

Krzysztof SUCHOCKI

POLITECHNIKA GDAŃSKA, KATEDRA INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ

Wpływ kształtu elektrody woltamperometrycznej na jej właściwości metrologiczne w dziedzinie czasu

Dr inż. Krzysztof SUCHOCKI

Adiunkt w Katedrze Inżynierii Biomedycznej na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Tematyka badawcza: nowe metody oznaczeń elektrochemicznych, czujniki elektrochemiczne i ich właściwości metrologiczne.



e-mail: krzsucho@pg.gda.pl

Streszczenie

W artykule omówiono właściwości metrologiczne elektrod woltamperometrycznych. Wykazano, że w przypadku oznaczania małych wartości stężeń jonów metali, elektrody te zachowują się tak jak przetworniki pomiarowe I rzędu. Ich właściwości metrologiczne opisuje czułość i stała czasowa. Wartości tych wielkości są uzależnione od mechanizmu transportu jonów do/od powierzchni elektrod oraz od ich kształtu. Wykonano symulacje wpływu kształtu elektrod woltamperometrycznych na ich właściwości metrologiczne. Z otrzymanych wyników symulacji widać, że elektroda walcząca charakteryzuje się większą czułością i mniejszą stałą czasową niż elektroda płaska.

Słowa kluczowe: właściwości metrologiczne, elektrody woltamperometryczne, oznaczanie stężenia jonów, dokładność pomiarów elektrochemicznych.

The influence of the shape of voltammetric electrode on its metrological properties in the time domain**Abstract**

Metrological properties of the voltammetric electrodes are being analyzed in this article. It has been demonstrated that in the case of low concentrations of the marked metal ions these electrodes function like measuring converters type I. Their metrological properties are determined by sensitivity and time constant. Values of these quantities depend on the ions transport mechanism to and from electrode surface as well as on their shape. The simulation of the influence of the voltammetric electrode shape on their metrological properties was conducted. Results of the simulation show that a cylindrical electrode has much higher sensitivity and lower time constant than a flat electrode.

Keywords: metrological properties, voltammetric electrodes, ion concentration marking, electrochemical measurement accuracy.

1. Wstęp

W obecnych czasach coraz częściej stosuje się różnego rodzaju metody elektrochemiczne, w tym woltamperometryczne, do oceny stanu zanieczyszczenia środowiska wodnego metalami ciężkimi. Pomiary te są najczęściej wykonywane w trakcie przepływu cieczy, kiedy to może się także zmieniać się wartość stężenia oznaczanych jonów metali [1-2]. W takiej sytuacji pojawia się pytanie odnośnie dokładności wykonywanych pomiarów, a także wpływu na nie kształtu zastosowanych elektrod woltamperometrycznych.

Dlatego też podjęte zostały prace mające na celu określenie właściwości metrologicznych elektrod woltamperometrycznych i wpływu na nie ich kształtu. Pozwoli to na zmniejszenie błędu dynamicznego pomiaru poprzez poprawienie właściwości metrologicznych zastosowanej elektrody woltamperometrycznej.

2. Reakcje elektrochemiczne przebiegające na powierzchni elektrody woltamperometrycznej

W ogólnym przypadku reakcja elektrochemiczna utleniania/redukcji, przebiegająca na powierzchni elektrody woltamperometrycznej, składa się z kilku etapów [3]. Etap pierwszy związany jest z dostarczeniem jonów depolaryzatora z objętości elektrolitu w pobliże powierzchni elektrody. Drugi etap reakcji elektrochemicznej polega na pobraniu/oddaniu przez jon depolaryzatora elektronu/elektronów. W trzecim etapie następuje odtransportowanie produktów reakcji do objętości badanego roztworu. W kolejnym czwartym etapie, produkt reakcji elektrochemicznej po odtransportowaniu go może dodatkowo wchodzić w reakcję chemiczną z innymi jonami znajdującymi się w elektrolicie.

W praktyce pomiarowej najczęściej występują dwa typy reakcji elektrochemicznych. Pierwszy typ ma miejsce wówczas, gdy pomiary wykonywane są w roztworach o bardzo dużym stężeniu oznaczanych jonów. Wówczas najwolniejszym etapem reakcji jest pobranie/oddanie elektronu/elektronów na powierzchni elektrody. Typ drugi reakcji ma miejsce wówczas, gdy elektrody te są wykorzystywane do pomiarów w bardzo rozcieńczonych roztworach o bardzo małych stężeniach oznaczanych jonów. Wtedy najwolniejszym etapem reakcji jest transport jonów do/od powierzchni elektrody, a szybkość reakcji elektrochemicznej determinowana jest szybkością transportu oznaczanych jonów.

3. Reakcje elektrochemiczne kontrolowane procesem wymiany ładunku

W takim przypadku prąd reakcji elektrochemicznej przebiegającej na powierzchni elektrody woltamperometrycznej opisany jest zależnością [3-5]

$$i_i(t) = i_a(t) - i_k(t), \quad (1)$$

przy czym składowe wynoszą odpowiednio

$$i_{i,a}(t) = z_i F S_{WE} k^0 C_{i,ox,0} \exp\left[-\frac{\alpha z_i F}{RT} (U_{pol} - E^0)\right], \quad (2)$$

$$i_{i,k}(t) = z_i F S_{WE} k^0 C_{i,red,0} \exp\left[\frac{(1-\alpha) z_i F}{RT} (U_{pol} - E^0)\right], \quad (3)$$

gdzie: z_i - liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrochemicznej, F - stała Faradaya, S_{WE} - pole powierzchni elektrody woltamperometrycznej, k^0 - stała szybkości reakcji elektrochemicznej, $C_{i,ox,0}$ - stężenie formy utlenionej jonów na powierzchni elektrody, $C_{i,red,0}$ - stężenie formy zredukowanej jonów na powierzchni elektrody, α - współczynnik symetrii reakcji elektrodowych, R - stała gazowa, T - temperatura, U_{pol} - napięcie polaryzujące elektrodę woltamperometryczną, E^0 - potencjał równowagi elektrody woltamperometrycznej.

W przypadku takiego typu reakcji elektrochemicznej wartości stężeń formy utlenionej $C_{i,ox,0}$ i zredukowanej $C_{i,red,0}$ na powierzchni elektrody woltamperometrycznej są takie same jak w objętości badanego roztworu. Przyjmując, że sygnałem wejściowym jest stężenie jonów formy utlenionej $C_{i,ox,0}$ i zredukowanej $C_{i,red,0}$ jonów i na powierzchni elektrody, zaś sygnałem wyjściowym prąd i_i związany z reakcją utleniania/redukcji widać, że elektroda woltamperometryczna zachowuje się tak jak przetwor-

nik pomiarowy 0 rzędu. Jej właściwości metrologiczne określa czułość S_i zdefiniowana następująco

$$S_{i,ox} = \frac{\Delta i_{i,a}(t)}{\Delta C_{i,ox,0}} = z_i F S_{WE} k^0 \exp\left[\frac{-\alpha z_i F}{RT} (U_{pol} - E^0)\right], \quad (4)$$

$$S_{i,red} = \frac{\Delta i_{i,k}(t)}{\Delta C_{i,red,0}} = z_i F S_{WE} k^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha) z_i F}{RT} (U_{pol} - E^0)\right]. \quad (5)$$

Jak widać wartość czułości S_i elektrody woltamperometrycznej jest różna dla reakcji utleniania i redukcji. Jej wartość zależy nie tylko od wielkości charakteryzujących oznaczane jony (z_i), reakcję elektrochemiczną (k^0 , α) ale także elektrodę (S_{WE} , E^0) woltamperometryczną.

4. Reakcje elektrochemiczne kontrolowane procesem transportu jonów

W przypadku takiego typu reakcji elektrochemicznej, wartość prądu określona jest także zależnością (1), przy czym wartości stężeń formy utlenionej $C_{i,ox,0}$ i zredukowanej $C_{i,red,0}$ jonów na powierzchni elektrody nie są równe ich stężeniom $C_{i,ox}$, $C_{i,red}$ w objętości badanego roztworu.

W wyniku polaryzacji elektrody woltamperometrycznej napięciem o wartości U_{pol} w kierunku do/od jej powierzchni strumień N_i jonów i przemieszcza się z prędkością V_i o wartości

$$V_i = u_i RT \frac{\nabla C_i}{C_i} + u_i z_i F \nabla U + u_i v_i \nabla p + v_i \cdot \quad (6)$$

Strumień N_i jonów i można zatem opisać zależnością następującą

$$N_i = D_i \nabla C_i + u_i z_i F C_i \nabla U + u_i C_i v_i \nabla p + v_i C_i, \quad (7)$$

gdzie : u_i – ruchliwość jonów i , D_i – współczynnik dyfuzji oznaczanych jonów i , C_i , ∇C_i – stężenie, gradient stężenia oznaczanych jonów i , ∇U – gradient potencjału pola elektrycznego na powierzchni elektrody WE , v_i – stężenie parcjalne oznaczanych jonów i , ∇p – gradient ciśnienia na powierzchni elektrody woltamperometrycznej, v – prędkość konwekcji oznaczanych jonów i .

Przepływ strumienia N_i jonów i powoduje zmianę ich stężenia C_i w objętości badanego roztworu zgodnie z zależnością

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla N_i + k_i, \quad (8)$$

gdzie : k_i – szybkości reakcji chemicznej.

Mając na uwadze powyższą zależność oraz przyjmując, że w roztworze nie zachodzi reakcja chemiczna, czyli $k_i=0$, otrzymujemy zależność określającą rozkład stężenia C_i jonów i w objętości badanego roztworu

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + u_i z_i F \nabla C_i \nabla U + u_i z_i F C_i \nabla^2 U + u_i \nabla C_i v_i \nabla p + u_i C_i v_i \nabla^2 p + \nabla v_i C_i + v_i \nabla C_i. \quad (9)$$

W trakcie wykonywania pomiarów woltamperometrycznych ciśnienie w badanej cieczy równe jest sumie ciśnienia atmosferycznego i hydrostatycznego. Można zatem przyjąć, że przy braku zewnętrznego wymuszenia ciśnienie w objętości badanego roztworu jest stałe, a zatem $\nabla p=0$, $\nabla^2 p=0$. Mając to na względzie równanie transportu jonów i upraszcza się do postaci następującej

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + u_i z_i F \nabla C_i \nabla U + u_i z_i F C_i \nabla^2 U + \nabla v_i C_i + v_i \nabla C_i. \quad (10)$$

Z powyższej zależności wynika, że na rozkład stężenia C_i oznaczanych jonów i ma wpływ mechanizm ich transportu do/od powierzchni elektrody woltamperometrycznej zastosowanej w pomiarach.

Mając na uwadze powyższe równanie oraz pamiętając przyjęte wcześniej założenia odnośnie sygnału wejściowego i wyjściowego elektrody woltamperometrycznej okazuje się, że może być ona rozpatrywana jako przetwornik pomiarowy I rzędu. Jej właściwości metrologiczne opisuje czułość S_i i stała czasowa $N_{T,i}$.

W przypadku płaskiej elektrody woltamperometrycznej wartość czułości elektrody woltamperometrycznej określona jest zależnością

$$S_i = \frac{z_i F S_{WE} k_i (D_i + u_i z_i \delta_i F \nabla U + v_{i,0} \delta_i)}{(D_i + u_i z_i \delta_i F \nabla U - u_i z_i \delta_i^2 F \nabla^2 U - \nabla v_i \delta_i^2 + v_{i,0} \delta_i)}, \quad (12)$$

zaś stała czasowa

$$N_{T,i} = \left(\frac{\delta_i^2}{D_i + u_i z_i \delta_i F \nabla U - u_i z_i \delta_i^2 F \nabla^2 U - \nabla v_i \delta_i^2 + v_{i,0} \delta_i} \right), \quad (13)$$

gdzie : $\nabla^2 U$ – nabra potencjału pola elektrycznego na powierzchni elektrody woltamperometrycznej, ∇v – gradient prędkości konwekcji jonów i na powierzchni elektrody woltamperometrycznej, $v_{i,0}$ – prędkość konwekcji jonów i na powierzchni elektrody woltamperometrycznej.

Natomiast dla elektrody walcowej wartość czułości i stała czasowa określone są następująco

$$S_i = \frac{z_i F S_{WE} k_i \left(\frac{D_i \delta_i}{r} + D_i + u_i z_i \delta_i F \frac{\partial U}{\partial r} + v_{i,0} \delta_i \right)}{\left(\frac{D_i \delta_i}{r} + 2D_i + u_i z_i \delta_i F \frac{\partial U}{\partial r} - u_i z_i \delta_i^2 F \left(\frac{\partial U}{\partial r} + \rho \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) + \frac{v_{i,0} \delta_i^2}{r} - \frac{\partial v}{\partial r} \delta_i^2 \right)} \quad (14)$$

$$N_{T,i} = \frac{\delta_i^2}{\left(\frac{D_i \delta_i}{r} + 2D_i + u_i z_i \delta_i F \frac{\partial U}{\partial r} - u_i z_i \delta_i^2 F \left(\frac{\partial U}{\partial r} + \rho \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) + \frac{v_{i,0} \delta_i^2}{r} - \frac{\partial v}{\partial r} \delta_i^2 \right)} \quad (15)$$

gdzie : r – promień walcowej elektrody woltamperometrycznej, δ_i – grubość warstwy dyfuzyjnej.

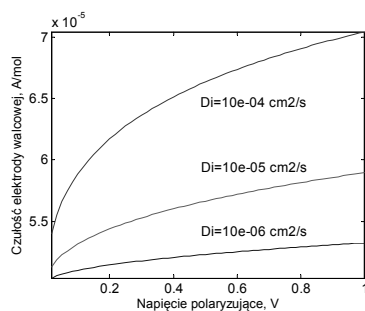
Z podanych zależności wynika, że wartości parametrów określających właściwości metrologiczne elektrody woltamperometrycznej będą różne dla reakcji utleniania i redukcji oznaczanych jonów. Ich wartości zależą dodatkowo od rodzaju oznaczanego jonu (u_i , z , D_i), a także od konstrukcji elektrody determinującej rozkład potencjału pola elektrycznego (∇U , $\nabla^2 U$) i rozkład prędkości konwekcji (v , ∇v).

5. Wyniki symulacji numerycznych

W celu określenia wpływu kształtu stałej i nieruchomej elektrody woltamperometrycznej na jej właściwości metrologiczne, wykonane zostały symulacje numeryczne.

Przeanalizowano właściwości płaskiej i walcowej elektrody woltamperometrycznej. Założono, że współczynnik dyfuzji D_i oznaczanych jonów i przyjmuje wartość z zakresu $D_i=10^{-4} \dots 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, zaś ruchliwość z zakresu $u_i=10^{-4} \dots 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [3-5]. Elektroda woltamperometryczna polaryzowana jest napięciem stałym U_{pol} o wartości liniowo narastającej do $U_{pol}=1 \text{ V}$ w czasie $t=60 \text{ s}$.

Wyniki wykonanych symulacji pokazują, że czułość S_i płaskiej elektrody woltamperometrycznej w niewielkim stopniu zależy od mechanizmu transportu dyfuzyjnego i migracyjnego jonów. Wpływ ten jest znacznie większy dla elektrody walcowej, przy czym zależy on od wartości współczynnika dyfuzji D_i i ruchliwości u_i oznaczanych jonów i , a także od napięcia polaryzującego U_{pol} . Przykładowe wyniki symulacji wpływu współczynnika dyfuzji D_i na wartość czułości S_i elektrody walcowej pokazano na rysunku 1.



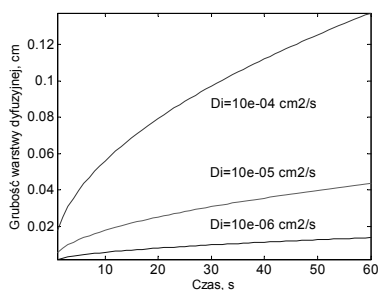
Rys. 1. Wpływ współczynnika dyfuzji D_i oznaczonych jonów i na czułość S_i walcowej elektrody woltamperometrycznej w zależności od napięcia polaryzacyjnego U_{pol} ; potencjał standardowy $E^0=0,50$ V; średnica elektrody ϕ 1 mm, stała szybkości reakcji $k^0=10^{-4}$ cm/s

Fig. 1. The influence of the diffusion coefficient D_i of the marked ions i on the sensitivity S_i of the cylindrical voltammetric electrode depending on the polarizing voltage U_{pol} ; standard potential $E^0=0,50$ V; the electrode diameter ϕ 1 mm, the reaction rate constant $k^0=10^{-4}$ cm/s

Wpływ współczynnika dyfuzji D_i oznaczonych jonów i na czułość S_i walcowej elektrody woltamperometrycznej maleje wraz ze zwiększeniem udziału transportu migracyjnego jonów tj. wzrostem ich ruchliwości u_i oraz gradientu ∇U potencjału pola elektrycznego na powierzchni elektrody walcowej.

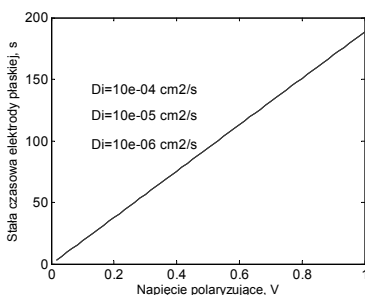
Wyniki wykonanych symulacji numerycznych pokazały także, że dla obu rozważanych kształtów elektrod woltamperometrycznych, grubość warstwy dyfuzyjnej δ_i uzależniona jest od wartości współczynnika dyfuzji D_i oznaczonych jonów i oraz czasu t przez jaki jest ona polaryzowana napięciem U_{pol} , co pokazano na rysunku 2.

Okazało się także, że wartość stałej czasowej $N_{T,i}$ płaskiej elektrody woltamperometrycznej w przypadku wyłącznie dyfuzyjnego mechanizmu transportu jonów, nie zależy od wartości współczynnika D_i oznaczonych jonów i , co pokazano na rysunku 3.



Rys. 2. Wpływ współczynnika dyfuzji D_i oznaczanego jonu i na grubość δ_i warstwy dyfuzyjnej elektrody woltamperometrycznej w zależności od czasu polaryzacji napięciem U_{pol}

Fig. 2. The influence of the diffusion coefficient D_i of the marked ions i on the thickness δ_i of the voltammetric diffusion electrode layer depending on the time of the voltage polarization U_{pol}



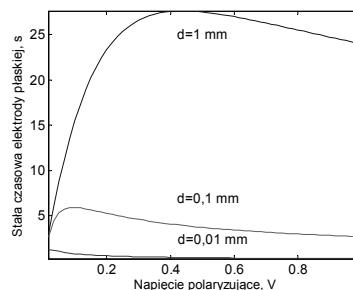
Rys. 3. Wpływ współczynnika dyfuzji D_i oznaczonych jonów i na stałą czasową $N_{T,i}$ płaskiej elektrody woltamperometrycznej w zależności od napięcia polaryzacyjnego U_{pol}

Fig. 3. The influence of the diffusion D_i of the marked ions i on the time constant $N_{T,i}$ of the flat voltammetric electrode depending on the polarizing voltage U_{pol}

Natomiast wartość stałej czasowej $N_{T,i}$ elektrody walcowej jest uzależniona od wartości współczynnika dyfuzji D_i oznaczonych jonów i . Wartość stałej czasowej $N_{T,i}$ tej elektrody maleje wraz ze

wzrostem wartości D_i . W przypadku, gdy dodatkowo występuje mechanizm migracyjny transportu jonów, stała czasowa $N_{T,i}$ elektrod woltamperometrycznych zależy od gradientu ∇U potencjału na powierzchni elektrody.

Zwiększenie gradientu ∇U związane ze zmniejszeniem odległości d między elektrodą woltamperometryczną a przeciwelektrodą prowadzi do znacznego zmniejszenia stałej czasowej $N_{T,i}$. Przykładowe wyniki symulacji wpływu odległości d na $N_{T,i}$ płaskiej elektrody woltamperometrycznej pokazano na rysunku 4.



Rys. 4. Wpływ odległości d na stałą czasową $N_{T,i}$ płaskiej elektrody woltamperometrycznej w zależności od napięcia polaryzującego U_{pol} ; współczynnik dyfuzji $D_i=10^{-6}$ cm²/s, ruchliwość $u_i=5 \cdot 10^{-6}$ cm²/Vs

Fig. 4. The influence of the distance d on the time constant $N_{T,i}$ of the flat voltammetric electrode depending on the polarizing voltage U_{pol} ; the diffusion coefficient $D_i=10^{-6}$ cm²/s, velocity $u_i=5 \cdot 10^{-6}$ cm²/Vs

Wpływ gradientu ∇U potencjału pola elektrycznego na stałą czasową $N_{T,i}$ elektrody walcowej jest mniejszy niż dla elektrody płaskiej. W dużym stopniu wpływ ten zależy od wymiarów geometrycznych elektrody walcowej. Zwiększenie jej średnicy powoduje wzrost stałej czasowej $N_{T,i}$. Na wartość stałej czasowej $N_{T,i}$ elektrody płaskiej i walcowej ma wpływ także ruchliwość u_i oznaczonych jonów. Wraz ze wzrostem ruchliwości u_i oznaczonych jonów maleje wartość $N_{T,i}$ dla obu rozpatrywanych kształtów elektrod. Wpływ ten jest większy dla płaskiej elektrody woltamperometrycznej.

6. Podsumowanie

Przeprowadzona analiza matematyczna i otrzymane wyniki symulacji numerycznych pokazują, że w przypadku pomiarów małych stężeń oznaczonych jonów kształt elektrody woltamperometrycznej wpływa na jej właściwości metrologiczne. Korzystniejszym kształtem elektrody woltamperometrycznej jest walec. Elektroda walcowa ma większą czułość i mniejszą stałą czasową niż elektroda płaska.

Widać więc, że poprzez dobór kształtu elektrody woltamperometrycznej można wpływać na jej właściwości metrologiczne, a tym samym można zwiększyć dokładność wykonywanych oznaczeń elektrochemicznych.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2013 jako projekt badawczy.

7. Literatura

- [1] Namieśnik J.: Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych. WNT, Warszawa, 2007.
- [2] Kamiński M.: Zanieczyszczenia wód. Kwartalnik Wigierskiego Parku narodowego, nr 3/2004.
- [3] Bard A. J., Faulkner L. R.: Electrochemical methods: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [4] Alegret S., Merkoci A.: Electrochemical Sensor Analysis. Elsevier Science, 2007.
- [5] Scholz F.: Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications. Pod red. Fritz Scholz, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [6] Bogotky V.S., Fundamentals of electrochemistry. A. John Wiley & Sons, 2005.