

Krzysztof SUCHOCKIPOLITECHNIKA GDAŃSKA, KATEDRA INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk-Wrzeszcz**Nowa metoda kalibracji woltamperometrii stałoprądowej**

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: krzsucho@pg.gda.pl

Streszczenie

W artykule zaprezentowano nową metodę kalibracji woltamperometrii stałoprądowej opierającą się na wykorzystaniu wyłącznie jednego roztworu wzorcowego. W metodzie tej przez określony czas redukuje się na elektrodzie pracującej jony zastosowanego roztworu wzorcowego, a następnie je utlenia. Powoduje to zmniejszenie stężenia formy utlenionej jonów na powierzchni elektrody woltamperometrycznej. W trakcie przebiegu obu tych reakcji mierzona jest wartość prądu. Krzywą kalibracji wyznacza się na podstawie zmierzonej wartości prądu w trakcie reakcji utlenienia dla stężenia jonów, którego wartość wyznaczana jest na podstawie wcześniej zmierzonych prądów oraz znajomości stężenia zastosowanego roztworu wzorcowego. W pracy przedstawiono także wyniki weryfikacji laboratoryjnej. Weryfikacja ta potwierdziła możliwość zastosowania zaproponowanej metody do kalibracji elektrod woltamperometrycznych w zakresie stężeń znacznie mniejszych od stężenia jonów depolaryzatora w zastosowanym roztworze wzorcowym.

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

A new method of the direct current voltammetry calibration**Abstract**

A new method of calibration of the direct current voltammetry based on using only one standard solution is presented in this paper. This method involves reduction of the ions in a standard solution used on the working electrode during the specified time, followed by oxidation of these ions. It decreases the concentration of the oxidized ion form on the surface of the voltammetric electrode. While conducting both reactions the value of the current is measured. A calibration curve is determined from the measured current value of ion concentration during the reaction of oxidizing, and this value is determined from the currents measured earlier and the information about the concentration of the standard solution used. The results of the laboratory verification are presented. The verification proved the method to be effective for calibration of the concentrations much lower than that of the depolarizer in the standard solution used.

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

1. Wstęp

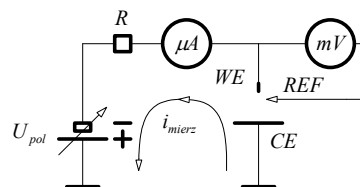
W obecnych czasach z uwagi na zwiększający się stopień degradacji środowiska naturalnego, coraz częściej wykorzystuje się różne metody elektrochemiczne do określenia jego stopnia zanieczyszczenia. Szczególnie groźne jest zanieczyszczenie środowiska wodnego metalami ciężkimi. W celu określenia ich stężenia stosuje się najczęściej metodę woltamperometrii stałoprądowej. Metoda ta jest stosunkowo prosta i pozwala na wyznaczenie wartości stężenia oznaczanych metali w sposób pośredni. Stężenie to określone jest na podstawie zmierzonej wartości prądu reakcji elektrochemicznej utleniania lub redukcji, w której udział biorą jony oznaczanego metalu.

W celu określenia wartości stężenia należy wcześniej przeprowadzić kalibrację tej metody pomiarowej. W praktyce stosuje się kilka metod kalibracji, przy czym najczęściej stosowana jest metoda krzywej kalibracyjnej. W metodzie tej mierzy się prąd reakcji elektrochemicznej po umieszczeniu elektrod pomiarowych w roztworach o ściśle określonych i znanych stężeniach. Dokładność tej metody kalibracji zależy od dokładności z jaką wykonane zostały roztwory wzorcowe. Dokładność ta maleje wraz ze zmniejszeniem się stężenia roztworów wzorcowych. Powoduje to zwiększanie się błędów przeprowadzanych oznaczeń elektrochemicznych w zakresie małych stężeń jonów metali.

Dlatego też podjęte zostały prace mające na celu opracowanie nowej metody kalibracji, która wymagałaby zastosowania wyłącznie jednego roztworu kalibracyjnego o ściśle określonym stężeniu i pozwalałaby na dokładną kalibrację w zakresie stężeń mniejszych niż stężenie roztworu wzorcowego.

2. Metoda woltamperometrii stałoprądowej

Typowy układ pomiarowy stosowany w metodzie woltamperometrii stałoprądowej pokazany jest na rysunku 1.



Rys. 1. Układ pomiarowy stosowany w woltamperometrii stałoprądowej
Fig. 1. Measuring circuit used in direct current voltammetry

Jak widać układ ten składa się ze źródła napięcia polaryzującego U_{pol} , rezystora R ograniczającego prąd płynący w układzie, mikroamperomierza μA mierzącego wartość płynącego prądu, elektrody woltamperometrycznej WE zwanej także elektrodą pracującą, przeciwelektrody CE , elektrody odniesienia REF oraz miliwoltomierza mV .

Napięcie U_{pol} polaryzujące elektrodę pracującą WE wymusza przebieg na jej powierzchni reakcji elektrochemicznej, to zaś powoduje przepływ prądu, którego wartość mierzona jest mikroamperomierzem μA i określona zależnością

$$i_{mierz}(t) = S_{WE} F \sum_{i=1}^n z_i (D_i \nabla C_i + z_i F u_i C_i \nabla U) \Big|_{x=0} + i_c(t), \quad (1)$$

co można także zapisać jako

$$i_{mierz}(t) = \sum_{i=1}^n (i_{dyf,i}(t) + i_{migr,i}(t)) + i_c(t), \quad (2)$$

gdzie:

S_{WE} - pole powierzchni elektrody pracującej WE , F - stała Faradaya, z_i - liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrochemicznej, D_i - współczynnik dyfuzji oznaczanych jonów

i , ∇C_i - gradient stężenia oznaczanych jonów i , u_i - ruchliwość jonów i , C_i - stężenie jonów i , ∇U - gradient potencjału pola elektrycznego na powierzchni elektrody WE , i_c - prąd pojemnościowy związany z ładowaniem pojemności warstwy podwójnej C_{dl} .

3. Koncepcja nowej metody kalibracji

Zaproponowana nowa metoda kalibracji wykorzystuje jeden roztwór wzorcowy zawierający jony metali o ściśle określonym stężeniu i ma kilka etapów. W etapie pierwszym przygotowujemy jest roztwór zawierający znane stężenie oznaczanych jonów o wartości, która odpowiada górnej granicy zakresu pomiarowego. W etapie drugim zestawia się układ pomiarowy pokazany na rysunku 1 i polaryzuje elektrodę pracującą WE przez czas t_- napięciem U_{pol} o wartości ujemnej. Wartość tego napięcia zapewnia przebieg reakcji redukcji jonów depolaryzatora, co prowadzi do osiągnięcia w krótkim czasie przez prąd redukcji jonów i wartości granicznej

$$i_{gr,red,i}(t) = z_i F D_{ox,i} S_{WE} \nabla C_{ox,i} \Big|_{x=0} = z_i F D_{ox,i} S_{WE} \left(\frac{C_{ox,i}^0}{\delta_{ox,i}} \right) \quad (3)$$

gdzie:

$D_{ox,i}$ - współczynnik dyfuzji formy utlenionej jonów i , $C_{ox,i}^0$ - stężenie formy utlenionej jonów i w objętości roztworu wzorcowego, $\delta_{ox,i}$ - grubość warstwy dyfuzyjnej formy utlenionej jonów i .

Po upływie czasu t_- następuje zmiana wartości napięcia U_{pol} polaryzującego elektrodę pracującą WE . Wartość tego napięcia w czasie t_+ zaczyna liniowo narastać z szybkością S_U od wartości ujemnej do zera. Powoduje to przebieg reakcji utleniania jonów i zredukowanych we wcześniejszym etapie kalibracji.

W wyniku procesu utlenienia formy zredukowanej jonów i w układzie pomiarowym płynie prąd utlenienia o wartości granicznej

$$i_{gr,ox,i}(t) = -z_i F D_{red,i} S_{WE} \nabla C_{red,i} \Big|_{x=0} = -z_i F D_{red,i} S_{WE} \left(\frac{C_{red,0,i}}{\delta_{red,i}} \right). \quad (4)$$

Po upływie czasu t_+ napięcie U_{pol} polaryzujące elektrodę pracującą WE osiąga wartość zero i wyznaczany jest iloraz zmierzonych wartości prądów granicznych

$$\frac{i_{gr,ox,i}(t)}{i_{gr,red,i}(t)} = \frac{D_{red,i} \left(\frac{C_{red,0,i}}{\delta_{red,i}} \right)}{D_{ox,i} \left(\frac{C_{ox,i}^0}{\delta_{ox,i}} \right)} \quad (5)$$

Szukana wartość stężenia $C_{red,0,i}$ w oparciu o którą kalibrowana jest metoda woltamperometrii stałoprądowej wyznaczana jest więc z zależności

$$C_{red,0,i} = C_{ox,i}^0 \left(\frac{D_{ox,i}}{D_{red,i}} \right) \left(\frac{\delta_{red,i}}{\delta_{ox,i}} \right) \left(\frac{i_{gr,ox,i}(t)}{i_{gr,red,i}(t)} \right). \quad (6)$$

Pamiętając o tym, że grubość δ_i warstwy dyfuzyjnej może być przedstawiona jako

$$\delta_i = \sqrt{\pi D_i t}, \quad (7)$$

równanie (6) przyjmuje postać następującą

$$C_{red,0,i} = C_{ox,i}^0 \left(\frac{D_{ox,i}^{\frac{1}{2}}}{D_{red,i}^{\frac{1}{2}}} \right) \left(\frac{\sqrt{t_-}}{\sqrt{t_+}} \right) \left(\frac{i_{gr,ox,i}(t)}{i_{gr,red,i}(t)} \right). \quad (8)$$

Przyjmując następujące założenia

$$D_{ox,i} = D_{red,i}, \quad t_- = t_+, \quad (9)$$

otrzymujemy

$$C_{red,0,i} = C_{ox,i}^0 \left(\frac{i_{gr,ox,i}(t)}{i_{gr,red,i}(t)} \right) = C_{ox,i}^0 K_r. \quad (10)$$

gdzie:

K_r - współczynnik redukcji stężenia.

Z zależności powyższej widać, że do wyznaczenia wartości $C_{red,0,i}$ potrzebna jest znajomość stężenia $C_{ox,i}^0$ roztworu wzorcowego zastosowanego do przeprowadzenia kalibracji, a także zmierzona wartości prądów granicznych $i_{gr,ox,i}(t)$, $i_{gr,red,i}(t)$.

Następnie cała procedura kalibracji powtarza się, przy czym każdorazowo zwiększa się czas t_- , co jest związane z wydłużeniem czasu redukcji jonów i na powierzchni elektrody pracującej WE . Każdorazowe wydłużenie czasu t_- redukcji jonów powoduje wzrost stężenia $C_{red,0,i}$ formy zredukowanej jonów i na powierzchni elektrody pracującej WE , przy czym zawsze prawdziwa jest zależność $C_{red,0,i} < C_{ox,i}^0$. To powoduje, że mając jeden roztwór zawierający formę utlenioną $C_{ox,i}^0$ oznaczanych jonów i jesteśmy w stanie przeprowadzić kalibrację woltamperometrii stałoprądowej formą zredukowaną C_{red} tychże jonów w zakresie znacznie mniejszych stężeń. Tak więc wyznaczenie krzywej kalibracji dla metody woltamperometrii stałoprądowej sprowadza się do wyznaczenia zależności

$$i_{gr,ox,i}(t) = f(C_{red,0,i}). \quad (11)$$

Kalibrację tej metody elektrochemicznej można przeprowadzić także przy roztworze zawierającym wyłącznie formę zredukowaną oznaczanych jonów. W takim przypadku procedura kalibracji rozpoczynać się będzie od procesu utlenienia jonów roztworu wzorcowego.

4. Czynniki wpływające na dokładność kalibracji

Na dokładność zaproponowanej metody kalibracji mają wpływ składniki prądu mierzonego w obwodzie pomiarowym pokazanym na rysunku 1. Wpływ ten jest związany przede wszystkim z obecnością elektrolitu podstawowego w zastosowanym roztworze wzorcowym. Stężenie elektrolitu podstawowego jest około 100 razy większe, niż stężenie oznaczanych jonów, I to elektrolit

podstawowy determinuje wartość prądu migracyjnego i pojemność warstwy podwójnej C_{dl} .

Mając na uwadze zależność (2) wartość prądu granicznego redukcji i utlenienia wynosi odpowiednio

$$i_{gr,dyf,i}(t) = i_{mierz}(t) - i_{migr,i}(t) - i_c(t), \quad (12)$$

przy czym prąd pojemnościowy $i_c(t)$, związany z pojemnością C_{dl} warstwy podwójnej opisany jest zależnością

$$i_c(t) = \frac{dQ_{dl}}{dt} = \frac{d(C_{dl}U_{pol})}{dt} = C_{dl}S_{U_{pol}} + U_{pol} \frac{C_{dl}(t)}{dt}, \quad (13)$$

gdzie:

Q_{dl} - ładunek elektryczny zgromadzony na pojemności warstwy podwójnej, C_{dl} - pojemność warstwy podwójnej, $S_{U_{pol}}$ - szybkość zmian napięcia U_{pol} polaryzującego elektrodę pracującą WE .

Tak więc wartość stężenia $C_{red,0,i}$ w oparciu o którą kalibrowana jest metoda woltamperometrii stałoprądowej wyznaczana jest z zależności

$$C_{red,0,i} = C_{ox,i}^0 \left(\frac{i_{mierz,2}(t) - i_{migr,2}(t) - i_c(t)}{i_{mierz,1}(t) - i_{migr,1}(t) - i_c(t)} \right) \left(\frac{D_{ox,i}^{\frac{1}{2}}}{D_{red,i}^{\frac{1}{2}}} \right) \left(\frac{\sqrt{t_-}}{\sqrt{t_+}} \right), \quad (14)$$

gdzie:

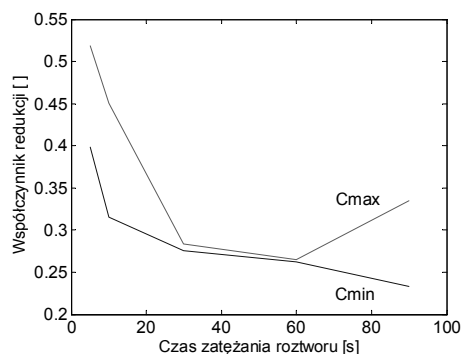
$i_{mierz,1}$ - prąd mierzony w czasie t_- , $i_{migr,1}$ - prąd migracyjny mierzony w czasie t_- , $i_{mierz,2}$ - prąd mierzony w czasie t_+ , $i_{migr,2}$ - prąd migracyjny mierzony w czasie t_+ .

5. Weryfikacja laboratoryjna nowej metody kalibracji

W celu weryfikacji laboratoryjnej zaproponowanej metody kalibracji woltamperometrii stałoprądowej wykonane zostały pomiary weryfikacyjne. W pomiarach tych wykorzystano roztwory chlorku miedzi $CuCl_2$ o stężeniu 0.01 mola/l oraz azotanu sodu $NaNO_3$ o stężeniach 1,0; 0,1 i 0,01 mola/l. Pomiary prądu utleniania i redukcji jonów miedzi znajdujących się w roztworze azotanu sodu, zostały wykonane w oparciu o zestaw pomiarowy Autolab, który pracował w układzie trójelektrodowym pokazanym na rysunku 1. Elektrodą pracującą WE była elektroda grafitowa o średnicy \varnothing 3 mm, przeciwelektrodą CE elektroda platynowa o powierzchni 1 cm^2 , zaś elektrodą odniesienia elektroda kalomelowa NEK .

W wyniku wykonanych pomiarów okazało się, że zatężanie roztworu poprzez wstępną polaryzację elektrody pracującej napięciem stałym powodowało wzrost wartości mierzonego prądu granicznego zarówno reakcji utleniania jak i redukcji. Zarejestrowany przyrost wartości prądu był największy dla mniejszego stężenia jonów miedzi i malał wraz z jego wzrostem oraz wzrostem stężenia elektrolitu podstawowego. Okazało się także, że wartość mierzonego prądu rosła wraz z wydłużaniem czasu t_-

i zwiększaniem wartości ujemnej napięcia redukcji jonów miedzi. Przykładowe zestawienie wyznaczonego współczynnika redukcji stężenia pokazane jest na rysunku 2.



Rys. 2. Wpływ czasu zatężania roztworu kalibracyjnego chlorku miedzi na współczynnik redukcji K_r , $C_{max}=250$ mmol/l, $C_{min}=25$ mmol/l, $U_{pol}(t_-)=-0,75V$

Fig. 2. Influence of the concentration time of the calibration solution with copper chloride on coefficient K_r of the concentration reduction, $C_{max}=250$ mmol/l, $C_{min}=25$ mmol/l, $U_{pol}(t_-)=-0,75V$

Wyniki wykonanych pomiarów pokazały także, że na liniowość krzywej kalibracji wpływa szybkość $S_{U_{pol}}$ zmian napięcia U_{pol} polaryzującego elektrodę pracującą WE . Wzrost jej wartości powodował znaczący wzrost nieliniowości krzywej kalibracji.

6. Podsumowanie

Przeprowadzone pomiary weryfikacyjne pokazały, że możliwa jest kalibracja woltamperometrii stałoprądowej zaproponowaną metodą. Z przeprowadzonych badań wynika, że pozwala ona na kalibrację w zakresie stężeń o rząd wielkości mniejszych niż zastosowany roztwór wzorcowy.

Planuje się sprawdzenie możliwości wykorzystania tej metody dla innych roztworów wzorcowych i konstrukcji elektrod pracujących.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy.

7. Literatura

- [1] Namieśnik J.: Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, WNT, Warszawa, 2007.
- [2] Bard A. J., Faulkner L. R.: Electrochemical methods: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [3] Alegret S., Merkoci A.: Electrochemical Sensor Analysis, Elsevier Science, 2007.
- [4] Scholz F.: Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications, pod red. Fritz Scholz, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

otrzymano / received: 21.12.2012

przyjęto do druku / accepted: 01.11.2013

artykuł recenzowany / revised paper