{\text{boven}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ [m}^3\text{]}$ volgt:

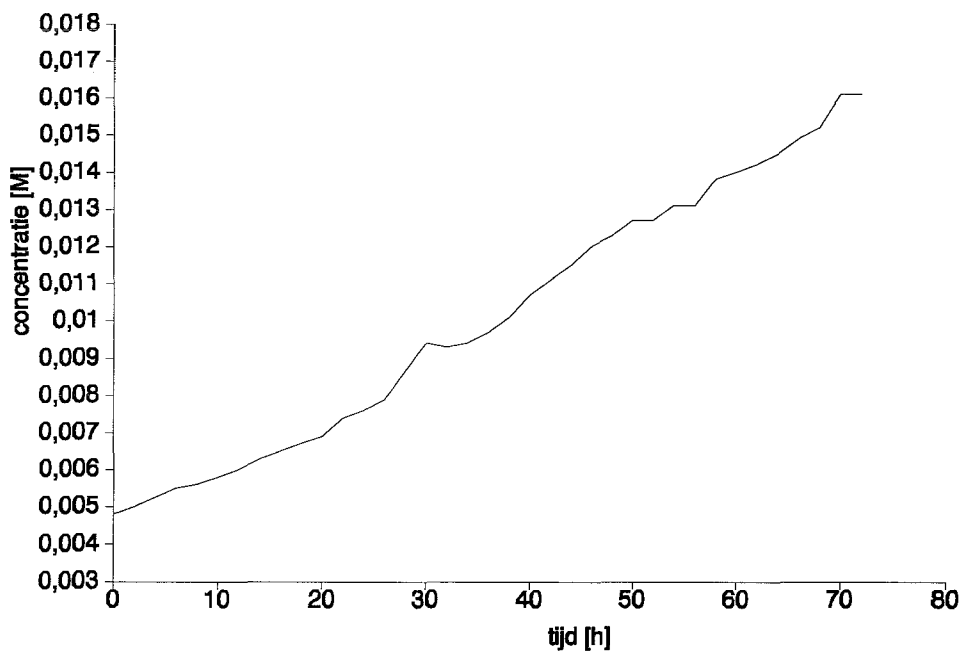
$$\beta = \frac{0,79 * 7,85 \cdot 10^{-5}}{2,1 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1}{5 \cdot 10^{-5}} = 590 \pm 10 \text{ [m}^{-2}\text{]}$$

5.4 Bepaling van diffusiecoëfficiënt

Bij deze meting worden de volgende grootheden bepaald: tijdsduur (τ), beginconcentratie van zowel boven- als onderkamer ($c_{1,bk}$ en $c_{1,ok}$ op $t=0$) en de eindconcentratie van beide kamers ($c_{1,ok}$ en $c_{1,bk}$ op $t=\tau$).

Met deze grootheden kan dan de diffusiecoëfficiënt worden bepaald uit vergelijking (4.9).

Tussen begin en einde van het experiment is elke 30 minuten de concentratie geregistreerd. Het verloop van de concentratie Na^+ in de bovenkamer als functie van de tijd is weergegeven in figuur 5.2. Voor de berekening zijn de begin- en eindconcentraties gebruikt.



Figuur 5.2. De concentratie Na^+ als functie van de tijd in de bovenkamer van de meetcel.

Er zijn verscheidene testmetingen uitgevoerd. Hieronder zijn de resultaten weergegeven van een representatieve meting.

De resultaten van de metingen zijn:

$$\begin{array}{llll} \tau = 72 & [\text{h}] & c_{1, \text{bk}}(t = 0) = 0,0048 & [\text{M}] \\ c_{1, \text{bk}}(t = \tau) = 0,0162 & [\text{M}] & c_{1, \text{ok}}(t = 0) = 0,60 & [\text{M}] \\ c_{1, \text{ok}}(t = \tau) = 0,6 & [\text{M}] & & \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow D &= \frac{1}{590 * 72} \ln\left(\frac{0,6 - 0,0048}{0,6 - 0,0162}\right) = 4,55 \cdot 10^{-7} \quad [\text{m}^2 \text{h}^{-1}] \\ &= 1,26 \cdot 10^{-10} \quad [\text{m}^2 \text{s}^{-1}] \end{aligned}$$

In water van 25 °C is de diffusiecoëfficiënt van Na^+ $D = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ [m}^2/\text{s]}$. De gemeten waarde is lager omdat de Na^+ -ionen in het modelmateriaal minder vrij kunnen bewegen dan in vrij water.

6. Conclusies en aanbevelingen

6.1 Conclusie

- * Het is mogelijk om met de ontworpen diaframacel een diffusiecoëfficiënt te bepalen.
- * Het volume van de bovenkamer (50 ml) van de diaframacel is te groot om snel te kunnen meten, omdat het erg lang duurt voordat een voldoende grote hoeveelheid Na^+ door het membraan is gediffundeerd.
- * De ion-selectieve elektroden zijn geschikt om over langere periode direct de concentratie te bepalen.
- * De diffusiecoëfficiënt van Na^+ in het modelmateriaal is $1,26 \cdot 10^{-10} \text{ [m}^2/\text{s]}$.

6.2 Aanbevelingen

- * Het volume van de bovenkamer kleiner maken, wellicht kan het roeren dan achterwege blijven.
- * Een programma schrijven dat de meetgegevens zo opslaat dat ze makkelijk te verwerken zijn.

7. Literatuur

Crank, J., 1975

The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, Oxford, 1956. Tweede druk.

Cussler, E.L., 1984

Diffusion: mass transfer in fluid systems

Fick, A.E., 1855

Philosophical Magazine, vol. 10. page 30.

Heus, H. de, 1993

Modelmaterials for the validation of mathematical models describing IVD-tissue,
WAM-ASME New Orleans, november 1993.

Jost, W., 1960

Diffusion, Academic Press, New York, 1952. Derde druk.

Lai, W.M., Hou J.S., Mow, V.C., 1991

A triphasic theory for the swelling and deformation behaviour of articular cartilage,
Journal of biomechanical engineering, 1991, 113: 245-258

Mow, V.C., Kuei, S.C., Lai, W.M., Armstrong C.G., 1980

Biphasic creep and stress relaxation of articular cartilage in compression
Journal of biomechanical engineering, 1980, 102: 73-84

Snijders, H., 1993

The triphasic mechanics of the intervertebral disc; a theoretical, numerical and experimental analysis
Thesis, Departement of Health Sciences, University of Limburg, 1993

Stokes, R.H., 1950

An improved diaphragm-cell for diffusion studies, and some tests of the method
Journal of the American Chemical Society, vol. 72, page 763-767.

Weert, K. van, 1993

Meting van de osmotische druk in poreuze materialen,
stagerapport vakgroep WFW no. 93.162

Bijlage 1

Het meetprotocol

De oplossingen, die gebruikt worden, zijn genummerd en te vinden in bijlage 2.

- Membraan en glasfilters opmeten en op maat maken, zodanig dat de gewenste voorrek verkregen wordt. Membraan en glasfilters in proefsectie inspannen.
- Maak de benodigde oplossingen aan. De callibratieoplossingen dienen voor elke callibratie "vers" aangemaakt te worden. Voor de benodigde oplossingen zie bijlage 2.
- Vloeistofbak op een magneetroerder, onder membraan zetten en vullen met 0.6 M. NaCl-oplossing. Bovenkamer schuin in benedenkamer draaien zodat er geen luchtbellens voor de proefsectie zitten. Bovenkamer eveneens vullen met 0.6 M. NaCl-oplossing. Dit geheel \pm 24 uur laten staan, opdat membraan in evenwicht komt met de 0,6 M NaCl-oplossing.
- Electroden vullen.
Gebruik bij het (wekelijks) vullen van de binnenkamer latex handschoenen.
 - De bovenkamer (gebruik hiervoor elektroden-paar 1):
Vul de binnenkamer van de referentie-electrode met oplossing 3a. De buitenkamer dient gevuld te worden met oplossing 7.
 - De benedenkamer (gebruik hiervoor elektroden-paar 2):
Vul de binnenkamer van de referentie-electrode met oplossing 3a. De buitenkamer dient gevuld te worden met oplossing 3b.
- Voer voor calibratie van de electrodeparen de bijbehorende iso-potentiaalpunten in in de meetkast via de functie "options".
- Het calibreren gaat als volgt:
Zorg per elektroden-paar voor twee verse NaCl-oplossingen die in het te meten gebied van het elektroden-paar liggen. Voor paar 1 bijvoorbeeld 10^{-2} en 10^{-1} M. en voor paar 2 bijv. 0,2 en 0,6 M. De NaCl-oplossingen dienen voor de calibratie opnieuw aangemaakt te worden en een pH-waarde te hebben die tussen de 9 en de 12 ligt. Dit is te realiseren met behulp van de (low-level) ISA.
Schakel de meetkast op de concentratie-mode.
Voor elk elektrode-paar geldt:
Kies de functie calibrate en geef aan dat twee samples gebruikt worden voor de calibratie. Spoel de elektroden met oplossing 5, dep ze droog met een tissue en

plaats ze allereerst in het sample met de laagste concentratie. Voer de juiste waarde voor de concentratie in als de prompt "enter value" op het display verschijnt.

Spoel de elektroden opnieuw met oplossing 5, dep ze droog en plaats ze in de oplossing met de hoogste concentratie. Voer de juiste concentratie in. Gebruik bij calibratie altijd de ATC-electrode voor automatische temperatuurscorrectie!

- Laat de bovenkamer leeglopen en spoel deze éénmaal door met gedistilleerd water.
- Spoel de elektroden met oplossing 5 en dep ze droog, zodat ze in de te meten vloeistoffen kunnen worden gezet.
- Laat de benedenkamer leeglopen en vul deze opnieuw met een bekende hoeveelheid oplossing van 0.6 M. Bovenkamer schuin in benedenkamer draaien, zodat er geen luchtbellens voor de proefsectie zitten. Breng de pH-waarde van de oplossing tussen 9 en 12 met ISA (oplossing 2)
- Vul de bovenkamer met 50 ml gedistilleerd water.
- Plaats de elektroden in de juiste kamer met de ATC-electrode in de bovenkamer. Stel het tijdsinterval voor het zenden van data naar de PC in op 30 minuten.
- Start computer en zorg ervoor dat de meetgegevens opgeslagen worden in een file, zodat deze later verwerkt kunnen worden.

Bijlage 2

Benodigde oplossingen

- 1) standaard oplossing 1000 ppm Na^+
(Unicam , 9436 095 80731)

- 2) Ionic Strength Adjustor (ISA):
Nodig om de oplossing op juiste pH-waarde en juiste ionsterkte te brengen.
Doe 20 gram reagent-grade ammonium-chloride in een 110 ml fles. Los dit op in 50 ml gedistilleerd water, voeg 27 ml geconcentreerd ammonium hydroxide toe. Vul fles af met gedistilleerd water tot 100 ml.
(Unicam, 9436 095 80611)

- 3) Vulvloeistof voor referentie elektroden:
 - a) Binnenkamer: Unicam, 9436 095 89691
 - b) Buitenkamer: 0.1 M. NH_4Cl : Los 0.5 gram reagent-grade NH_4Cl op in 100 ml gedistilleerd water.
(Unicam, 9436 095 80511)

- 4) Bewaaroplossing voor Ion (Na^+) selectieve-electrode:
Los 29.2 gram reagent-grade sodium-chloride op in 100 ml gedistilleerd water. Voeg 2 ml ISA toe aan elke 100 ml bewaaroplossing.
BEWAAR ELECTRODE ALLEEN IN 5 M NaCl -OPLOSSING, NIET IN GEDISTILLEERD WATER OF IN LUCHT!!

- 5) Electrode spoelvloeistof:
Doe 20 ml ISA in een 1 liter volume fles en vul deze af met gedistilleerd water. Gebruik deze vloeistof altijd tussen twee metingen. Gebruik geen gedistilleerd water.

De oplossingen 6 en 7 zijn voor metingen in oplossingen met lage concentratie (concentratie $< 10^{-2}$ M).

6) Low-level ISA:

Meng 20 ml ISA met 80 ml gedistilleerd water.

7) Buitenkamervulling referentie electrode:

Doe 20 ml buitenkamervulling (opl. 3b) in 100 ml volumetrische fles en vul deze af met gedistilleerd water.

Oplossing 8 is voor gewone metingen (concentratie $> 10^{-2}$ M) .

8) Calibratie-oplossingen:

Standaard oplossing van 10^{-2} M., 10^{-3} M., 10^{-4} M. Na^+ .

Bijlage 3

Gebruikte materialen:

Temperatuur electrode, merk Unicam type ATC-G
Ionselectieve electrode, merk Unicam type IS-Na⁺
Referentie electrode, merk Unicam type RE 15
Meetkast, merk Unicam type PW 9460
Computer, merk IBM type PC

Bijlage 4

Iso-potentiaalpunt

