

Modelowanie czujników potencjometrycznych (cz. II)

Jerzy J. Jasielec*

Potencjometryczne czujniki jonowe, tj. elektrody jonoselektywne oraz sensory jonoselektywne są bardzo ważną podgrupą czujników elektrochemicznych. Są one bardzo atrakcyjne dla zastosowań praktycznych ze względu na ich cechy, takie jak niewielki rozmiar, mobilność, niskie zużycie energii, oraz stosunkowo niskie koszty. Dynamiczny rozwój tej dziedziny stwarza konieczność szczegółowego opisu odpowiedzi czujników, w tym jej zależności od różnych parametrów. Celem niniejszej pracy jest przedstawienie istniejących modeli dostępnych do opisu czujników potencjometrycznych. Pierwsza część artykułu stanowi wstęp do modelowania oraz opis najbardziej wyidealizowanego Modelu Granicy Faz. Druga część stanowi szczegółowy opis bardziej ogólnych modeli, tj. Modelu Warstwy Dyfuzyjnej oraz modelu Nernsta-Plancka-Poissona.

Wprowadzenie

W części pierwszej niniejszego artykułu (LAB 1/2016 str. 18-20) przedstawiona została budowa czujników jonowych oraz metodologia ich modelowania. Dostępne modele można podzielić na trzy kategorie: Modele Granicy Faz, Modele Warstwy Dyfuzyjnej i modele zaawansowane uwzględniające migrację. Mogą być one również podzielone na modele czasozależne i niezależne od czasu [1].

Przedstawione w części pierwszej Modele Granicy Faz opierają się na założeniu, że "transport przez membranę nie wywołuje żadnego potencjału elektrycznego (...)" [2]. O ile równowagi Donnana [3,4] odgrywają ważną rolę w regulacji procesów międzyfazowych, to zazwyczaj nie są one osiągnięte wewnątrz membrany. W związku z tym, entalpie swobodne jonów w membranie oraz w analizowanym roztworze różnią się w czasie i przestrzeni, a gradient potencjału elektrochemicznego prowadzi do dyfuzji jonów, a co za tym idzie do powstawania tzw. warstwy dyfuzyjnej.

Modele Warstwy Dyfuzyjnej

Podstawą Modeli Warstwy Dyfuzyjnej jest założenie lokalnej równowagi. Oznacza to, że równania uzyskane przez Guggenheima, Nikolskiego i Eisenmana [5,6] mogą być stosowane poprzez podstawienie stężenia jonów w głębi roztworu odpowiednimi stężeniami przy powierzchni. Dodatkowo zakłada się, że czujnik jest w stanie stacjonarnym, tzn. stężenia jonów w membranie i w sąsiednich fazach są zależne od odległości, ale niezależne od czasu.

Pierwszy Model Warstwy Dyfuzyjnej został stworzony przez Levenstama [7] do modelowania zmian współczynników selek-

tywności i był rozwijany w jego dalszych pracach [8,9,10]. Punktem wyjścia dla tego modelu są równania opracowane przez Nikolskiego i Eisenmana, gdzie większość stężeń wyrażona jest poprzez stężenia lokalne (przy powierzchni). Strumienie jonów w stanie stacjonarnym są wyliczane przy założeniu liniowych zmian pomiędzy stężeniami na powierzchni membrany i w objętości roztworu próbki. Grubość warstwy dyfuzyjnej jest stała i niezależna od czasu.

Czasozależną odpowiedź dla dwóch jonów o jednakowym ładunku można uzyskać przy pomocy parametru obrotowego $s(t)$, określanego jako stopień pokrycia powierzchni. Dla stanu stacjonarnego oraz dla układów w całkowitej równowadze parametr obrotowy jest wyliczany jako:

$$s_{eq} = s(t \rightarrow \infty) = \frac{c_{j0}^M(t \rightarrow \infty)}{c_{i0}^M(t \rightarrow \infty) + c_{j0}^M(t \rightarrow \infty)} = \frac{K_{Lj} c_j^S}{c_i^S + K_{Lj} c_j^S}$$

gdzie $c_{i0}^M(t)$ i $c_{j0}^M(t)$ to stężenie jonów głównego i interferującego w membranie na granicy membrana | roztwór, a to stężenie jonów c_i^S i c_j^S w roztworze próbki na tej granicy. Zakładając liniowe zmiany stężeń w warstwie dyfuzyjnej o stałej grubości d (podejście Nernsta), poprzez połączenie strumieni jonowych przez granicę, z prawa zachowania masy otrzymujemy:

$$J_j = -J_i \Rightarrow D_j^S \frac{c_j^S - c_{j0}^S(t)}{d} = D_i^S \frac{c_{i0}^S(t) - c_i^S}{d},$$

co następnie pozwala wyprowadzić równania dla potencjału membranowego w postaci:



$$\varphi_M(t) = const + \frac{RT}{z_i F} \ln \left\{ \frac{[1-s(t)]K_{Lj} + s(t) \frac{D_j^M}{D_i^M} K_{Lj} \cdot c_i^S + \frac{D_j^S}{D_i^S} c_j^S}{[1-s(t)]K_{Lj} + s(t) \frac{D_j^S}{D_i^S} \cdot \frac{c_i^M}{c_j^M}} \right\},$$

gdzie D_i^M , D_j^M , D_i^S oraz D_j^S stanowią współczynniki dyfuzji jonów głównego i dyskryminowanego w membranie oraz w warstwie dyfuzyjnej roztworu.

Rozdzielenie zmiennych $s(t)$ oraz t , poprzez scałkowanie w granicach od t do $t = \infty$ (i odpowiadających im granicach $s(t)$ do $s_{eg} = s(t \rightarrow \infty)$), prowadzi do uzyskania funkcji wiążącej $s(t)$ i t w postaci:

$$\left(K_{Lj} - \frac{D_j^S}{D_i^S} \right) s(t) - K_{Lj} \frac{c_i^S + \frac{D_j^S}{D_i^S} c_j^S}{c_i^S + K_{Lj} c_j^S} \ln \left(1 - \frac{s(t)}{s_{eq}} \right) = \left(c_i^S + K_{Lj} c_j^S \right) \cdot \frac{D_j^S A}{n_{tot} d} t,$$

gdzie A jest powierzchnią elektrody a n_{tot} to stopień pokrycia powierzchni, czyli całkowita ilość centrów aktywnych na powierzchni membrany zajmowana przez jony [11].

Warto wspomnieć, że czas w Modelu Warstwy Dyfuzyjnej jest podany jako parametr *ad hoc* w celu opisanego osiągnięcia stanu równowagi poprzez transport kontrolowany dyfuzją. Model ten przewiduje, że współczynnik selektywności zmienia się w trakcie procesu pomiędzy dwiema wartościami granicznymi [9-12]. Pierwsza z tych wartości, uzyskiwana dla krótkich czasów procesu jest podyktowana przez procesy transportu jonów w roztworze,

$$K_{Lj}^{pot}(t \rightarrow 0) = \frac{D_j^S}{D_i^S} \approx 1,$$

podczas gdy druga wartość odpowiada stanom stacjonarym lub całkowitej równowagi,

$$K_{Lj}^{pot}(t \rightarrow \infty) = \frac{D_j^M}{D_i^M} K_{Lj}.$$

Powyższe równania zostało użyte w praktyce do kinetycznej eliminacji silnych zakłóceń przy zastosowaniu krótkiego czasu pomiaru [13,14], a także do pomiarów jonów silnie interferujących, np. heparyny w elektrodach chloro-selektywnych [15,16]. Model Warstwy Dyfuzyjnej był następnie rozwijany przez Sokalskiego [17], który wziął pod uwagę nie tylko wymianę jonową, ale także proces koekstrakcji w stanie równowagi. Prezentowane podejście pozwala na opis obniżonego limitu detekcji ISE [18] i jego zależności od różnych parametrów, zwłaszcza stężeń jonów w roztworze wewnętrznym. Inny, bardziej ogólny model stanu stacjonarnego, oparty na Modelu Warstwy Dyfuzyjnej został opracowany przez Morfa [19] i pozwala uwzględnić dowolną liczbę jonów o dowolnych ładunkach. Te dwa modele pozostają w dobrej zgodności.

Czasozależne Modele Warstwy Dyfuzyjnej

Chociaż przedstawiony powyżej model zawiera czas jako jeden z parametrów, to bezpośrednie obliczenie potencjału elektrod dla stanów niestacjonarnych jest dość skomplikowane, przede wszystkim ze względu na nieznaną wartość stopnia pokrycia powierzchni n_{tot} . Zależność od czasu można uzyskać albo poprzez wprowadzenie czasu jako sztucznego parametru [19], albo poprzez wyrażenie czasozależnej dyfuzji jonów za pomocą tzw. problemu Cauchy'ego o określonych warunkach początkowym i brzegowym [20].

Rozważane są dwie fazy, tj. wodna warstwa dyfuzyjna i membrana jonoselektywna. Problem Cauchy'ego sformułowano przy założeniu czystej dyfuzji wewnątrz obu faz. Zmiana stężenia i tych jonów wewnątrz każdej j-tej fazy otrzymywana jest za pomocą równania ciągłości i pierwszego prawa Ficka:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i^j}{\partial t}(x,t) = -\frac{\partial J_i^j}{\partial x}(x,t) = D_i^j \frac{\partial^2 c_i^j}{\partial x^2}(x,t) \\ x \in [\lambda_{j-1}, \lambda_j] \text{ dla każdej fazy } j = 1, \dots, n \\ t \in [0, t_{END}] \end{cases}$$

gdzie c_i^j reprezentuje stężenie i-tego jonu w j-tej fazie, a λ_{j-1} i λ_j stanowią granice j-tej fazy. Rozwiązanie powyższego równania jest podstawą dla różnych obliczeń w nauce o dyfuzji oraz w inżynierii materiałowej [21,22,23].

Metoda linii pozwala przekształcić układ równań różniczkowych cząstkowych na układ równań zwyczajnych, którego rozwiązanie uzyskujemy przy użyciu metody Eulera.

W każdym punkcie czasowym $c_i^{j,k}(t+\Delta t)$, czyli stężenie i-tego jonu w k-tym punkcie dyskretyzacji j-tej warstwy, jest wyrażone jako:

$$c_i^{j,k}(t+\Delta t) = c_i^{j,k}(t) + \frac{D_i^j}{\delta_j^2} (c_i^{j,k-1}(t) - 2c_i^{j,k}(t) + c_i^{j,k+1}(t))\Delta t,$$

gdzie $\delta_j^j = d_j/(N_j-1)$ reprezentuje odległość pomiędzy dwoma sąsiednimi punktami siatki. Powyższe równanie musi zostać uzupełnione odpowiednimi warunkami brzegowymi. Na granicach membrany, stężenia jonów wyrażone są równaniami dystrybucji równowagowej:

$$c_1^{2,0}(t+\Delta t) = \frac{R_T c_1^{1,N}(t+\Delta t)}{c_1^{1,N}(t+\Delta t) + K_{exch} c_2^{1,N}(t+\Delta t)},$$

$$c_2^{2,0}(t+\Delta t) = R_T - c_1^{2,0}(t+\Delta t),$$

$$c_1^{2,N}(t+\Delta t) = \frac{R_T c_{1,R}}{c_{1,R} + K_{exch} c_{2,R}}, \quad c_2^{2,N}(t+\Delta t) = R_T - c_1^{2,N}(t+\Delta t),$$

gdzie R_T jest całkowitym stężeniem centrów anionowych w membranie, K_{exch} jest stałą wymiany, a c_{iR} oznacza stężenie i-tego jonu w roztworze wewnętrznym elektrody.

Na granicy roztwór | warstwa dyfuzyjna, wykorzystywane są warunki brzegowe Dirichleta, tj. $c_i^1(\lambda_0, t) = c_{iL} = const$, a stężenia w warstwie dyfuzyjnej na granicy z membraną podano za pomocą równania ciągłości:

$$c_i^{1,N}(t + \Delta t) = c_i^{1,N}(t) + \frac{2D_i^1}{\delta_1(\delta_1 + \delta_2)}(c_i^{1,N-1}(t) - c_i^{1,N}(t))\Delta t + \frac{2D_i^2}{\delta_2(\delta_1 + \delta_2)}(c_i^{2,1}(t) - c_i^{2,0}(t))\Delta t.$$

Na koniec, otrzymany potencjał ISE obliczany jest zgodnie z dobrze znanym równaniem Nikolskiego-Eisenmana w formie:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1^{1,N} + K_{exch} c_2^{1,N}}{c_{1R} + K_{exch} c_{2R}}.$$

Opisany powyżej model [20], nie bierze się pod uwagę procesu koekstrakcji, dlatego nie może być użyty do prawidłowego opisu obniżonego limitu detekcji, spowodowanego przez wyciek jonu głównego z roztworu wewnętrznego do warstwy dyfuzyjnej po stronie roztworu próbki [18]. Aby dokonać takiego opisu wyprowadzono czasozależny model uwzględniający koekstrakcję [24], tj. warunki brzegowe na granicach membrany są przedstawione przez:

$$c_1^{2,0}(t) = \frac{R_T + \sqrt{\Delta_1}}{2 + 2K_{exch} \frac{c_2^{1,N}(t)}{c_1^{1,N}(t)}}, \quad c_2^{2,0}(t) = c_1^{2,0}(t) K_{exch} \frac{c_2^{1,N}(t)}{c_1^{1,N}(t)},$$

$$c_1^{2,N}(t) = \frac{R_T + \sqrt{\Delta_2}}{2 + 2K_{exch} \frac{c_{2R}}{c_{1R}}}, \quad c_2^{2,N}(t) = c_1^{2,N}(t) K_{exch} \frac{c_{2R}}{c_{1R}},$$

gdzie:

$$\Delta_1 = R_T^2 + 4 \left(1 + K_{exch} \frac{c_2^{1,N}(t)}{c_1^{1,N}(t)} \right) (c_1^{1,N}(t) + c_2^{1,N}(t)) c_1^{1,N}(t) K_{coex},$$

$$\Delta_2 = R_T^2 + 4 \left(1 + K_{exch} \frac{c_{2R}}{c_{1R}} \right) (c_{1R} + c_{2R}) c_{1R} K_{coex},$$

a K_{coex} reprezentuje stałą koekstrakcji.

Bardzo interesujący, ale również bardziej skomplikowany czasozależny model, oparty na Modelu Warstwy Dyfuzyjnej, został przedstawiony przez Radu i in. [25]. Model ten opiera się na procedurze numerycznej wykorzystującej metodę różnic skończonych w dyskretyzacji czasu i metodę elementów skończonych w dyskretyzacji przestrzennej. Model ten traktuje granicę pomiędzy membraną a próbką na podstawie prądu wymiany jonowej i teorii selektywności ISE, co prowadzi do jednowymiarowego problemu transmisyjnego z nieliniowym warunkiem skoku na granicy.

Model Nernsta-Plancka-Poissona

Wszystkie modele opisane powyżej bazują na trzech podstawowych założeniach.

- 1) Potencjał jest regulowany przez lokalne równowagi opisane równaniami Nikolskiego-Eisenmana.
- 2) Rozważana jest jedynie dyfuzja Fick'a, tzn. jedynym źródłem strumieni jonów jest gradient stężenia, a proces migracji jest ignorowany.
- 3) Założona jest elektroobojętność, co prowadzi do znacznie łatwiejszego (analitycznego) rozwiązania. Historycznie, takie uproszczenie było niezbędne ze względu na brak wystarczająco szybkich komputerów, jednak obecnie taka postawa nie może być obroniona ze względu na powszechny dostęp do wysokiej mocy obliczeniowej. Ponadto, w ostatnich pracach Perram i in. [26] skrytykowali założenie elektroobojętności jako niefizyczne.

W konsekwencji, wcześniej przedstawione modele zawodzą w wielu sytuacjach [27]. W celu uniknięcia powyższych założeń, konieczne jest bardziej zaawansowane podejście do modelowania. Można tego dokonać przez zastosowanie modelu Nernst-Planck-Poissona (NPP), który jest najbardziej ogólnym z prezentowanych modeli, a w związku z tym najszerzej stosowanym. Model NPP jest multidyscyplinarny, pozwalając nie tylko modelować procesy transportu zachodzące w czujnikach jonowych i generujące odpowiedź potencjałową, ale również pojawiając się w wielu innych dziedzinach nauki i technologii, w których występuje transport ładunków. Znajduje on zastosowanie w nauce o półprzewodnikach [28,29], materiałach budowlanych [30], naładowanych membranach syntetycznych i biologicznych [31] oraz koloidach [32].

Ilość różnych założeń wykonanych w modelu NPP jest niższa niż w przypadku modeli granicy faz i modeli warstwy dyfuzyjnej. Założenia wspólne dla NPP i wcześniej przedstawionych modeli obejmują jedynie:

- 1) współczynniki przenikalności dielektrycznej i dyfuzji nie zależą od stężenia;
- 2) aktywności są równe stężeniom (roztwór idealny, czyli współczynniki aktywności są równe 1).

Procesy zachodzące w membranie uwzględnia się stosując wyrażenie opisujące strumień jonów w przestrzeni i czasie, znane jako równanie Nernst'a – Planck'a:

$$J_i^j(x, t) = -D_i^j \frac{\partial c_i^j}{\partial x}(x, t) - \frac{F}{RT} D_i^j z_i (c_i^j E^j)(x, t).$$

Powyższe równanie łączy strumień z dwoma procesami, tj. dyfuzją

$$-D_i^j \frac{\partial c_i^j}{\partial x}(x, t) \quad \text{oraz migracją} \quad -\frac{F}{RT} D_i^j z_i (c_i^j E^j)(x, t).$$

Prawa Gaussa (lub równoważnie równanie Poissona, gdy potencjał elektryczny jest używany zamiast pola elektrycznego), w formie:



$$\frac{\partial E^j(x,t)}{\partial x} = -\frac{\partial^2 \varphi^j(x,t)}{\partial x^2} = \frac{F}{\varepsilon_j} \sum_i z_i c_i^j(x,t),$$

może zostać zastąpione równaniem prądu całkowitego, podanym przez Cohen'a i Cooley'a [33]:

$$I(t) = F \cdot \sum_{i=1}^r z_i J_i^j(x,t) + \varepsilon_j \cdot \frac{\partial E^j(x,t)}{\partial t},$$

$I(t)$ opisuje gęstość prądu i jest to funkcja stała lub zależna od czasu. Aby połączyć zmiany stężeń w czasie ze strumieniami składników stosuje się równanie bilansu masy:

$$\frac{\partial c_i^j}{\partial t} = -\frac{\partial J_i^j}{\partial x}$$

Powyższe równania, wraz z odpowiednimi warunkami początkowymi i brzegowymi, tworzą układ równań różniczkowych cząstkowych. Rozwiązanie tych równań pozwala na uzyskanie stężenia i pola elektrycznego jako funkcji czasu i przestrzeni. Potencjał elektryczny (w funkcji czasu) obliczany jest jako całka pola elektrycznego:

$$\Delta \varphi^j = - \int_{\lambda_{j-1}}^{\lambda_j} E^j(x,t) dx,$$

gdzie λ_{j-1} i λ_j oznaczają granice faz.

Pierwsze rozwiązanie równania Nernsta-Plancka uzyskał w 1890 roku sam Planck [34]. Rozważał on stan stacjonarny jednowymiarowej dyfuzji dwóch jednowartościowych jonów przez membranę, używając warunków elektroobojętności i zerowego prądu. Ponad pół wieku później Schlögl [35], korzystając z tych samych założeń, rozszerzył to analityczne rozwiązanie dla opisu dowolnej liczby jonów o dowolnych wartościowościach. Korzystając z tych samych założeń, Conti i Eisenman [36] zaproponowali inne rozwiązanie, które możliwe jest również do zastosowania dla problemów nie-stacjonarnych.

Inne rozwiązania analityczne problemu NPP przedstawił Helfferich [37] i Teorrel [38], używający warunku elektroobojętności, oraz Goldman [39], który korzystał z założenia stałego pola elektrycznego w membranie. Założenie elektroobojętności i hipoteza stałego pola są tylko szczególnymi przypadkami równania Poissona [40,41]. Trudności w analitycznym rozwiązywaniu problemu NPP i poszukiwanie coraz bardziej ogólnych i szerzej stosowanych rozwiązań, doprowadziły naukowców do korzystania z metod numerycznych.

Jawne (nie-predykcyjne) i niejawne (predykcyjne) metody numeryczne rozwiązywania „nierozwiązywalnych analitycznie” nieliniowych układów równań różniczkowych cząstkowych zo-

stały po raz pierwszy zaproponowane w 1950 roku wraz z pojawieniem się pierwszych komputerów. Pierwsza procedura numeryczna do symulacji czasozależnego problemu NPP za pomocą metody jawnej została opracowana w 1965 roku przez Cohen'a i Cooley'a [33]. Podobna, mieszana metoda (niejawna dla pola elektrycznego i jawna dla stężeń) została przedstawiona 10 lat później przez Sandifer'a i Buck'a [42]. Niestety, ze względu na jawną naturę obliczania stężeń, obie te metody cierpiały w wyniku bardzo małego kroku całkowania, a zatem były bardzo czasochłonne.

Istotny wkład do analizy numerycznej modelu NPP zastosowanego do opisu elektrochemii membrany jonoselektywnej stanowi praca Brumleve'a i Buck'a [43]. Opracowali oni efektywną procedurę symulacji wieloskładnikowych układów NPP przy użyciu niejawnego schematu czasu, który następnie został rozwiązany przez niejawną iteracyjną technikę Newtona-Raphsona [44] w połączeniu z eliminacją Gaussa. Koncept bazujący na tej fundamentalnej pracy został podjęty później i nadal rozwijają go m.in. Mafe, Pellicer, Manzanares i Kontturi [45,46,47,48,49], jak również Lewenstam i Sokalski [27,50,51,52].

W 1992 roku Murphy i in. [53] przedstawili model NPP z warunkami brzegowymi Butlera-Volmera [54]. Ten rodzaj warunków stosowanych do opisu kinetyki elektrod bierze pod uwagę strukturę nierównowagowej podwójnej warstwy elektrycznej. Autorzy wykorzystywali metodę linii [55] do dyskretyzacji przestrzeni i stabilną dla równań sztywnych metodę predyktorem-korektor Gear'a [56] w celu rozwiązania powstałego układu równań różniczkowo-algebraicznych. Model ten może być użyteczny w opisie transportu jonów przy dużych gradientach zmiennych fizycznych, np. w materiałach niehomogenicznych, takich jak membrany bipolarne [57] i asymetryczne [46].

Inne podejście oparte na warunkach brzegowych Chang'a-Jaffe'go [58], które są uproszczeniem warunków Butler'a-Volmer'a, zostało przedstawione przez Filipka [59]. Dwie niezależne metody, jedna używająca metody linii do dyskretyzacji przestrzeni oraz integratora stabilnego dla równań sztywnych, oraz druga oparta na metodzie elementów skończonych zostały porównane, a wyniki uzyskane za pomocą obu metod pozostają w dobrej zgodności.

Historycznie zakładano, że potencjał powstaje tylko w fazie membrany, zatem wszystkie wymienione powyżej rozwiązania uwzględniają procesy zachodzące tylko w jednej warstwie. Naturalne było rozwinięcie modelu NPP do opisu układu dwuwarstwowego [60], a następnie dla dowolnej liczby warstw [61, 62, 63]. Uwzględnienie dodatkowych warstw pozwoliło na poprawny opis obniżonego limitu detekcji ISE [18,64] oraz do symulacji kondycjonowania i kalibracji elektrod typu solid-contact [65], tj. takich w których roztwór wewnętrzny elektrody został zastąpiony polimerem przewodzącym.

Wszystkie powyższe prace przedstawiają rozwiązania modelu NPP w geometrii jednowymiarowej. W roku 1996 Harden i Viovy [66] przedstawili metodę, która może być łatwo zaadaptowana w geometrii dwu- lub trójwymiarowej. Pierwszy schemat numeryczny modelu dla geometrii dwuwymiarowej (i łatwo rozszerzalny do 3D) został przedstawiony trzy lata później przez Samson'a [67], który opracował metodę opartą na technice Newton'a-Raphson'a [44], a następnie zastosował ją w celu zbadania wpływu obecności ładunku elektrycznego na wewnętrznej powierzchni porów. Przedstawione przez grupę Danielewskiego rozwiązanie NPP w geometrii trójwymiarowej [68] zostało zastosowane do opisu ruchu jonów w ukierunkowanych nanoporach.

Niedawne rozwinięcie modelu NPP, polegające na uwzględnieniu członu reakcyjnego w równaniu zachowania masy, umożliwi opis elektrod typu neutral-carrier [69]. Elektrody te zawierają obojętny jonofor, tj. lipofilowe cząsteczki mające zdolność selektywnego kompleksowania poszczególnych jonów i transportowania ich poprzez membranę. Wyniki uzyskane przy użyciu modelu NPP pokazują granicę stosowności bardziej uproszczonych modeli, wskazując kiedy ich założenia (np. podstawowe założenie modeli granicznych uwzględniających reakcje, tj. stałe stężenie wolnego jonoforu w membranie) przestają być spełnione. Szczegółowe porównanie modelu NPP z Modelami Warstwy Dyfuzyjnej znajduje się w [64], a porównanie NPP z rzeczywistą elektrodą w [65].

Literatura

- [1] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam; *Chemical Reviews* 2008, 108, 329.
- [2] E. Pungor; *Talanta* 1997, 34, 1505.
- [3] F. G. Donnan; *Z. Elektrochem.* 1911, 17, 572.
- [4] F. G. Donnan; *Chem. Rev.* 1924, 1, 73.
- [5] IUPAC; *Pure Appl. Chem.* 1976, 48, 129.
- [6] IUPAC; *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, 2527.
- [7] A. Lewenstam; *PhD Thesis*, Warsaw University, Poland, 1977.
- [8] A. Hulanicki, A. Lewenstam; *Talanta* 1977, 24, 171.
- [9] A. Hulanicki, A. Lewenstam; *Anal. Chem.* 1981, 53, 1401.
- [10] A. Hulanicki, A. Lewenstam; *Talanta* 1982, 29, 661.
- [11] W.E. Morf; *Anal. Chem.* 1983, 55, 1165.
- [12] A. Lewenstam, A. Hulanicki, T. Sokalski; *Anal. Chem.* 1987, 59, 1539.
- [13] L. Icheva, K. Cammann; *Fresenius J. Anal. Chem.* 1985, 320, 664.
- [14] B. Paczosa-Bator, T. Blaz, J. Migdalski, A. Lewenstam; *Bioelectrochem.* 2007, 71, 66.
- [15] B. Fu, E. Bakker, J.H. Yun, V.C. Yang, M. Meyerhoff; *Anal. Chem.* 1994, 66, 2250.
- [16] J. Langmaier, E. Samcova, Z. Samec; *Anal. Chem.* 2007, 79, 2892.
- [17] T. Sokalski, T. Zwickl, E. Bakker, E. Pretsch; *Anal. Chem.* 1999, 71, 1204.
- [18] T. Sokalski, A. Cereza, T. Zwickl, E. Pretsch; *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11347.
- [19] W.E. Morf, M. Badertscher, T. Zwickl, N.F. de Rooij, E. Pretsch; *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 11346.
- [20] W.E. Morf, E. Pretsch, and N.F. de Rooij; *J. Electroanal. Chem.* 2007, 602, 43.
- [21] Crank and J; *Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1970.
- [22] M.E. Glicksman; *Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State Principles and Applications*, John Wiley and Sons, 2000.
- [23] J.S. Kirkaldy, D.J. Young; *Diffusion in the Condensed State*, The Institute of Metals, London, 1985.
- [24] J.J. Jasielec, T. Sokalski, R. Filipek, A. Lewenstam; *Electrochimica Acta* 55 (2010), 6836-6848.
- [25] A. Radu, A.J. Meir, E. Bakker; *Anal. Chem.* 2004, 76, 6402.
- [26] J.W. Perram, P.J. Stiles; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 4200.
- [27] T. Sokalski, P. Lingenfelter, A. Lewenstam; *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 2443.
- [28] J.P. McKelvey; *Solid State and Semiconductor Physics*, Krieger: Malabar, FL, 1982.
- [29] D.L. Scharfetter, D.L. Gummel; *IEEE Trans. Elect. Dev. ED-16* 1969, 64.
- [30] J. Marchand, B. Gérard, A. Delagrave; *Ion transport mechanism in cement-based materials*. In: *Materials Science of Concrete*, vol.V, J.P. Skalny (ed.), *Am. Ceram. Soc.*, Ohio 1998, (p. 307).
- [31] N. Lakshminarayanaiah; *Equations of Membrane Biophysics*; Academic: New York. 1984.
- [32] R.F. Probstein; *Physicochemical Hydrodynamics*, Butterworth: Stoneham, NA, 1989.
- [33] H. Cohen, J. Cooley; *Biophys. J.* 1965, 5, 145.
- [34] M. Planck; *Ann. Phys. Chem.*, 1980, 40, 561.
- [35] R. Schlögl; *Z. Phys. Chem.* 1954, 1, 305.
- [36] F. Conti, G. Eisenman; *Biophys. J.*, 1965, 5, 247.
- [37] F. Helfferich; *Ion Exchange*; McGraw-Hill: USA, 1962.
- [38] T. Teorell; *Progress in Biophysics. and Biophys. Chem.* 1953, 3, 305.
- [39] D.E. Goldman; *J. Gen. Physiol.* 1943, 27, 37.
- [40] A.D. MacGillivray; *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 2903.
- [41] A.D. MacGillivray, D. Hare; *J. Theor. Biol.* 1969, 25, 113.
- [42] J.R. Sandifer, R.P. Buck; *J. Electroanal. Chem.* 1974, 56, 385.
- [43] T.R. Brumleve, R.P. Buck; *J. Electroanal. Chem.* 1978, 90, 1.
- [44] A. Quarteroni, R. Sacco, F. Saleri; *Numerical Mathematics*, Springer Verlag, New York, 2000, p. 281.
- [45] S. Mafé, J. Pellicer, V.M. Aguilera; *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 6045.
- [46] S. Mafé, J. Pellicer, V.M. Aguilera; *An. Fis., Ser. B* 1987, 83, 96.
- [47] J.A. Manzanares, S. Mafé, J. Pellicer; *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 5620.
- [48] A.K. Kontturi, K. Kontturi, S. Mafé, J.A. Manzanares, P. Niinikoski, M. Vouristo; *Langmuir* 1994, 10, 949.



- [49] K. Kontturi, S. Mafé, J.A. Manzanares, J. Pellicer; *J. Electroanal. Chem.* 1994, 378, 111.
- [50] P. Lingenfelter, I. Bedlechowicz-Śliwakowska, T. Sokalski, M. Maj-Żurawska, A. Lewenstam; *Anal. Chem.* 2006, 78, 6783.
- [51] T. Sokalski, W. Kucza, M. Danielewski, A. Lewenstam; *Anal. Chem.* 2009, 81, 5016.
- [52] T. Sokalski, A. Lewenstam; *Electrochem. Comm.* 2001, 3, 107.
- [53] W.D. Murphy, J.A. Manzanares, S. Mafé, H.Reiss; *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 9983.
- [54] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy; *Modern Electrochemistry*; Plenum: New York, 1970.
- [55] W.E. Schiesser; *The Numerical Method of Lines: Integration of Partial Differential Equations*, Academic Press, San Diego, 1991.
- [56] C.W. Gear; *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*; Prentice-Hall: Old Tappan, NJ, 1971.
- [57] S. Mafé, J.A. Manzanares, P. Ramirez; *Phys. Rev. A* 1990, 42, 6245.
- [58] H. Chang, E. Jaffe; *J. Chem. Phys.* 1952, 20, 1071.
- [59] R. Filipek; *Polish Ceram. Bull.* 2005, 90, 103.
- [60] P. Lingenfelter, T. Sokalski, A. Lewenstam; *Unbiased selectivity coefficients: new insights from the Nernst-Planck-Poisson model*, in: *International Conference on Electrochemical Sensors MATRAFURED 2005*, Mátrafüred, Hungary, 13.11.2005.
- [61] J.J. Jasielec; *Master Thesis*, AGH-UST/ÅAU, Kraków/Åbo 2008.
- [62] W. Kucza, M. Danielewski, A. Lewenstam; *Electrochem. Comm.* 2006, 8, 416.
- [63] B. Gryszakowski, B. Bozek, M. Danielewski; *Diffus. Defect Data [Diffusion in Solids and Liquids III]* 2008, 113, Pt. A 273.
- [64] J.J. Jasielec, T. Sokalski, R. Filipek, A. Lewenstam; *Electrochimica Acta* 55 (2010), 6836-6848.
- [65] J.J. Jasielec, G. Lisak, M. Wagner, T. Sokalski, A. Lewenstam; *Electroanalysis* 25 (2013), 133 - 140.
- [66] J.L. Harden, J.L. Viovy; *J. Contr. Released* 1996, 38, 129.
- [67] E. Samson, J. Marchand, J.-L. Robert, J.-P. Bournazel; *Int. J. Numer. Meth. Engng.* 1999, 46, 2043.
- [68] B. Bożek, A. Lewenstam, K. Tkacz-Śmiech, M. Danielewski; *ECS Trans.* 2014, 61(15), 11-20.
- [69] J.J. Jasielec, T. Sokalski, R. Filipek, A. Lewenstam; *Anal. Chem.* 2015, 87 (17), 8665-8672.

* dr inż. Jerzy J. Jasielec, Akademia Górniczo-Hutnicza UST w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki



Messe München
International
Connecting Global Competence

Elementary to your success.

Największe na świecie targi technik laboratoryjnych, analityki instrumentalnej i biotechnologii oferują pełną gamę produktów i usług dla wszystkich Państwa potrzeb – w przemyśle i badaniach laboratoryjnych. Główną atrakcją targów będzie konferencja analityczna, podczas której międzynarodowa elita omówi najnowsze osiągnięcia z dziedziny biochemii i medycyny laboratoryjnej.

Biurowo Targów Monachijskich w Polsce, tel. +48 22 620 44 15, info@targiwmonachium.pl

Everything related to
biotechnology
in one hall

May 10–13, 2016
Messe München

25th International Trade Fair for Laboratory Technology,
Analysis, Biotechnology and analytica conference
www.analytica.de



analytica