

Krzysztof SUCHOCKI

POLITECHNIKA GDAŃSKA, KATEDRA INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ

Koncepcja elektrody zespolonej do pomiaru potencjału redoks

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.



e-mail: krzysztof.suchocki@wp.pl

Streszczenie

Omówiono zasadę pomiaru wartości potencjału redoks, przedstawiono typowe konstrukcje elektrod stosowanych w tych pomiarach i przeanalizowano wpływ różnych czynników na dokładność wykonywanych pomiarów. Przedstawiono także nową koncepcję zespolonego mikroczujnika do pomiaru potencjału redoks.

Słowa kluczowe: pomiary elektrochemiczne.

A concept of complex electrode for the redox potential measurements**Abstract**

Principle of redox potential measurements and a typical construction of electrodes used in redox measurements are presented. Influence of various factors on the accuracy of measurements are analyzed. A new idea of a complex microsensor that measures the value of redox potential is presented.

Keywords: electrochemical measurements.

1. Wstęp

W celu oceny stanu środowiska naturalnego wykonywanych jest szereg pomiarów, w tym między innymi pomiar wartości potencjału redoks. Pomimo swojej prostoty pomiar ten niesie dużo informacji o procesach biochemicznych zachodzących w środowisku. Dlatego też, z uwagi na duże znaczenie tego pomiaru, ciągle trwają prace nad nowymi konstrukcjami czujników, które pozwoliłyby na zwiększenie dokładności wykonywanych pomiarów i ich pełną automatyzację.

2. Pomiar potencjału redoks

Wartość potencjału redoks (zwanego także potencjałem utleniająco-redukującym) opisana jest zależnością [1, 2]

$$E_r = E^O + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}, \quad (1)$$

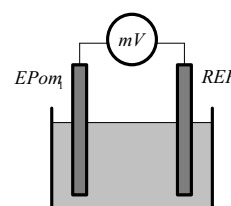
gdzie :

- E^O - potencjał normalny,
- R - stała gazowa, ,
- T - temperatura,
- F - stała Faradaya,
- n - liczba elektronów,
- C_{ox} - stężenie form utlenionych,
- C_{red} - stężenie form zredukowanych.

Jak widać wartość potencjału redoks zależy przede wszystkim od relacji między stężeniem formy utlenionej C_{ox} i zredukowanej C_{red} jonów znajdujących się w badanym roztworze.

3. Typowy układ pomiarowy

Wartości potencjału redoks mierzona jest w układzie pomiarowy przedstawionym na rysunku 1 [2].



Rys. 1. Typowy układ pomiarowy potencjału redoks

Fig. 1. Typical construction of system used in the measurement of redox potential

Przedstawiony powyżej układ pomiarowy składa się z elektrody wskaźnikowej (pomiarowej) $EPom_1$ oraz elektrody odniesienia REF . Potencjał elektrody wskaźnikowej U_{EPom_1} mierzony jest miliwoltomierzem mV względem potencjału elektrody odniesienia U_{REF} .

Wartość potencjału redoks jest określana z zależności [1, 2]

$$U_{RED} = U_{ZMIERZONA} + U_{REF}, \quad (2)$$

gdzie :

- $U_{ZMIERZONA}$ - zmierzona wartość potencjału redoks badanego roztworu,
- U_{REF} - wartość potencjału zastosowanej elektrody odniesienia np. kalomelowej, chlorosrebrnej.

Typowe elektrody stosowane do pomiarów potencjału redoks wykonywane są najczęściej z metali szlachetnych np. Pt , Au , Ag , a także z grafitu. Przykładowa konstrukcja typowej elektrody redoks przedstawiona została na rysunku 2. Elektrody te spełniają funkcję przewodnika elektrycznego wyprowadzającego potencjał układu redoks roztworu, w którym są zanurzone i dlatego potencjał standardowy E^O elektrody nie zależy od jej materiału, gdyż elektroda nie bierze udziału w reakcji.



Rys. 2. Srebrna elektroda redoks

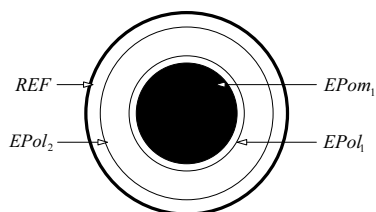
Fig. 2. The silver redox electrode

Dokładność wykonywanych pomiarów potencjału redoks zależy między innymi od klasy zastosowanego miliwoltomierza, dokładności przeprowadzonej kalibracji zastosowanych elektrod oraz zakresu zmian wartości potencjału redoks, która, jak pokazano wcześniej, zależy od wzajemnych relacji między C_{ox} i C_{red} . Można zatem zwiększyć dokładność wykonywanych pomiarów potencjału redoks poprzez takie wymuszenie zmian stężeń C_{ox} lub C_{red} na powierzchni elektrody wskaźnikowej, że, jak pokazuje zależność (1), będzie to prowadziło do zwiększenia wartości U_{RED} .

Taki sposób pomiarów wartości potencjału redoks można przeprowadzić zespolonym czujnikiem, którego konstrukcję opisano poniżej.

4. Idea konstrukcji zespolonego czujnika do pomiarów potencjału redoks

Konstrukcja nowego czujnika potencjału redoks przedstawiona jest na rysunku 3. Zespolony mikroczujnik redoks, poza dwiema „tradycyjnymi” elektrodami tj. elektrodą wskaźnikową $EPom_1$ i elektrodą odniesienia REF , zawiera także dwie elektrody pomocnicze $EPol_1$, $EPol_2$.



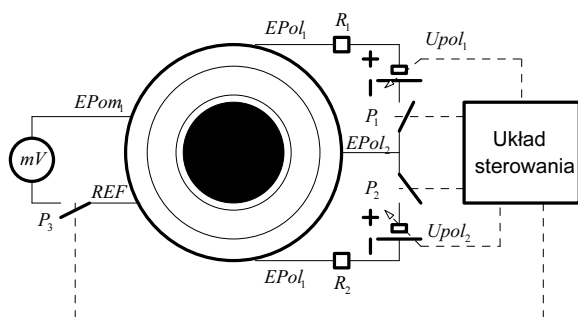
Rys. 3. Konstrukcja zespolonego mikroczujnika do pomiaru wartości potencjału redoks

Fig. 3. The construction of a complex microsensors that measures the value of redox potential

Tak zbudowany zespolony czujnik redoks pracuje w układzie pomiarowym przedstawionym na rysunku 4.

W układzie tym występują dwa obwody: obwód pomiarowy i obwód kalibracyjno-zatężający. Obwód pomiarowy składa się z elektrody wskaźnikowej $EPom_1$ i elektrody odniesienia REF oraz miliwoltomierza mV . W dotychczasowych układach pomiarowych wartości potencjału redoks, elektrodą odniesienia jest najczęściej szklana elektroda kalomelowa lub chlorosrebrowa.

W skład drugiego obwodu wchodzi elektrody pomocnicze $EPol_1$, $EPol_2$, rezystory ograniczające prąd w układzie R_1 , R_2 oraz sterowane źródła napięcia stałego $Upol_1$, $Upol_2$ wraz z ich włącznikami P_1 , P_2 .



Rys. 4. Układ do pomiaru potencjału redoks z wykorzystaniem zespolonego mikroczujnika redoks

Fig. 4. The measurement system schematic diagram

Tak zbudowany czujnik potencjału redoks wymaga zastosowania specjalnej procedury pomiarowej.

5. Pomiar potencjału redoks mikroczujnikiem zespolonym

Procedura pomiaru wartości potencjału redoks składa się z czterech faz: pomiaru wstępnego, kalibracji czujnika, zatężania i pomiaru właściwego.

Celem pomiaru wstępnego jest określenie wartości potencjału redoks przed procesem zatężania. Pomiar wstępny sprowadza się do wykonania „tradycyjnego” pomiaru wartości potencjału redoks. W trakcie tego pomiaru odłączony jest obwód kalibracyjny, włączniki P_1 , P_2 są rozwarte i miliwoltomierzem mV wykonywany jest pomiar wartości potencjału redoks.

Następnie przeprowadzana jest kalibracja mikroelektrody zespolonej. W trakcie kalibracji włączony jest obwód pomiarowy, włącznik P_3 jest zwarty. Kalibracja może być przeprowadzona napięciem bipolarnym o wartościach ustalonych przez użytkownika. W przypadku kalibracji czujnika w dodatnim zakresie napięć, źródło napięcia kalibrującego $Upol_1$ jest podłączone przez włącznik P_1 do elektrod pomocniczych $EPol_1$, $EPol_2$. Pojawiający się wówczas w badanym roztworze rozkład potencjału pola elektrycznego ustala wartość potencjału elektrody wskaźnikowej $EPom_1$. Z uwagi na umieszczenie elektrod pomocniczych bardzo blisko elektrody wskaźnikowej wartość jej potencjału będzie taka sama jak elektrody pomocniczej $EPol_1$. W przypadku konieczności dokonania kalibracji w ujemnych zakresie napięć wykorzystywana jest druga część obwodu kalibracyjno-zatężającego. Postępując w ten sposób przeprowadza się kalibrację czujnika redoks w szerokim zakresie zmian wartości potencjału elektrycznego.

Po kalibracji zespolonego czujnika, w zależności od zmierzonej wcześniej wartości potencjału redoks, przeprowadzone jest zatężanie. Zatężanie związane jest ze zwiększeniem stężenia części utlenionej C_{ox} lub zredukowanej C_{red} jonów na powierzchni elektrody wskaźnikowej $EPom_1$. Znak napięcia zatężającego zależy od zmierzonej wcześniej wartości potencjału redoks U_{RED} . Polaryzacja potencjałem elektrycznym elektrod pomocniczych $EPol_1$ i $EPol_2$ trwa ściśle określony czas.

Po zakończeniu procesu zatężania jonów przeprowadzany jest właściwy pomiar wartości potencjału redoks.

Z powyższego opisu procedury pomiarowej czujnika redoks wynika, że duży wpływ na dokładność wykonywanego nim pomiaru ma rozkład potencjału pola elektrycznego i rozkład jonów znajdujących się w badanym roztworze.

6. Modele numeryczne

W celu przeanalizowania właściwości zaproponowanej metody pomiaru potencjału redoks, przeanalizowano fazę kalibracji i fazę zatężania. W obu tych fazach wykorzystywane są dodatkowe elektrody pomocnicze $EPol_1$ i $EPol_2$, polaryzowane napięciem stałym o wartości $Upol_1$ lub $Upol_2$. Elektrody te, zanurzone w badanym roztworze wymuszają w nim rozkład potencjału pola elektrycznego. A to umożliwi kalibrację czujnika oraz wymusza transport migracyjny jonów, co prowadzi do ich zatężania w pobliżu powierzchni elektrody wskaźnikowej $EPom_1$.

W takiej sytuacji rozkład potencjału pola elektrycznego opisany jest zależnością

$$\nabla^2 U = 0, \quad (3)$$

zaś rozkład stężenia jonów w badanym roztworze opisuje zależność następująca

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = z_i F u_i C_i \nabla^2 U, \quad (4)$$

gdzie :

- C_i - stężenie jonów i ,
- z_i - wartościowość jonów i ,
- F - stała Faradaya,
- u_i - ruchliwość jonów i ,
- $U, \nabla U$ - potencjał, gradient potencjału.

W oparciu o metodę elementów skończonych i na podstawie zależności (3) i (4), opracowano modele numeryczne, które pozwoliły na wyznaczenie rozkładów potencjału pola elektrycznego oraz stężenia jonów w badanym roztworze. Indeksy i, j, k występujące w poniższych zależnościach oznaczają wierzchołki elementów trójkątnych o polu powierzchni S_e , na jakie został podzielony rozpatrywany obszar czujnika, i w których wyznaczane były wartości symulowanych wielkości.

I tak, model numeryczny rozkładu potencjału pola elektrycznego opisany jest zależnością

$$\frac{1}{4S_e} ([A]\{U(t)\}) = \{0\}, \quad (5)$$

gdzie :

$$\{U(t)\} = \sum_{i=1}^m \{U(t)\}_e, \quad (6)$$

$$[A] = \sum_{i=1}^m [A]_e, \quad (7)$$

$$[A]_e = \begin{bmatrix} (b_i^2 + c_i^2) & (b_i b_j + c_i c_j) & (b_i b_k + c_i c_k) \\ (b_i b_j + c_i c_j) & (b_j^2 + c_j^2) & (b_j b_k + c_j c_k) \\ (b_i b_k + c_i c_k) & (b_j b_k + c_j c_k) & (b_k^2 + c_k^2) \end{bmatrix}, \quad (8)$$

zaś model numeryczny rozkładu stężenia jonów ma postać następującą

$$(2S_e^2 [A] + \Delta t z_i F u_i [N]) \{C(t)\}_{t+\Delta t} = (2S_e^2 [A] - \Delta t z_i F u_i [N]) \{C(t)\}_t + 12 \Delta t S_e z_i F u_i (\{\psi\}_t + \{\psi\}_{t+\Delta t}) \quad (9)$$

gdzie :

$$\{C(t)\} = \sum_{i=1}^m \{C(t)\}_e, \quad (10)$$

$$[N]_e = \{[G]_e \{U(t)\}_e \quad [H]_e \{U(t)\}_e \quad [I]_e \{U(t)\}_e\}, \quad (11)$$

$$[G]_e = \begin{bmatrix} 2(b_i^2 + c_i^2) & 2(b_i b_j + c_i c_j) & 2(b_i b_k + c_i c_k) \\ (b_i^2 + b_i b_j + c_i c_j + c_j^2) & (b_j^2 + b_i b_j + c_i c_j + c_j^2) & (b_i b_k + b_i b_j + c_i c_k + c_j c_k) \\ (b_i^2 + b_i b_k + c_i c_k + c_k^2) & (b_j^2 + b_i b_k + c_i c_k + c_j c_k) & (b_k^2 + b_i b_k + c_i c_k + c_k^2) \end{bmatrix} \quad (12)$$

$$[H]_e = \begin{bmatrix} (b_i^2 + b_i b_j + c_i c_j + c_j^2) & (b_j^2 + b_i b_j + c_i c_j + c_j^2) & (b_i b_k + b_i b_j + c_i c_k + c_j c_k) \\ 2(b_i b_j + c_i c_j) & 2(b_j^2 + c_j^2) & 2(b_i b_k + c_i c_k) \\ (b_i b_j + b_i b_k + c_i c_j + c_j c_k) & (b_j^2 + b_i b_k + c_i c_k + c_j c_k) & (b_k^2 + b_i b_k + c_i c_k + c_k^2) \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$[I]_e = \begin{bmatrix} (b_i^2 + b_i b_k + c_i c_k + c_k^2) & (b_i b_j + b_i b_k + c_i c_j + c_j c_k) & (b_k^2 + 2b_i c_k + c_k^2) \\ (b_i b_j + b_i b_k + c_i c_j + c_j c_k) & (b_j^2 + b_i b_k + c_i c_k + c_j c_k) & (b_k^2 + 2b_i c_k + c_k^2) \\ 2(b_i b_k + c_i c_k) & 2(b_i b_k + c_i c_k) & 2(b_k^2 + c_k^2) \end{bmatrix} \quad (14)$$

$$\{\Psi\}_e = \left\{ \begin{array}{l} \int_B N_i^2 \frac{\partial U}{\partial n} dB + \int_B N_i N_j \frac{\partial U}{\partial n} dB + \int_B N_i N_k \frac{\partial U}{\partial n} dB \\ \int_B N_i N_j \frac{\partial U}{\partial n} dB + \int_B N_j^2 \frac{\partial U}{\partial n} dB + \int_B N_j N_k \frac{\partial U}{\partial n} dB \\ \int_B N_i N_k \frac{\partial U}{\partial n} dB + \int_B N_j N_k \frac{\partial U}{\partial n} dB + \int_B N_k^2 \frac{\partial U}{\partial n} dB \end{array} \right\}. \quad (15)$$

W oparciu o otrzymane modele numeryczne przeprowadzono szereg symulacji mających określić wpływ konstrukcji zespolonego czujnika na jego właściwości metrologiczne.

7. Symulacje numeryczne

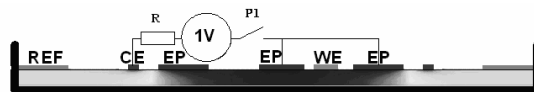
Na podstawie opracowanych modeli, opisanych zależnościami (5)-(15), wykonano szereg symulacji numerycznych, których celem było określenie wpływu głębokości zanurzenia czujnika, wartości potencjału kalibrującego i konstrukcji czujnika (liczby elektrod oraz ich rozmieszczenie) na rozkład potencjału pola elektrycznego oraz wpływu sposobu podłączenia potencjału zatażającego, czasu zatażania i konstrukcji czujnika (liczby elektrod oraz ich rozmieszczenie) na wartości stężenia jonów na powierzchni elektrody wskaźnikowej.

W analizowanych konstrukcjach czujnika, które pokazane są na rysunkach 5-8, przyjęto następujące oznaczenia : WE - elektroda wskaźnikowa, REF - elektroda odniesienia, $EP|_{i=1,2}$ - elektroda pomocnicza, CE - dodatkowa elektroda pomocnicza.

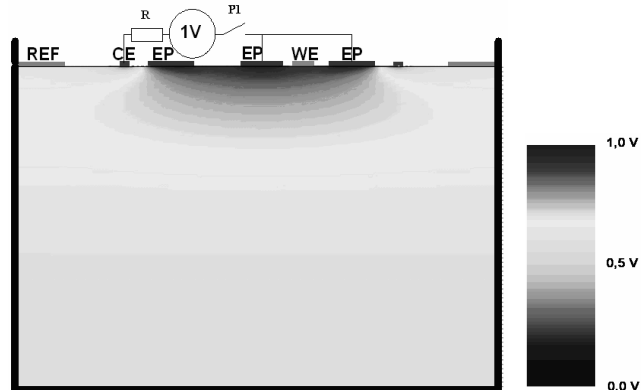
7.1. Wyniki symulacji rozkładu potencjału pola elektrycznego

Z otrzymanych wyników symulacji numerycznych rozkładu potencjału pola elektrycznego wynika, że głębokość zanurzenia czujnika redoks od dna naczynia pomiarowego ma znaczny wpływ na rozkład potencjału pola elektrycznego. Przykładowe wyniki symulacji pokazane są na rysunku 5.

a)



b)



Rys. 5. Wpływ głębokości zanurzenia mikroczujnika redoks na rozkład potencjału pola elektrycznego; głębokość zanurzenia mikroczujnika: a) 0,25 cm, b) 5 cm

Fig. 5. Influence of the depth of immersion the redox microsensor on decomposition of electric field potential; depths of the microsensor immersion: a) 0,25 cm, b) 5 cm

Wartość potencjału pola elektrycznego elektrody wskaźnikowej EP oraz gradient potencjału pola elektrycznego na powierzchni tej elektrody zmniejszał się wraz ze wzrostem głębokości zanurzenia czujnika.

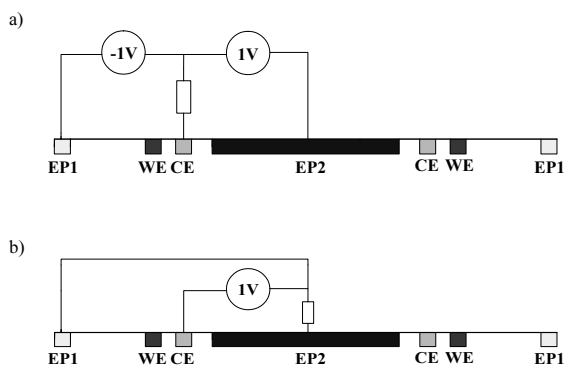
Przebadanie wpływ rozmiarów elektrod pomocniczych EP_1 i EP_2 na rozkład potencjału pola elektrycznego pozwoliło na znalezienie optymalnej wielkości elektrody EP_1 , dla której potencjał pola elektrycznego na jej powierzchni był najbardziej zbliżony do potencjału kalibrującego.

Wyniki symulacji numerycznych pokazały, że wartość potencjału pola elektrycznego na powierzchni elektrody pomiarowej EP_1 rosła wraz ze wzrostem powierzchni elektrody kalibrującej oraz, że pomijalny jest wpływ wymiarów geometrycznych elektrody pomiarowej EP_2 na mierzoną wartość potencjału, przy stałej wartości napięcia kalibracyjnego.

Duży wpływ na dokładność wykonywanych pomiarów wartości potencjału redoks ma także rozkład stężenia jonów.

7.2. Wyniki symulacji rozkładu stężenia jonów

Ze względu na to, że istota zaproponowanego rozwiązania nowej konstrukcji czujnika opiera się na wymuszeniu zwiększenia wartości potencjału redoks przez zmianę stosunków stężeń obu form jonów na powierzchni elektrody wskaźnikowej, dlatego też, zbadano wpływ sposobu podłączenia potencjału zatażającego na rozkład stężenia jonów. Przeanalizowano dwa sposoby podłączenia napięcia zatażającego pokazane na rysunku 6.



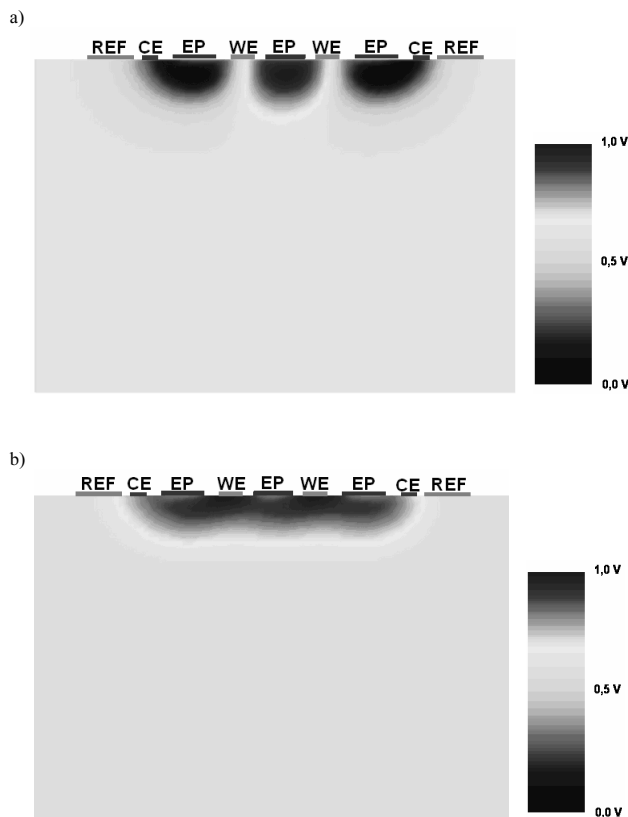
Rys. 6. Sposoby podłączenia potencjału zatażającego do elektrod pomocniczych; a) rozwiązanie z napięciem bipolarnym, b) rozwiązanie z napięciem unipolarnym

Fig. 6. Methods of connecting the concentrating potential to the auxiliary electrodes: a) the solution with bipolar voltage, b) the solution with unipolar voltage

Z zaprezentowanych na rysunku 7, wyników rozkładu stężenia jonów wynika, że sposób podłączenia napięcia zatażającego pokazany na rysunku 6a) zapewnia większą wartość gradientu potencjału pola elektrycznego niż sposób pokazany na rysunku 6b).

Z otrzymanych wyników symulacji numerycznych wynika, że w przypadku zatażenia w układzie jak na rysunku 6a), maksimum stężenia na powierzchni elektrody wskaźnikowej osiągnięto po czasie wynoszącym 15 sekund. W przypadku polaryzacji zgodnej z rysunkiem 6b), w tym samym czasie uzyskano znacznie mniejszy wzrost stężenia jonów na powierzchni tej elektrody.

W przypadku obu sposobów polaryzacji, zaobserwowano także, że wzrost powierzchni elektrod pomocniczych powoduje wzrost stężenia jonów na powierzchni elektrody wskaźnikowej. Wartość stężenia jonów wzrastała również wraz ze wzrostem czasu zatażenia.



Rys. 7. Rozkład stężenia jonów podczas fazy zatażenia przy sposobie polaryzacji: a) z napięciem bipolarnym, b) z napięciem unipolarnym
Fig. 7. Decomposition of the level of ions during the phase of concentration using the method of polarization with: a) bipolar voltage; b) unipolar voltage

Wyniki wykonanych symulacji numerycznych pokazały, że w początkowym okresie zatażenia wartość stężenia jonów na powierzchni elektrody wskaźnikowej silnie zależy od konstrukcji czujnika. Natomiast wraz z upływem czasu zatażenia, wartości stężeń jonów na powierzchni elektrody wskaźnikowej były zbliżone dla różnych konstrukcji czujnika redoks.

8. Wnioski

Przeprowadzona analiza teoretyczna oraz wyniki wykonanych symulacji numerycznych pokazują, że zaproponowana metoda pomiaru potencjału redoks pozwoli na zwiększenie dokładności wykonywanych pomiaru potencjału redoks.

W chwili obecnej trwają prace nad optymalizacją opisaną konstrukcją czujnika redoks. Po ich zakończeniu zostanie wykonany prototyp czujnika i pomiary weryfikujące jego właściwości metrologiczne.

9. Literatura

- [1] J. Dojlido, „Instrumentalne metody badania wody i ścieków”, Arkady, 1997,
- [2] W. Hermanowicz, „Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków”, Arkady, Warszawa 1999.

Artykuł recenzowany