

Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Fizykochemii Ciała Stałego

# Zagadnienie odwrotne w symulacjach widm impedancyjnych elektrod jonoselektywnych

Rozprawa doktorska  
Bartosz Grysakowski

Promotor  
prof. dr hab. inż. Marek Danielewski

Kraków 2011

*Serdecznie dziękuję promotorowi Panu prof. dr hab. inż. Markowi Danielewskiemu za wprowadzenie w interesującą tematykę, cenne wskazówki i dyskusje w trakcie realizacji pracy oraz pomoc w jej redagowaniu.*

*Dziękuję dr hab. Janowi Migdalskiemu za pomoc w przygotowaniu elektrod oraz wykonaniu pomiarów impedancyjnych.*

*Jestem także wdzięczny dr Bartłomiejowi Wierzbie, dr inż. Witoldowi Kuczy oraz dr Krzysztofowi Szyszkiewiczowi za przydatne rady oraz owocne dyskusje.*

*Bartosz Grysakowski*

*"...Around 1960, things became completely different and everyone became aware that the world was full of stiff problems."*

*(G. Dahlquist, 1985)*

# Spis treści

1. WPROWADZENIE .....	5
1.1 .CEL PRACY .....	5
2. WSTĘP .....	6
2.1. MODELE STACJONARNE I EWOLUCYJNE PRZEWODZENIA JONÓW .....	6
2.2. ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA.....	18
3. ZAGADNIENIE ODWROTNE. ALGORYTMY GENETYCZNE – HIERARCHICZNA STRATEGIA GENETYCZNA.....	22
3.1. ALGORYTMY GENETYCZNE I METODA HGS.....	24
4. UKŁAD RÓWNAŃ NERNSTA-PLANCKA-POISSONA. METODA RÓŻNIC SKOŃCZONYCH DLA UKŁADU RÓWNAŃ NPP.....	31
4.1.WYRAŻENIE NA STRUMIEŃ SKŁADNIKÓW.....	32
4.2. PRAWO ZACHOWANIA MASY.....	32
4.3. PRAWO GAUSSA .....	33
4.4. WARUNKI BRZEGOWE.....	34
4.5. WARUNKI POCZĄTKOWE.....	34
4.6. DYSKRETYZACJA. NIEWIADOME. METODA ROZWIĄZANIA .....	35
4.7. RÓWNIANIA DLA SYMULACJI EIS. SYGNAŁ ZABURZAJĄCY W SYMULACJACH EIS.....	37
5. WYNIKI SYMULACJI .....	40
5.1. POTENCJAŁY PRZEJŚCIOWE I STACJONARNE. KRZYWA KALIBRACYJNA.....	40
5.2. POTENCJAŁY ZŁĄCZY CIECZY .....	63
5.3. SYMULACJE WIDM IMPEDANCYJNYCH .....	66
5.4. ZAGADNIENIE ODWROTNE W SYMULACJACH WIDM IMPEDANCYJNYCH .....	71
6. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .....	78
6.1. MEMBRANY JONOSELEKTYWNE – MEMBRANA POTASOWA .....	78
6.2. APARATURA I ODCZYNNIKI. PRZYGOTOWANIE ELEKTROD.....	86
6.3. PORÓWNANIE WYNIKÓW OBLICZEŃ I EKSPERYMENTU .....	88
7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	91
A.1 DODATEK .....	93
BIBLIOGRAFIA .....	98

# 1. Wprowadzenie

## 1.1 .Cel pracy

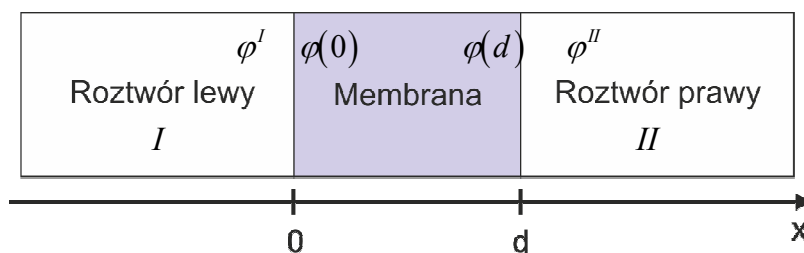
Celem niniejszej pracy był rozwój nowoczesnego oprogramowania wykorzystującego model Nernsta-Plancka-Poissona, który pozwala na symulację procesów dyfuzji i migracji w układach elektrochemicznych o dużej skali złożoności. W szczególności:

1. Rozwiązanie modelu NPP dla dowolnej liczby warstw i wielu jonów, w szczególności obliczenie odpowiedzi potencjałowych elektrod jonoselektywnych i rozkładów koncentracji jonów;
2. Opracowanie modelu niestacjonarnego dla elektrody potasowej PCW (ang. *PVC*) uwzględniającego reakcje jonoforu z jonem głównym;
3. Wyznaczenie widm impedancyjnych dla membran jonoselektywnych;
4. Połączenie powyższego oprogramowania z algorytmami genetycznymi (Hierarchical Genetic Strategy, HGS(FP)) i opracowanie metody optymalizacji parametrów, w tym fizykochemicznych, elektrod jonoselektywnych i ich membran;
5. Zastosowanie zagadnienia odwrotnego (połączenie modelu Nernsta-Plancka-Poissona z algorytmem genetycznym HGS(FP)) w celu diagnostyki parametrów elektrod jonoselektywnych i określenia stopnia zużycia tych czujników i tym samym stworzenie konkurencyjnej metody analizy widm impedancyjnych w stosunku do metody obwodów zastępczych.

## 2. Wstęp

### 2.1. Modele stacjonarne i ewolucyjne przewodzenia jonów

Jednym z podstawowych narzędzi analizy potencjometrycznej, wykorzystującej zależność pomiędzy aktywnością jonu w roztworze a potencjałem elektrody wskaźnikowej jest elektroda jonoselektywna. To właśnie odpowiedź tej elektrody, a ściślej jej membrany pozwala na analizę badanych roztworów. Mierzona różnica potencjałów, przyjmując zgodnie z konwencją, że potencjał elektrody odniesienia jest równy zero, jest w rzeczywistości potencjałem membrany elektrody jonoselektywnej.



Rys. 1. Schemat membrany elektrody jonoselektywnej.  $\varphi^I$ ,  $\varphi(0)$ ,  $\varphi(d)$ ,  $\varphi^{II}$  są potencjałami elektrycznymi odpowiednio w roztworze lewym (faza I), na granicy roztwór lewy|membrana, na granicy membrana|roztwór prawy oraz w roztworze lewym (faza II).

Klasyczny model pozwalający na wyznaczenie potencjału brzegowego (potencjału Donnana<sup>1</sup>) [1], będącego obok potencjału dyfuzyjnego składnikiem potencjału membranowego<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> Równowaga Donnana (często też nazywana równowagą Gibbsa-Donnana) ustala się w układzie, w którym część składników roztworu jest blokowana na granicy faz, np. granicy roztwór-membrana. Blokowanie składników jonowych powoduje powstanie potencjału elektrycznego. W stanie równowagi termodynamicznej potencjały elektrochemiczne  $\mu_i$  danego składnika  $i$  w obydwu fazach są sobie równe:  $\mu_i^I = \mu_i^{II}$ . Ponieważ w wyniku blokowania jednego ze składników jonowych na granicy faz I i II jego stężenia w tych fazach będą różne, a co za tym idzie pojawi się niezerowy gradient potencjału chemicznego, aby warunek na równość potencjałów elektrochemicznych był spełniony musi pojawić się różnica potencjału elektrycznego  $\Delta\varphi = -\Delta\mu_i^{ch} / z_i F$ .

oparty jest na założeniu równowagi termodynamicznej<sup>3</sup> między brzegami membrany ( $x=0$ ,  $x=d$ ) a wnętrzami roztworów (indeks I i II), a więc równości potencjałów elektrochemicznych  $\mu_i$  danego składnika w tych obszarach, Rys. 1.

$$\begin{aligned}\mu_i^I &= \mu_i(0) \\ \mu_i^{II} &= \mu_i(d)\end{aligned}\quad (1)$$

Po wstawieniu do powyższych równań wyrażenia na potencjał elektrochemiczny (2) (dyfuzyjny), a następnie na potencjał chemiczny  $\mu_i^{ch}$  (3) otrzymuje się równania opisujące różnice potencjałów elektrycznych między roztworami i brzegami membrany (4).

$$\mu_i = \mu_i^{ch} + z_i F \varphi \quad (2)$$

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3)$$

$$\begin{aligned}RT \ln \left( \frac{a_i^I}{a_i(0)} \right) + z_i F (\varphi^I - \varphi(0)) &= 0 \\ RT \ln \left( \frac{a_i^{II}}{a_i(d)} \right) + z_i F (\varphi^{II} - \varphi(d)) &= 0\end{aligned}\quad (4)$$

gdzie  $\varphi$  oznacza potencjał elektryczny,  $z_i$  liczbę ładunkową  $i$ -tego składnika,  $F$  stałą Faradaya,  $R$  uniwersalną stałą gazową,  $T$  temperaturą w skali bezwzględnej,  $a_i$  jest aktywnością  $i$ -tego składnika.

Podobne zależności można wyprowadzić w oparciu o kinetykę przeniesienia ładunku Butlera-Volmera (przyjmując zerową wartość nadpotencjału) i warunek by wypadkowe

<sup>2</sup> Potencjały te można również traktować jako graniczne przypadki potencjału membranowego, zależnie od przepuszczalności membrany względem składników roztworów.

<sup>3</sup> W stanie równowagi termodynamicznej dany składnik posiada równy potencjał elektrochemiczny  $\mu_i^{ch}$  w obydwu sąsiadujących fazach, równanie (1). W szczególności stężenie tego składnika nie zmienia się w czasie ( $\partial c_i / \partial t = 0$ ), co z kolei, na mocy bilansu masy  $\partial c_i / \partial t = -\partial J_i / \partial x$  implikuje, że strumień nie jest funkcją położenia ( $\partial J_i / \partial x = 0 \Rightarrow J_i \neq f(x)$ ).

strumienie składników na brzegu w stanie równowagi były równe zero:  $J_i = 0$ <sup>4</sup> [2]. Ważnym założeniem, prawdziwym dla większości elektrod jonoselektywnych, jest brak w układzie nieodwracalnych reakcji, dla których należałoby wyeliminować jeden ze składników różnicy z równań na strumienie<sup>5</sup>, które po uwzględnieniu zależności stałych szybkości reakcji od różnicy potencjałów elektrycznych wg Butlera i Volmera mają postać:

$$\begin{aligned} J_i(0) &= \bar{k}_i^0 a_i' \exp\left[\frac{-\beta z_i F}{RT}(\varphi(0) - \varphi^l)\right] - \bar{k}_i^0 a_i(0) \exp\left[\frac{(1-\beta) z_i F}{RT}(\varphi(0) - \varphi^l)\right] \\ J_i(d) &= \bar{k}_i^0 a_i(d) \exp\left[\frac{(1-\beta) z_i F}{RT}(\varphi(d) - \varphi^l)\right] - \bar{k}_i^0 a_i'' \exp\left[\frac{-\beta z_i F}{RT}(\varphi(d) - \varphi^l)\right] \end{aligned} \quad (5)$$

gdzie  $k_i^0$  oznaczają stałe szybkości reakcji zerowej wartości różnicy potencjałów elektrycznych,  $\beta$  współczynnik symetrii<sup>6</sup> ( $0 \leq \beta \leq 1$ ).

Aby w układzie ustaliła się równowaga Donnana niezbędna jest selektywność membrany w stosunku do niektórych składników roztworów które rozdziela. W przypadku membran biologicznych opisana sytuacja odpowiada np. blokowaniu dużych anionów białek przy

<sup>4</sup> Wyprowadzenie równania na potencjał brzegowy w oparciu o kinetykę przeniesienia ładunku zostało przedstawione w Dodatku. Warunek na zerowy strumień wypadkowy dotyczy stanu równowagi chemicznej, a więc stanu, w którym szybkości zachodzącej reakcji odwracalnej są sobie równe.

<sup>5</sup> Reakcja nieodwracalna zachodzi tylko w jednym kierunku. Innymi słowy, produkty tej reakcji praktycznie nie reagują ze sobą dając substraty. Dla tego typu reakcji można przyjąć, że wartość stałej szybkości dla jednego z kierunków jej zachodzenia równa jest zero,  $\bar{k}_i^0 = 0$  lub  $\bar{k}_i^0 = 0$ , co z kolei zeruje jeden człon różnicy z równań (5).

<sup>6</sup> Współczynnik ten charakteryzuje symetrię bariery energetycznej dla danej reakcji elektrodowej i jest związany ze współczynnikami przeniesienia ładunku  $\alpha$  i ilością wymienianych ładunków (w szczególności elektronów)  $n$  poprzez relację:  $\alpha_{kat} = n\beta$  i  $\alpha_{an} = n(1-\beta)$  odpowiednio dla reakcji katodowej i anodowej. Np. dla odwracalnej

reakcji przeniesienia ładunku  $Ox^+ + ne^- \xrightleftharpoons[k_i]{\bar{k}_i} Red^-$ , przyjęcie przez współczynnik  $\beta$  wartości 1 świadczy o braku

wplywu różnicy potencjałów elektrycznych (nadpotencjału  $\eta$ ) na wartość prądu anodowego (związanego z reakcją utleniania) – nadpotencjał nie będzie miał wpływu na wartość stałej szybkości reakcji

$\bar{k}_i = \bar{k}_i^0 \exp[(1-\beta)z_i F(\eta)/RT]$ , co z kolei oznacza brak wpływu nadpotencjału na szybkość zachodzenia tej

reakcji. W oparciu o równania (5) można wyciągnąć analogiczne wnioski dla drugiej skrajnej wartości współczynnika symetrii,  $\beta = 0$ .



jednoczesnym przepuszczaniu kationów i małych anionów. Dla elektrod jonoselektywnych, w pewnym uproszczeniu, jej ekwiwalentem jest selektywny transport jonów.

Jak już wcześniej wspomniano, drugim ze składników potencjału membranowego jest potencjał dyfuzyjny. Wyznaczenie wyrażenia na ten potencjał wymaga przyjęcia, że gęstość prądu elektrycznego  $I$  wynosi zero, równanie (6), które to założenie jest bardzo dobrym przybliżeniem sytuacji jaka ma miejsce podczas pomiarów potencjometrycznych, a następnie podstawienia wyrażenia Nernsta-Plancka<sup>7</sup> na strumień do (6).

$$I = F \sum_i z_i J_i = 0; \quad (i = 1, \dots, r) \quad (6)$$

Po odpowiednich przekształceniach, z równania (6) można otrzymać wyrażenie na potencjał dyfuzyjny  $\varphi_D$  [2]:

$$\varphi_D = -\frac{RT}{F} \int_0^d \sum_i \frac{t_i}{z_i} \frac{\partial \ln a_i}{\partial x} dx \quad (7)$$

gdzie:  $t_i = z_i^2 F^2 B_i c_i \kappa^{-1}$  oznacza liczbę przenoszenia  $i$ -tego jonu,  $\kappa = \sum_i z_i^2 F^2 B_i c_i$  jest przewodnictwem właściwym,  $B_i$  ruchliwością  $i$ -tego składnika.

Trudność w analitycznym rozwiązaniu równania na potencjał dyfuzyjny (7) związana jest z faktem, iż aby wyliczyć wartość tego potencjału niezbędna jest znajomość rozkładu stężenia składników w fazie membrany.

Pierwsze rozwiązanie powyższego równania (7) dla jednej klasy mobilnych kationów oraz anionów, przy założeniu stanu stacjonarnego, warunku elektroobojętności, oraz współczynników dyfuzji niezależnych od stężenia, przedstawił w 1890 roku M. Planck<sup>8</sup>. Model ten rozpatrywał przypadek jonów o liczbie ładunkowej  $|z_i|=1$  będących składnikiem idealnego roztworu, co jest równoznaczne z przyjęciem współczynników aktywności składników  $f_i=1$ . Przyjęcie istnienia w układzie stanu stacjonarnego jest równoważne z założeniem, że strumienie wszystkich składników są stałe:

<sup>7</sup> Więcej informacji na temat równania Nernsta-Plancka zostanie przedstawione w dalszej części pracy.

<sup>8</sup> Szczegóły prezentowanych rozwiązań są przedstawione w Tabeli A w Dodatku do niniejszej pracy.

$$J_i(t, x) = J_i = const \quad (8)$$

Kolejnym modelem pozwalającym na wyznaczenie potencjału dyfuzyjnego dla jonów o liczbach ładunkowych  $|z_i| \geq 1$  jest model Hendersona (1907), którego najważniejszym założeniem było przyjęcie liniowego rozkładu koncentracji (aktywności) składników w warstwie dyfuzyjnej, równanie (9).

$$c_i(x) = \frac{c_i(d) - c_i(0)}{d} x + c_i(0) \quad (9)$$

W 1935 roku Teorell [2] przedstawił własne rozwiązanie równania na potencjał dyfuzyjny (7) dla selektywnej membrany zawierającej związane ładunki i rozdzielającej dwa roztwory elektrolitów 1:1. W stosunku do poprzednich rozwiązań, model ten uwzględniał selektywność membrany, co w przypadku warunków brzegowych typu Dirichleta zostało osiągnięte dzięki przyjęciu warunku lokalnej elektroobojętności, równanie (10).

$$\sum_i z_i c_i(x) = -z_{fixed} c_{fixed} = const(x) \quad (10)$$

gdzie:  $z_{fixed}$  jest liczbą ładunkową,  $c_{fixed}$  stężeniem związanych ładunków w membranie.

Bardziej ogólne w stosunku do rozwiązania podanego przez Teorella jest rozwiązanie równania na potencjał dyfuzyjny przedstawione przez Schlögl (1954) [2, 3] dla układu, w którym występują zarówno związane jony, jak i  $N$  klas mobilnych jonów. Również tutaj zastosowany został warunek elektroobojętności, równanie (10), oraz warunki brzegowe typu Dirichleta.

Bardzo ważnym dla opisu transportu jonów poprzez cienkie membrany (np. biologiczne) jest model podany przez Goldmana (1943) [2]. W przybliżeniu tym przyjęto, że potencjał zmienia się liniowo w obrębie membrany (równanie (11)), a więc natężenie pola elektrycznego jest stałe w tym obszarze oraz znane są stężenia na granicach membrana-elektrolit. Hodgkin i Katz w swojej pracy poświęconej potencjałowi komórek nerwowych (1949) rozszerzyli ten opis modyfikując warunki brzegowe – uzależniając stężenie jonów na brzegu obszaru od ich stężenia

w roztworach omywających membranę, równanie (12), jednocześnie wprowadzając do tego opisu współczynnik rozdziału  $k_i$ .

$$\varphi(x) = \frac{\varphi(d) - \varphi(0)}{d}x + \varphi(0) \quad (11)$$

$$\begin{aligned} c_i(0) &= c_{i,L}k_i \\ c_i(d) &= c_{i,R}k_i \end{aligned} \quad (12)$$

gdzie:  $k_i = \bar{k}_i / \bar{k}_i$ ,  $\bar{k}_i$  i  $\bar{k}_i$  są heterogenicznymi stałymi szybkości przenikania jonów, odpowiednio dla kierunku do i z membrany,  $c_{i,L}$ ,  $c_{i,R}$  oznaczają stężenia  $i$ -tego składnika w lewym i prawym roztworze.

Wyrażenia (12) można traktować jako wyrażenia na wypadkowe strumienie na brzegach, dla szczególnego przypadku, gdy strumienie jonów wpływających do membrany i wypływających z niej są sobie równe.

Proces transportu jonów przez membrany jonoselektywne bardzo dobrze opisuje układ równań Nernsta-Plancka-Poissona. W opisie tym, w przeciwieństwie do wspomnianych wcześniej modeli, potencjał nie jest dzielony na składnik brzegowy i dyfuzyjny. Równaniem wyrażającym zależność między strumieniem naładowanych cząstek, a ich stężeniem w obszarze i natężeniem pola elektrycznego jest równanie Nernsta-Plancka, równanie (13), będące rozwinięciem równania dyfuzji Ficka, lub bardziej ogólnie, jest to równanie Nernsta-Plancka dla przypadku, gdy siłami wymuszającymi przepływ materii w układzie są gradienty potencjału elektrycznego i potencjału chemicznego składników<sup>9</sup>.

$$J_i = -B_i [RT \text{ grad } c_i + z_i c_i F \text{ grad } \varphi]; \quad (i = 1, \dots, r) \quad (13)$$

Ponieważ cząstki dyfundujące poprzez membranę obdarzone są ładunkiem elektrycznym, niezbędne jest wprowadzenie prawa Gaussa (równania Poissona, w przypadku gdy natężenie pola elektrycznego zastąpione jest przez potencjał), które wiąże natężenie pola elektrycznego z jego źródłem, a więc z obecnością ładunków, równanie (14).

---

<sup>9</sup> Wyprowadzenie zostało przedstawione w Dodatku.

$$\operatorname{div}(E\varepsilon) = \rho \quad (14)$$

gdzie  $\rho = F \cdot \sum_i z_i c_i$  jest gęstością ładunku,  $B_i = D_i/RT$  ruchliwością jonu,  $E = -\operatorname{grad} \varphi$  natężeniem pola elektrycznego,  $\varepsilon$  to stała dielektryczna bezwzględna.

Układ ten musi być uzupełniony o prawo zachowania masy, wyrażające zależność między stężeniem i strumieniem danego składnika, równanie (15).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \operatorname{div} J_i = 0; \quad (i = 1, \dots, r) \quad (15)$$

Z matematycznego punktu widzenia układ równań NPP jest układem nieliniowych równań różniczkowych cząstkowych<sup>10</sup>. Analityczne rozwiązanie dla ewolucji czasowej takiego układu równań niesie ze sobą wiele trudności mimo stosowania często silnych uproszczeń, takich jak warunek elektroobojętności, brak związanych ładunków wewnątrz obszaru, czy niezależność stężeń składników w roztworach omywających membranę od czasu [4]. W literaturze można znaleźć wiele rozwiązań analitycznych układu równań NPP dla stanu stacjonarnego. G. Karreman i G. Eisenman [5] podają rozwiązania analityczne (zależności stężeń i potencjału od położenia oraz wartości potencjału całkowitego, jak również jego składników – potencjału brzegowego i dyfuzyjnego) dla układu składającego się z dwu roztworów rozgraniczonych warstwą wymiennicza jonowego zawierającego związane (nieruchome) ładunki (ang. *fixed charge*), których stężenie jest jednakowe w każdym jego punkcie. Autorzy ci przyjmują warunki bezprądowe dla dwu jednowartościowych kationów  $A^+$  i  $B^+$ , odpowiadające równowadze wymiany jonów  $A_{mem} + B_{sol}^+ \rightleftharpoons A_{sol}^+ + B_{mem}$  oraz warunek elektroobojętności w obszarze wymiennicza.

$$z_A J_A + z_B J_B = 0; \quad z_A = z_B \quad (16)$$

$$z_A c_A + z_B c_B + z_D c_D = 0; \quad z_A = z_B = -z_D \quad (17)$$

---

<sup>10</sup> W członie migracyjnym wyrażenia Nernsta-Plancka na strumień, równanie (13), występuje iloczyn zmiennych: stężenia i-tego składnika  $c_i(t, x)$  i natężenia pola elektrycznego  $E(t, x)$ , wprowadzający nieliniowość. Przy czym  $\operatorname{grad} \varphi = -E$ .

Co warte podkreślenia, w pracy tej pojawiają się równania analityczne opisujące zależności strumieni, potencjałów, a także wyrażające rozkłady stężeń składników nie tylko od stężeń jonów w roztworach lecz również od ich aktywności.

$$\varphi(x) = \frac{(B_B - B_A)J_B}{c_D B_A B_B F} x + \varphi(0) \quad (18)$$

Jak można zauważyć, powyższe równanie opisujące zmianę potencjału z położeniem jest funkcją liniową  $x$  dla warunków równowagowych ( $J_i \neq f(x)$ ;  $i = \{A, B\}$ ) oraz równomiernego rozmieszczenia nieruchomych anionów ( $c_D \neq f(x)$ ), a więc zależność ta jest podobna do założenia przyjętego *a priori* przez Goldmana [2] (równanie (11)). W kolejnych pracach F. Contiego i G. Eisenmana autorzy odchodzą od równomiernego rozmieszczenia nieruchomych [6] oraz mobilnych anionów [7, 8], a więc wprowadzają zależności standardowego potencjału chemicznego i ruchliwości wymienianych jonów, a także parametru  $p$  (zależnego od właściwości membrany<sup>11</sup>) od położenia. Ponadto rezygnują z warunków bezprądowych, co umożliwia wyznaczenie charakterystyki prądowo-napięciowej układu z wymiennicem jonowym oraz wyliczenie przewodnictwa dynamicznego i teoretycznego. Później modele te zostają rozszerzone dla układów, w których nie nastąpiła całkowita dysocjacja obojętnych elektrycznie kompleksów ruchomego anionu i wymienianego kationu [9, 10] oraz do stanów niestacjonarnych [11], dla których autorzy wyprowadzają równanie na potencjał membranowy w postaci niezależnej od czasu, argumentując iż wartość potencjału membranowego ustala się na długo zanim profile stężeń osiągną przebiegi odpowiadające stanowi stacjonarnemu.

Układ równań NPP charakteryzuje również sztywność<sup>12</sup> związana z występowaniem dwu skal czasowych, co można tłumaczyć różną szybkością zmian wartości stężeń składników (powolny proces dyfuzji) i natężenia pola elektrycznego (bardzo szybkie zmiany jego wartości).

---

<sup>11</sup> Parametr ten spełnia równanie  $a_i = pc_i^n$ , gdzie  $n$  zależy od właściwości nieruchomych anionów. Ponadto w pracy tej przyjęte jest, że własności anionów nie zmieniają się wraz z położeniem, a więc  $n = const$ .

<sup>12</sup> W literaturze problemy sztywne określane są jako zagadnienia, dla których „stabilność jest większym ograniczeniem niż dokładność” oraz nie działają metody jawne [D.J. Higham, L.N. Trefethen, *BIT*, vol. 33 (1993), pp. 285-303].

Rozwiązania analityczne układu Nernsta-Plancka-Poissona dla stanów niestacjonarnych w ogólnych przypadkach nie istnieją, dlatego w rozwiązywaniu tego zagadnienia pomocne okazują się metody numeryczne.

Pierwszą udaną próbę numerycznego rozwiązania układu równań NPP dla stanów niestacjonarnych podjęli w 1965 roku H. Cohen i J. W. Cooley [4]. Przyjęto warunki brzegowych typu Dirichleta dla stężeń poszczególnych składników (jony  $|z_i|=1$  dla  $i=1,\dots,10$ ), warunek elektroobojętności<sup>13</sup>, zarówno w obrębie obszaru, jak i dla roztworów, z którymi pozostawał w kontakcie oraz liniowego rozkładu koncentracji jonów dla  $t=0$  (podobnie jak to uczynił Henderson), co pozwoliło na wyznaczenie profili ich stężeń, natężenia pola elektrycznego dla membrany biologicznej pozbawionej „związanych ładunków”, której stan stacjonarny był zaburzany impulsem prądowym o przebiegu czasowym odwzorowującym funkcję schodkową<sup>14</sup>. Model ten niestety nie uwzględniał selektywności membrany (proste warunki brzegowe typu Dirichleta), natomiast wyraźnie uwidaczniał wpływ różnych ruchliwości jonów oraz znaku impulsu prądowego na profile ich koncentracji (powstawanie ładunku przestrzennego) i natężenia pola elektrycznego. Autorzy ci zastosowali także równanie na prąd przesunięcia<sup>15</sup>, równanie (19), oraz podali sposób zamiany równań na ich bezwymiarowe odpowiedniki. Sposób ten będzie wykorzystany również w tej pracy.

$$I(t) = F \sum_i z_i J_i(t, x) + \varepsilon \frac{\partial E(t, x)}{\partial t}; \quad (i = 1, \dots, r) \quad (19)$$

Ważnym krokiem naprzód w stosunku do modelu Cohena i Cooleya była praca T.R. Brumleve’a i R.P. Bucka (1978) [12]. Głównymi modyfikacjami wyżej wymienionego modelu, obok użycia innej metody numerycznej oraz siatki węzłów, były zastosowanie warunków brzegowych, wprowadzonych wcześniej przez H. Changa i G. Jaffégo [13] (równanie (20), nośniki ładunku mogą przenikać poprzez granicę elektrolit|elektroda i proces ten jest

---

<sup>13</sup> Gęstość ładunku zwykle posiada niezerową wartość, w obszarze tuż przy jonie, co wynika z teorii Debye’a – Hückela, lub w warstwie podwójnej (Gouy - Chapman)

<sup>14</sup> Inaczej: funkcję Heaviside’a, w ogólności mającą postać:  $f(x) = \begin{cases} a; & x \leq x_0 \\ b; & x > x_0 \end{cases}$ .

<sup>15</sup> Wyprowadzenie zostało przedstawione w Dodatku.

charakteryzowany poprzez stałe szybkości<sup>16</sup>), pozwalających na kontrolowanie selektywności membrany poprzez zmianę wartości heterogenicznych stałych szybkości dla poszczególnych jonów oraz warunków początkowych nazywanych „flat band” po raz pierwszy zastosowanych przez MacDonalda<sup>17</sup> [14, 15, 16, 17, 18]. Co warto podkreślić, w pracy tej zrezygnowano z warunku elektroobojętności dla czasów  $t > 0$ . Jednym z założeń było także pominięcie polaryzacji stężeniowej w obszarze tuż przy powierzchni membrany<sup>18</sup>, a więc przyjęcie, iż stężenia jonów w tym obszarze równe są ich stężeniu w głębi roztworu [19]. Efekt ten został uwzględniony w niniejszej pracy. Autorzy ci przedstawili również efektywną metodę symulacji widm impedancyjnych, która bezpośrednio łączyła parametry fizyczne układu z obserwowanymi widmami oraz, w przeciwieństwie do analitycznego rozwiązania możliwego do wyliczenia tylko dla warunków równowagowych, np. typu „flat band”, pozwalała na wyznaczanie spektrów impedancyjnych dla układów o niejednorodnym rozkładzie koncentracji składników, w obecności pola elektrycznego, ładunku przestrzennego i niezerowych strumieni jonów [20].

$$\begin{aligned} J_i(t, 0) &= k_{i,fl} c_{iL} - k_{i,bL} c_i(t, 0) \\ J_i(t, d) &= -k_{i,fr} c_{iR} + k_{i,bR} c_i(t, d); \quad (i = 1, \dots, r) \end{aligned} \quad (20)$$

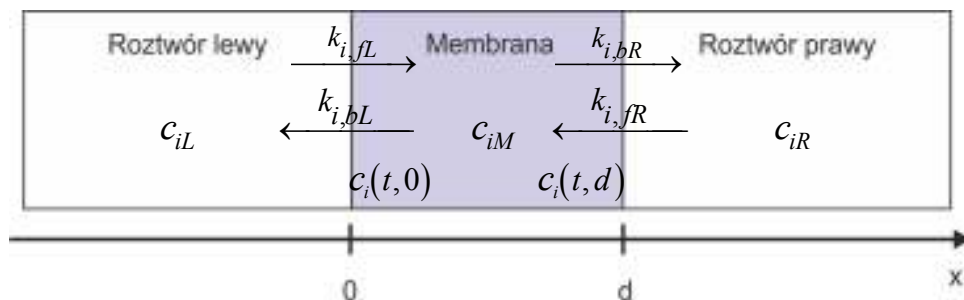
gdzie:  $c_{iL}$ ,  $c_{iR}$  - stężenia  $i$ -tego jonu w odpowiednio lewym i prawym roztworze otaczającym fazę membrany,  $c_i(t, 0)$ ,  $c_i(t, d)$  - stężenia  $i$ -tego jonu dla lewego i prawego brzegu obszaru membrany, Rys. 2.

---

<sup>16</sup> Warunki brzegowe zaproponowane przez Changa i Jaffègo dopuszczają sytuację, w której jony gromadzą się w obszarze tuż przy powierzchni elektrody, „oczekując” na przejście do innej fazy (lub „oczekując” na rozładowanie na powierzchni elektrody), a więc transport ładunku poprzez granicę faz odbywa się ze skończoną szybkością charakteryzowaną przez heterogeniczne stałe szybkości.

<sup>17</sup> Jednakowe wartości stężeń składników w każdym punkcie obszaru, brak ładunku przestrzennego oraz pola elektrycznego. Innymi słowy profile stężeń składników, natężenie pola elektrycznego tworzą proste, które można opisać równaniem  $y = const$ .

<sup>18</sup> Założenie to jest prawdziwe dla dwóch przypadków: 1) braku ładunku powierzchniowego i tym samym warstwy podwójnej 2) w przypadku niezerowego ładunku powierzchniowego dla wysokiej wartości stałej dielektrycznej roztworu, co odpowiada przypadkowi  $\varepsilon_{solution} \gg \varepsilon_{membrane}$  lub dużej wartości siły jonowej. W praktyce laboratoryjnej efekt tworzenia warstwy ogranicza się np. intensywnie mieszając badany roztwór.



Rys. 2. Schemat rozkładu rozpatrywanego w pracy Brumleve'a i Bucka.

Ciekawym sposobem rozwiązania układu równań NPP jest metoda sieci (ang. *network method*) autorstwa L. Peusnera i G.F. Oстера [21]. Jej użycie w symulacjach procesów dyfuzji i migracji zostało zaproponowane przez J. Horno i współpracowników [21, 22, 23, 24, 25]. W metodzie tej obszar dzielony jest na mniejsze podobszary, którym przypisane są obwody zastępcze, układ taki tworzy sieć, przy czym każda z jej gałęzi odpowiada jest innemu składnikowi. Wielkości charakteryzujące układ elektrochemiczny są zastępowane ich elektrycznymi odpowiednikami, a więc np. stężeniom i strumieniom jonów przypisane są odpowiednio potencjał oraz wywołany jego gradientem prąd, współczynnik dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalny do oporu elektrycznego.

W dwuczęściowej pracy [26, 27] C. Gabrielli i współpracownicy przedstawili dwa modele stacjonarne, termodynamiczny i kinetyczny, opisujące odpowiedzi membran jonoselektywnych zawierających jonofor oraz podali sposób wyliczania impedancji zespolonej (korzystając z modelu kinetycznego) dla takiej elektrody. Pierwszy z modeli przedstawiał podejście termodynamiczne oparte na założeniu stanu równowagi oraz istnieniu elektroobojętności w opisywanym układzie. Podejście to uwzględnia także reakcje kompleksowania jednowartościowego jonu głównego  $M^+$  przez jonofor oraz całkowitą dysocjację soli hydrofobowej. Autorzy ci przyjęli, że stężenie jonoforu jest stałe oraz równe sumie stężeń kompleksu i postaci wolnej. Ponieważ model uwzględnia reakcje, możliwe jest - poprzez wyrażenia na stałe reakcji oraz warunek elektroobojętności - wyliczenie stężeń poszczególnych składników w obszarze membrany dla czterech zakresów stężeń, z których jeden odpowiada zakresowi, w jakim otrzymywana jest odpowiedź nernstowska, a także określenie granic tego zakresu. Model kinetyczny, w przeciwieństwie do termodynamicznego, uwzględnia kinetykę reakcji przejścia jonów poprzez granicę faz membrana-roztwór oraz szybkość dyfuzji składników w obszarze membrany. Autorzy zastosowali w nim warunki brzegowe Changa-Jaffégo oraz



wyrażenia Butlera-Volmera dla stałych szybkości przejścia ładunku i reakcji kompleksowania. W przeciwieństwie do modelu NPP, model przedstawiony przez Gabrielli'ego i współpracowników rozdziela potencjał membranowy na dwie składowe – omowy spadek potencjału oraz potencjał dyfuzyjny, a ponieważ jest modelem stacjonarnym wyrażenie na prąd całkowity nie zawiera składowej związanej z prądem przesunięcia. Wzorując się na pracy Deslouisa [28] autorzy wprowadzają podział w części dotyczącej obliczeń impedancji zespolonej układu – wyróżnione zostają poszczególne jej składniki, a więc impedancja granicy elektrolit nr 2|membrana ( $x = d$ ), impedancja membrany oraz impedancja granicy elektrolit nr 1|membrana ( $x = 0$ ). W przeciwieństwie do sposobu przedstawionego przez Brumleve'a i Bucka [12] model ten wymaga wprowadzenia wartości związanych z elementami obwodów zastępczych, jak np. rezystancje elektrolitów  $R_{e_1}, R_{e_2}$ , przejścia ładunku (rezystancje granicy faz  $R_i$  w równaniach (22)) oraz membrany  $R_m$ , czy pojemności warstw podwójnych  $C_{d_1}, C_{d_2}$  i membrany  $C_m$ . Symbol  $j = \sqrt{-1}$  w poniższych równaniach jest jednostką urojoną.

$$Z_{tot} = R_{e_1} + R_{e_2} + \frac{1}{\frac{1}{Z_i(0)} + j\omega C_{d_1}} + \frac{1}{\frac{1}{Z_i(d)} + j\omega C_{d_2}} + \frac{1}{\frac{1}{Z_m} + j\omega C_m} \quad (21)$$

$$Z_i(x) = R_i(x) \left[ 1 + \frac{K_1(x)}{4D_Y} \frac{\tanh\left(\frac{d}{2} \sqrt{j\omega \frac{D_{ML}^{-1} + D_Y^{-1}}{2}}\right)}{\sqrt{j\omega \frac{D_{ML}^{-1} + D_Y^{-1}}{2}}} - K_2(x) \frac{\tanh\left(\frac{d}{2} \sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right)}{\sqrt{j\omega D_L}} \right]; \quad x = \{0, d\} \quad (22)$$

$$Z_m = R_m + R_m \frac{D_{ML} - D_Y}{2D_{ML}} \frac{\tanh\left[ d \left( \sqrt{j\omega \frac{(D_{ML}^{-1} + D_Y^{-1})^{-1}}{8}} \right) \right]}{d \left( \sqrt{j\omega \frac{(D_{ML}^{-1} + D_Y^{-1})^{-1}}{8}} \right)} \quad (23)$$

## 2.2. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) jest metodą pozwalającą na badanie m.in. kinetyki procesów elektrochemicznych, elektrodowych, czy właściwości warstwy podwójnej. W czasie wykonywania pomiarów impedancyjnych wszystkie parametry układu za wyjątkiem jednego pozostają stałe. Parametrem tym najczęściej jest częstotliwość sygnału sinusoidalnego (potencjałowego lub prądowego) zaburzającego układ, który to przed pomiarem osiągnął stan stacjonarny [29]. Dla takiego sposobu zaburzenia odpowiedzi układu liniowego jest również funkcja sinus o tej samej częstotliwości, przesunięta o pewien kąt fazowy  $\phi$  w stosunku do sygnału zaburzającego, równanie (24).

$$\begin{aligned}\Delta\varphi &= \Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_1 \sin(\omega t) = \Delta\varphi_0 + |\Delta\varphi| e^{j\omega t} \\ I &= I_0 + I_1 \sin(\omega t + \phi) = I_0 + |I| e^{j(\omega t + \phi)}\end{aligned}\quad (24)$$

gdzie:  $\Delta\varphi_0$  jest różnicą potencjałów np. równowagowego elektrody jonoselektywnej i elektrody odniesienia,  $I_0$  prądem wywołanym tą różnicą,  $|\Delta\varphi|$  i  $|I|$  oznaczają amplitudy sygnału i odpowiedzi,  $\omega$  jest częstością kątową ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  to częstotliwość sygnału i odpowiedzi).

Impedancję  $Z$  układu, będącą wielkością zespoloną, można wyrazić jako stosunek przyłożonej różnicy potencjałów  $\Delta\varphi$  i prądu elektrycznego  $I$  wywołanego tą różnicą, równanie (25).

$$Z = \frac{\Delta\varphi}{I} \quad (25)$$

Podstawiając równania (24) do (25) i przyjmując, że  $\Delta\varphi_0 = 0$  i  $I_0 = 0$ , otrzymuje się równanie (26), wyrażające impedancję zespoloną.

$$Z = \frac{|\Delta\varphi| e^{j\omega t}}{|I| e^{j(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{j\phi} \quad (26)$$

gdzie:  $|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ ,  $Z' = \text{Re}(Z)$  jest częścią rzeczywistą impedancji zespolonej,

$Z'' = \text{Im}(Z)$  jej częścią urojoną.

Ponieważ  $e^{j\phi} = \cos(\phi) + j \sin(\phi)$ , natomiast  $Z' = |Z| \cos(\phi)$  i  $Z'' = |Z| \sin(\phi)$ , równanie (26) można przepisać używając części rzeczywistej i urojonej impedancji zespolonej. W pomiarach EIS impedancja jest wyznaczana w funkcji częstotliwości ( $f = \omega/2\pi$ ), równanie (27).

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (27)$$

Za ojca pojęcia „impedancja” uważany jest Oliver Heaviside, który m.in. zaadaptował równania różniczkowe do opisu obwodów elektrycznych [30]. Przejście z domeny czasowej do częstotliwościowej pozwala na ominięcie tego skomplikowanego opisu i zastosowanie wielkości oraz równań będących analogami tych znanych z analizy układów prądu stałego, jak np. prawo Ohma zapisane przy użyciu wielkości zespolonych [31].

Impedancja jest cechą układu liniowego, czyli takiego, który pod wpływem zaburzenia sygnałem o częstotliwości  $f$  daje odpowiedź również o tej częstotliwości [32], co dla ogromnej części układów elektrochemicznych stanowi przybliżenie możliwe do spełnienia dla małej amplitudy sygnału zaburzającego. Innymi słowy, układ zaburzany jest sygnałem o tak małej amplitudzie, że równanie opisujące odpowiedź (zależność prąd-napięcie) zawiera tylko pochodną pierwszego rzędu [33, 34]. Dla dużych amplitud sygnału mogą pojawiać się prądy faradajowskie związane z zachodzeniem reakcji elektrochemicznych na powierzchni elektrody, dla których to zależność między gęstością prądu  $I$  a wymuszającą jego przepływ różnicą potencjałów  $\Delta\phi$  jest dana równaniem Tafela (28).

$$I = nFk \exp\left(\pm \frac{\alpha F \Delta\phi}{RT}\right) \quad (28)$$

Typowy układ pomiarowy w badaniu EIS składa się z elektrody pracującej, elektrody odniesienia i elektrody pomocniczej, zanurzonych we wspólny elektrolicie [31-35]. Impedancja takiego naczynka elektrochemicznego może być przedstawiona jako suma impedancji elektrod (pomocniczej  $Z_{count}$  i pracującej  $Z_{work}$ ) i elektrolitu ( $Z_{sol}$ ) [35], równanie (29).

$$Z = Z_{count} + Z_{sol} + Z_{work} \quad (29)$$

Oczywiście z punktu widzenia pomiarów EIS najbardziej interesująca jest impedancja elektrody pracującej, co wymaga minimalizowania pozostałych składników sumy [35]. Można to osiągnąć zwiększając powierzchnię przeciwelektrody, jednocześnie stosując jako materiał metal, będący dobrym przewodnikiem elektronowym oraz dodając elektrolit pomocniczy, podnoszący przewodnictwo elektrolitu, w którym zanurzone są elektrody [33].

Zależnie od układu i zachodzących w nim procesów elektrochemicznych, oprócz wyżej wymienionych składnikami impedancji elektrody naczynka elektrochemicznego mogą być [33, 35]:

- Impedancja warstwy podwójnej  $Z_C$ . Związana z istnieniem nadmiarowego ładunku elektrycznego (o gęstości  $\rho^M$ ) przy granicy faz roztwór-elektroda.

$$Z_C = -j(\omega C_d)^{-1}$$

$$C_d = \left( \frac{\partial \rho^M}{\partial \varphi_{inter}} \right)_{T,p,\mu} \quad (30)$$

gdzie:  $C_d$  jest pojemnością warstwy podwójnej,  $\varphi_{inter}$  oznacza potencjał powierzchniowy.

- Impedancja faradajowska,  $Z_F$ , która obejmuje rezystancję przeniesienia ładunku  $R_{ct}$  oraz związaną z transportem masy impedancję Warburga  $Z_W$ .

$$Z_F = R_{ct} + Z_W$$

$$R_{ct} = \left( \frac{\partial \eta}{\partial i_F} \right) \quad (31)$$

gdzie:  $\eta$  oznacza nadnapięcie (różnicę potencjałów: w danych warunkach i równowagowego),  $i_F$  gęstość prądu faradajowskiego – postać wyrażenia ją opisującego zależy od mechanizmu zachodzącej reakcji elektrodowej.

Dla przypadku dyfuzji planarnej impedancja Warburga:

$$Z_W = \sigma \omega^{-0.5} (1 - j) \quad (32)$$

gdzie:  $\sigma = (2D)^{-0.5} (\partial v / \partial c) (\partial i / \partial \varphi)^{-1}$  jest parametrem Warburga,  $v$  stanowi szybkość reakcji zachodzącej na granicy.

- Impedancja adsorpcyjna,  $Z_a$ , związana z adsorpcją składników roztworu na granicy roztwór-elektroda.

$$Z_a = R_a + \sigma_a \omega^{-0.5} - j(\sigma_a \omega^{-0.5} + c_a \omega^{-1}) \quad (33)$$

gdzie:  $R_a = (\partial \sigma^M / \partial \Gamma)^{-1} (\partial v_a / \partial \varphi)^{-1}$  jest rezystancją adsorpcji,  $\sigma_a = R_a (\partial v_a / \partial c) (2D)^{-0.5}$  wyraża parametr Warburga dla przypadku, gdy w układzie zachodzi adsorpcja,  $\Gamma$  oznacza nadmiar powierzchniowy.

Oprócz opisanego powyżej sposobu prowadzenia pomiaru EIS istnieje m.in. metoda, w której badany układ zaburzany jest stałym co do wartości w czasie sygnałem wymuszającym. Odpowiedź takiego układu jest wynikiem następujących po sobie procesów relaksacyjnych zachodzących w układzie. Jest ona również funkcją czasu, a ponieważ impedancja układu zależy od częstotliwości, odpowiedź układu musi zostać przeprowadzona do domeny częstotliwościowej przy pomocy transformacji Fouriera (lub Laplace'a z podstawieniem  $s = \beta + j\omega$  – transformacją Heaviside'a [36], przy czym najczęściej przyjmuje się, że  $\beta = 0$ ).

Wymienione powyżej sposoby zaburzania (z zastosowaniem sygnału prądowego) układu zostały wykorzystane w symulacjach EIS przedstawionych w niniejszej pracy.

### 3. Zagadnienie odwrotne. Algorytmy genetyczne – Hierarchiczna Strategia Genetyczna

Jednym z celów postawionych we wstępie niniejszej pracy było stworzenie metody bazującej na modelu NPP i algorytmach genetycznych pozwalającej na optymalizację parametrów elektrod jonoselektywnych, a przede wszystkim na diagnostykę tych czujników w oparciu o wyznaczone eksperymentalnie widma impedancyjne. Postawiony w ten sposób problem można traktować jako zagadnienie odwrotne, a więc zadanie polegające na znalezieniu zestawu wartości parametrów, dla których to rozwiązanie otrzymane z modelu możliwie najlepiej odwzorowuje dane referencyjne (np. doświadczalne, bądź wyznaczone w toku eksperymentu numerycznego).

Oczywistym jest zastosowanie metod optymalizacji w rozwiązywaniu tego typu zagadnień, a więc metod, które pozwalają na wybór najbardziej optymalnych rozwiązań z przestrzeni dostępnych rozwiązań. Zadanie optymalizacji będzie polegać na odnalezieniu takiego  $x^* \in D$ :

$$f(x^*) = \min_{x \in D} f(x) \quad (34)$$

gdzie:  $D \subseteq U$ ,  $U$  jest zbiorem wartości unormowanej przestrzeni poszukiwań, w której  $|\cdot|$  jest normą<sup>19</sup> [37].

Istnieje wiele metod numerycznych wyznaczania elementu optymalizowanego  $x^*$ , równanie (34). Do metod deterministycznych należą różne warianty algorytmów gradientowych. Przy wyznaczaniu optimum globalnego bardzo skuteczne okazują się jednak metody niedeterministyczne. W niniejszej pracy zastosowany został algorytm genetyczny – Hierarchiczna Strategia Genetyczna z kodowaniem zmiennoprzecinkowym (HGS(FP)).

Ponieważ algorytmy genetyczne są stosunkowo młodą gałęzią nauk informatycznych (pierwsze prace J.H. Hollanda uważanego za ojca algorytmów genetycznych i twórcę operacji

---

<sup>19</sup> Przestrzeń unormowana  $(U, |\cdot|)$  jest w sposób naturalny przestrzenią metryczną z odkrytością  $d$  daną wzorem:

$d(x, y) := |x - y|$ .

podobnych do krzyżowania, mutacji oraz selekcji pojawiły się w połowie lat 70' XX wieku [37, 38]), literatura poświęcona ich wykorzystaniu w analizie układów elektrochemicznych, a elektrod jonoselektywnych w szczególności, jest stosunkowo uboga i dotyczy w dużej mierze zastosowaniu tych metod w badaniu obwodów zastępczych konstruowanych dla widm impedancyjnych. Można tu wymienić przede wszystkim prace T.J. VanderNoota i I. Abrahamsa [39], M. Yanga i współpracowników [40], czy P. Watkinsa i G. Puxty'ego [41] poświęconą szacowaniu potencjału równowagowego ISE w oparciu o równania empiryczne.

W dwu pierwszych z wymienionych powyżej prac autorzy opisują użycie algorytmów genetycznych (głównie najprostszej formy – SGA – Simple Genetic Algorithm) w celu wstępnego oszacowania zestawów parametrów elementów tworzących obwody zastępcze, skonstruowanych w oparciu o widma imitacyjne [39] i impedancyjne [40]. Zestawy te odpowiadają punktom w przestrzeni rozwiązań znajdującym się możliwie najbliżej ekstremów funkcji celu i stanowią parametry wejściowe dla metod dopasowywania funkcji (np. najmniejszych kwadratów jak w [40]). W przeciwieństwie do niniejszej pracy autorzy korzystają z obwodów zastępczych, a więc nie ma bezpośredniego połączenia między wielkościami fizykochemicznymi a rejestrowanymi widmami impedancyjnymi.

Warto również wspomnieć o pracach poświęconych zastosowaniu algorytmów genetycznych w innych gałęziach elektrochemii, jak ogniwa paliwowe (optymalizacja przepływu reagentów, parametrów elektrody, warunków pracy ogniwa) [42], baterie litowo-jonowe i optymalizacja ich czasu życia [43], korozja elektrochemiczna żelaza [44], analiza danych pozyskanych z badań woltamperometrycznych (SDLSV) [45]. W ogromnej większości z wymienionych powyżej prac autorzy korzystają z równań empirycznych opisujących zależność optymalizowanego parametru od innych.

Zaletami stosowania algorytmów genetycznych w stosunku do innych metod, szczególnie deterministycznych, są [46]:

1. Zdolność do wyszukiwania najbardziej optymalnych rozwiązań funkcji celu posiadających wiele ekstremów. Metody deterministyczne z reguły kończą poszukiwanie w jednym z minimów (lub maksimów) lokalnych.
2. Pozwalają na znajdowanie wszystkich ekstremów funkcji celu – globalnego, jaki i lokalnych w danym przedziale poszukiwania.

3. Dzięki przypadkowemu rozkładowi osobników w przestrzeni rozwiązań możliwe jest przeszukiwanie szerokich przedziałów wartości optymalizowanych parametrów.
4. Podczas działania algorytmów genetycznych w wyniku krzyżowania tworzone są nowe osobniki, już istniejące poddawane są mutacji. Obydwie operacje pozwalają na przeszukiwanie coraz to nowych obszarów przestrzeni rozwiązań.
5. Algorytmy genetyczne nie analizują kształtu funkcji celu. Przykładowo metoda Simplex Nelder-Meada<sup>20</sup> działa najefektywniej, gdy funkcja celu odwzorowuje studnię o stromo opadających „ścianach”.
6. W przeciwieństwie do metod gradientowych, nie wymagane jest używanie pochodnych funkcji celu. Dzięki tej zalecie algorytmy genetyczne pozwalają na poszukiwanie ekstremów funkcji nieróżniczkowalnych a nawet nieciągłych.

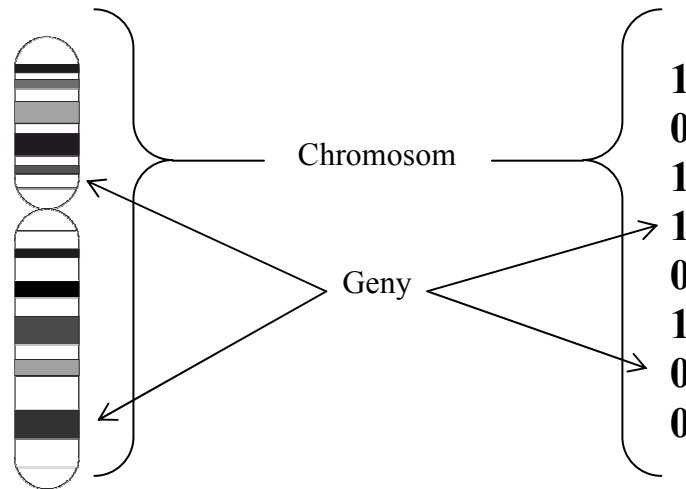
### ***3.1. Algorytmy genetyczne i metoda HGS***

Algorytm Hierarchiczna Strategia Genetyczna należy do grupy algorytmów genetycznych – metod optymalizacji bazujących na teorii ewolucji Darwina [47] i doborze naturalnym osobników. Zgodnie z tą teorią jedynie najlepiej przystosowane organizmy mają szansę przetrwać i dać kolejne pokolenia. Cechy żywych organizmów, ich fenotyp, determinują geny będące składnikami chromosomów, które w przypadku algorytmów genetycznych są reprezentowane przez ciągi liczbowe (np. ciągi zer i jedynek), przy czym pojedyncza liczba stanowi jeden gen, Rys. 3.

---

<sup>20</sup> Nie należy jej mylić z metodą Simplex w programowaniu liniowym.





Rys. 3. Analogia budowy chromosomów organizmów żywych i ich numerycznych odpowiedników.

Są to także metody probabilistyczne a więc oparte na pewnych prawdopodobieństwach, co szczególnie uwidacznia się w operacjach przeprowadzanych na osobnikach, np. operatory krzyżowania i mutacji, czy wreszcie sama selekcja. Ponadto, metody te należą do grupy metod niebezpośrednich, wymagających istnienia pewnego rodzaju arbitra, oceniającego każde rozwiązanie, którym jest funkcja celu [37, 47, 48], (35).

$$f : U \rightarrow R \quad (35)$$

gdzie  $U$  jest zbiorem argumentów.

Ponieważ metody optymalizacji bazują na wyborze (spośród dostępnych w przestrzeni rozwiązań) zestawów wartości parametrów, dla których funkcja celu przyjmuje wartość możliwie najniższą (lub najwyższą, w zależności od sformułowania zadania), mutacja i krzyżowanie osobników tworzących populację powoduje zmienianie się puli dostępnych zestawów wartości parametrów i tym samym przeszukiwanie nowych obszarów przestrzeni rozwiązań. Innymi słowy, algorytmy genetyczne pozwalają na kontrolowanie populacji oraz ocenę stopnia przystosowania danego osobnika.

W niniejszej pracy wykorzystany został algorytm Hierarchicznej Strategii Genetycznej z kodowaniem zmiennie-przecinkowym (FP z ang. *floating point*), HGS(FP), zaproponowany przez

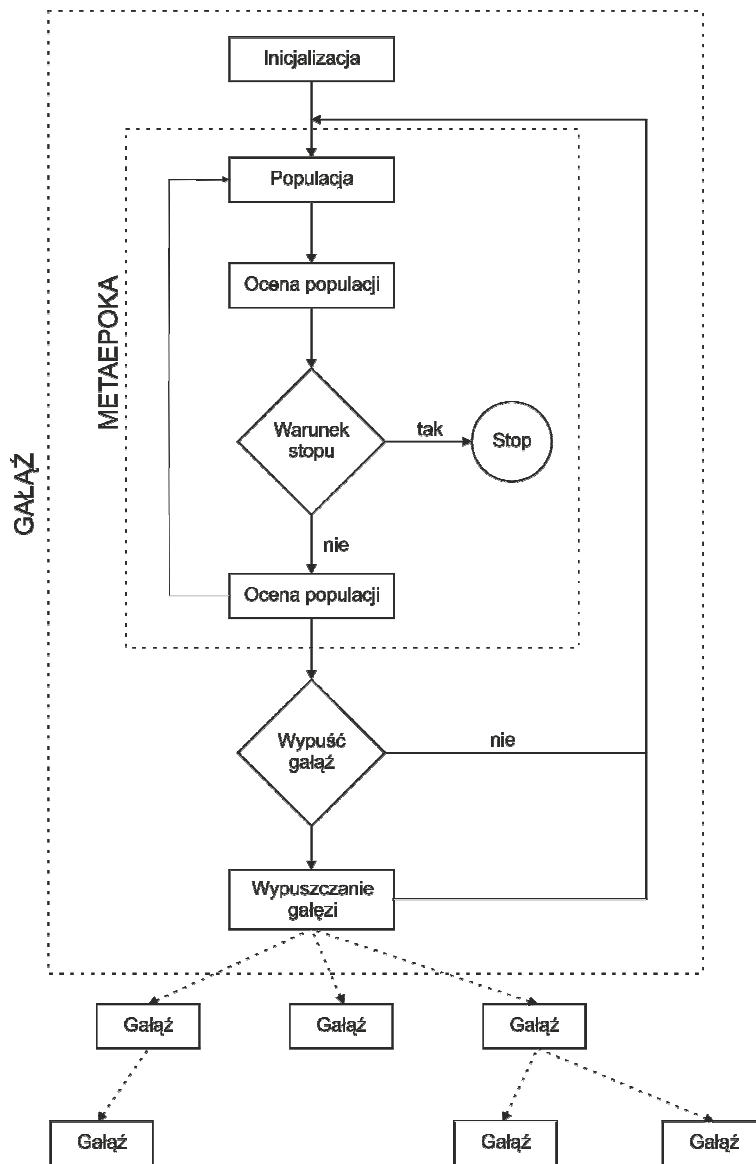
Roberta Schaefera oraz współpracowników [49, 50] i zaimplementowany przez B. Wierzbę, A. Semczuk, R. Schaefera [51].

Zmiana kodowania ze zwykle stosowanego binarnego na zmienno-przecinkowe pozwala na zwiększenie efektywności algorytmu genetycznego [52]. W przypadku tego drugiego, zbędne stają się operacje kodowania i dekodowania. Ponadto algorytmy genetyczne z kodowaniem binarnym obciążone są zjawiskiem klifów Hamminga<sup>21</sup> [50-52], powstającym na skutek niezgodności metryki przestrzeni ciągów binarnych z metryką  $\mathfrak{R}^N$ , a więc poprzez brak proporcjonalności między różnicami w odległościach pomiędzy fenotypami a ich genotypami, co z kolei może prowadzić do sytuacji, w których niewielka mutacja genotypu osobnika powoduje znaczne zmiany odpowiadającego mu fenotypu [51].

Strategia ta należy do grupy algorytmów wielopopulacyjnych, w których optymalne rozwiązania poszukiwane są przez wiele rozwijających się równoległe populacji [51]. HGS tworzy drzewiaste struktury o określonej liczbie poziomów, Rys. 4, przy czym dla poziomu o najniższym rzędzie, poszukiwania optymalnego rozwiązania są najbardziej chaotyczne i służą znalezieniu obszarów przestrzeni rozwiązań, w których mogą występować potencjalne minima funkcji błędu (na płaszczyźnie obserwacji) [50, 51]. Znalezienie ich jest równoznaczne z wybraniem najlepiej przystosowanych osobników, które dadzą kolejne pokolenia, a więc na ich bazie powstaną następne gałęzie. Jak pokazano na Rys. 4, gałęzie zawierają metaepokę, w czasie której zachodzi ocena stopnia przystosowania osobników danej populacji. W przypadku niniejszej pracy ocena była dokonywana w oparciu o dane referencyjne oraz te obliczane przy użyciu modelu NPP (np. wartości części rzeczywistej i urojonej impedancji zespolonej).

---

<sup>21</sup> Pojęcie klifów Hamminga można wyjaśnić następująco: mutacja osobnika określonego genotypem przy pomocy kodowania binarnego np. 1000 w osobnik opisany genotypem 0111 wymaga jednoczesnego mutowania czterech genów, a więc odległość Hamminga dla tego przypadku będzie wynosić 4. Obydwu przedstawionym powyżej genotypom odpowiadają fenotypy: 1000  $\rightarrow$  8 i 0111  $\rightarrow$  7, a więc odległość pomiędzy fenotypami wynosi 1. Przeciwnieństwem tej sytuacji jest przypadek mutacji osobnika określonego genotypem 0000 w osobnik o genotypie 1000. Operacja ta wymaga mutowania tylko jednego genu (odległość Hamminga wynosi 1), lecz genotypom tym odpowiadają fenotypy o odległości większej (dla tej pary wynosi 8) niż odległość Hamminga, 0000  $\rightarrow$  0 i 1000  $\rightarrow$  8. Jak można zauważyć, niewielka zmiana fenotypu wymaga w niektórych przypadkach jednoczesnego mutowania dużej ilości genów osobnika lub mutacja zaledwie kilku genów daje sporą zmianę w fenotypie osobnika.



**Rys. 4.** Schemat blokowy algorytmu HGS. (Na podstawie [51]).

Każda metaepoka jest poprzedzona inicjalizacją, która w przypadku gałęzi rzędu  $j = 1$  jest równoznaczna losowaniu (zgodnie z rozkładem normalnym) zestawów liczb tworzących dany chromosom. Dla  $j > 1$  zastosowana metoda wykorzystuje selekcję osobników opartą na kole ruletki, gdzie prawdopodobieństwo  $P(x)$  wybrania danego osobnika należącego do populacji  $X_j$  wyraża się równaniem (36) i jest zależne od stopnia dopasowania,  $fitness(x)$ , danego osobnika  $x$  [51].

$$\forall x \in X_j \quad P(x) = \frac{fitness(x)}{\sum_{y \in X} fitness(y)} \quad (36)$$

Innymi słowy, im lepiej przystosowany osobnik, tym większe jest prawdopodobieństwo, że zostanie wylosowany.

W obrębie metaepoki osobniki poddawane są działaniu operatorów genetycznych mutacji oraz krzyżowania. Mutacja jest operacją zmieniającą współrzędne danego osobnika w przestrzeni rozwiązań, a więc efektem jej działania jest jedynie przesunięcie już istniejącego osobnika w tej przestrzeni bez utworzenia nowego. W przypadku niniejszego algorytmu dana jest wzorem (37).

$$Y_i = X_i + (\mathcal{N}(0, \sigma_M))_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (37)$$

gdzie:  $Y_i$ ,  $X_i$  oznaczają  $i$ -te współrzędne osobnika odpowiednio przed i po mutacji,  $(\mathcal{N}(0, \sigma_M))_i$  jest wartością zmiennej losowej rozkładu normalnego jednowymiarowego o wartości 0 i wariacji  $\sigma_M$  [51].

Wynikiem operacji krzyżowania jest utworzenie nowego, dodatkowego osobnika. Dla zastosowanej metody operator ten można zapisać:

$$Y_i = X_i^1 + \mathcal{N}(mean, \sigma_C)(X_i^2 - X_i^1), \quad i = 1, \dots, N \quad (38)$$

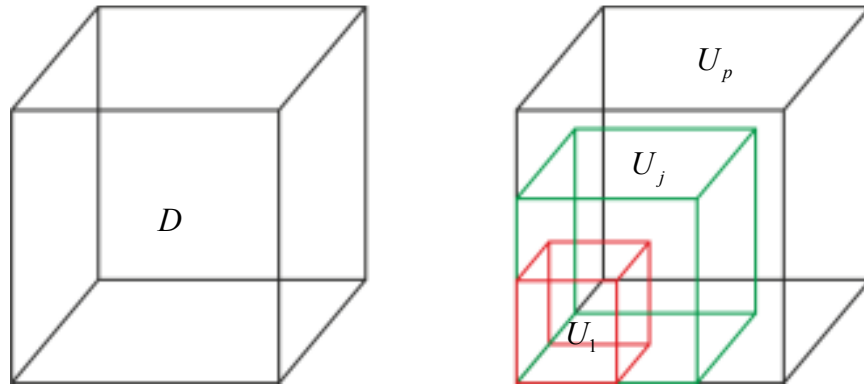
gdzie:  $X_i^1$  oraz  $X_i^2$  są  $i$ -tymi współrzędnymi rodziców,  $Y_i$   $i$ -tą współrzędną dziecka,  $\mathcal{N}(mean, \sigma_C)$  jest wartością zmiennej losowej rozkładu normalnego o wartości średniej  $mean$  i wariacji  $\sigma_C$  [51].

Po każdej epoce następuje operacja *sproutingu* (wypuszczania nowych gałęzi), a więc tworzona jest nowa populacja (gałąź), powstająca na bazie populacji przejściowej składającej się z wylosowanych przy użyciu metody ruletki rodziców. Aby populacja ta została utworzona uruchamiany jest proces krzyżowania, równanie (38), na losowo wybranej (z jednostajnym prawdopodobieństwem) parze rodziców z populacji przejściowej, a powstałe dziecko, początkowo opisane równaniem (39), poddawane jest operacji mutacji, równanie (37), z pewnym założonym prawdopodobieństwem [51].

$$X_i = \mathcal{N}\left(\left(\text{scale}_{k,j+1}(\tilde{X})\right)_i, \sigma_{k+1}\right); \quad i = 1, \dots, N \quad (39)$$

gdzie:  $\tilde{X}$  jest najlepiej przystosowanym osobnikiem populacji  $X$  na poziomie o współczynniku skalowania  $\eta_j$ . Funkcja  $\text{scale}_{k,j}$  zostanie omówiona w dalszej części niniejszego rozdziału.

Jak już wspomniano, poszukiwania rozwiązań na najniższym poziomie są najbardziej chaotyczne i najmniej dokładne, co zostało uzyskane dzięki skalowaniu dziedzin, Rys. 5, [50, 51]. Dziedzinę  $D$  funkcji optymalizowanej można przedstawić dla  $N$  wymiarów jako  $[a, b]^N \subset \mathfrak{R}^N$ , gdzie:  $a < b$ ,  $a, b \in \mathfrak{R}$ .



Rys. 5. Dziedziny w strategii HGS(FP).

Jak można zauważyć kolejne dziedziny  $U_1, \dots, U_j, \dots, U_p$  stanowią pewien fragment dziedziny funkcji wejściowej, a więc można je zapisać:

$$\left[ a, \frac{b}{\eta_1} \right]^N, \dots, \left[ a, \frac{b}{\eta_j} \right]^N, \dots, \left[ a, \frac{b}{\eta_p} \right]^N \quad (40)$$

gdzie: współczynniki skalowania  $\eta$  tworzą ciąg:  $+\infty > \eta_1 \geq \eta_2 \geq \dots \geq \eta_p = 1$ , przy czym  $U_p = D$  [51].

Funkcja skalująca (kodująca)  $\text{code}_j : U_j \rightarrow [a, b]^N$ ;  $j = 1, \dots, p$  może być opisana:

$$\left(\text{code}_j(X)\right)_i = x_i \eta_j + a; \quad i = 1, \dots, N \quad (41)$$

Funkcja dekodująca,  $code_j^{-1} : [a, b]^N \rightarrow U_j$ ;  $j = 1, \dots, p$  umożliwiającą przejście z fenotypów w genotypy danego poziomu dana jest równaniem (42):

$$(code_j^{-1}(x))_i = \frac{x_i - a}{\eta_j}; \quad i = 1, \dots, N \quad (42)$$

Przejście z jednej dziedziny kodowania do innej, równanie (43), jest możliwe dzięki funkcji  $scale_{k,j} : U_k \rightarrow U_j$ ;  $k, j = 1, \dots, p$  [51].

$$(scale_{k,j}(X))_i = X_i \frac{\eta_k}{\eta_j}; \quad i = 1, \dots, N \quad (43)$$

Po przejściu na wyższy poziom poszukiwania optymalnych rozwiązań stają się mniej chaotyczne. Oczywiście możliwy jest przypadek, w którym dana gałąź zostanie wyprowadzona w obszarze działania już innej populacji (gałęzi). Algorytm HGS(FP) jest wyposażony w mechanizm obcinania gałęzi przeciwdziałający występowaniu wyżej opisanej sytuacji, w którym wykorzystano wartości średnie genotypów osobników tworzących daną populację [50]. Operator ten działa na populacje ewoluujące w następujących po sobie procesach rzędu  $j$  i  $j+1$ . Proces *sproutingu* nie zostanie aktywowany jeżeli istnieje populacja rzędu  $j+1$  działająca w bliskości do obszaru, w którym ma działać nowa populacja, a więc musi zostać spełniony warunek:

$$d(\bar{y}, scale_{j,j+1}(y)) < c_{j+1} \quad (44)$$

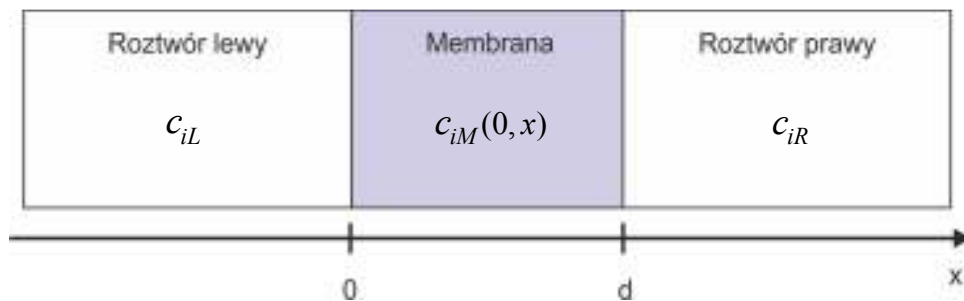
gdzie:  $\bar{y}$  średnią wartością genotypów w populacji poziomu  $j+1$ ,  $c_{j+1}$  jest stałą porównania gałęzi dla gałęzi poziomu  $j+1$ ,  $d$  oznacza wartość metryki euklidesowej [50]:

$$d(x, y) = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + \dots + (x_N - y_N)^2} \quad (45)$$

#### 4. Układ równań Nernsta-Plancka-Poissona. Metoda różnic skończonych dla układu równań NPP

W niniejszej pracy zastosowano metodę symulacji odpowiedzi elektrod jonoselektywnych oraz widm impedancyjnych przedstawioną przez Brumleve'a i Bucka [12]. Jednakże w stosunku do tej pracy zastosowane zostało inne środowisko (oprogramowanie MATLAB<sup>®</sup> firmy Mathworks), inna metoda rozwiązywania tego układu równań (metoda linii) oraz całkowania – Rosenbrocka (solver ode23s w środowisku Matlab) w miejsce metody Newtona-Raphsona. Ponadto dodany zostały inny sposób symulacji widm impedancyjnych – przy użyciu sygnału prądowego o przebiegu sinusoidalnym w czasie (patrz rozdział 2.2. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna).

Rozpatrywany układ jest złożony z membrany otoczonej przez dwa roztwory. Przyjęto, że lewy roztwór jonu jest roztworem badanym, prawy zaś roztworem wewnętrznym elektrody jonoselektywnej. W najprostszym przypadku, gdy nie są uwzględnione warstwy dyfuzyjne w roztworach zewnętrznych, a sama membrana składa się wyłącznie z jednej warstwy, omawiany układ można przedstawić jak na Rys. 6, gdzie  $c_{iL}$ ,  $c_{iM}(0, x)$ ,  $c_{iR}$  są początkowymi stężeniami  $i$ -tego jonu w poszczególnych fazach.



Rys. 6. Schemat układu oraz oznaczenia stężeń w rozpatrywanym układzie.

Przyjęte zostało, że polimerowa membrana o danej grubości  $d$  spełnia następujące założenia, pozwalające na sprowadzenie układu do jednego wymiaru:

1. Jest homogeniczna, brak porów.

2. Powierzchnie membrany, które pozostają w kontakcie z roztworami są idealnie płaskie.
3. Posiada stałą, niezależną od położenia wartość przenikalności dielektrycznej  $\varepsilon$ .
4. Współczynniki dyfuzji  $D_i$  poszczególnych składników również nie są funkcjami położenia ani stężenia.

Z uwagi na powyższe założenia, w dalszej części pracy równania opisujące model będą przedstawiane jako funkcje czasu  $t$  oraz tylko jednej współrzędnej przestrzennej  $x$ .

#### 4.1. Wyrażenie na strumień składników

Strumień jonów  $J_i$  w układzie, w którym występują gradienty stężeń składników oraz obecne jest pole elektryczne opisuje równanie Nersta-Plancka. W niniejszej pracy został pominięty wpływ konwekcji.

$$J_i(t, x) = -D_i \left[ \frac{\partial c_i(t, x)}{\partial x} + z_i c_i(t, x) \frac{F}{RT} E(t, x) \right]; \quad (i = 1, \dots, r) \quad (46)$$

gdzie  $E$  jest natężeniem pola elektrycznego,  $z_i$  oznacza liczbę ładunkową jonu,  $c_i(x, t)$  - stężenie  $i$ -tego składnika,  $F, R, T$  mają zwykłe znaczenia (stała Faradaya  $F = 96500 [C \cdot mol^{-1}]$ , stała gazowa  $R = 8.314 [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$ , temperatura skali bezwzględnej).

#### 4.2. Prawo zachowania masy

Równaniem łączącym zmiany stężenia w czasie ze strumieniami składników jest równanie zachowania masy.

$$\frac{\partial c_i(t, x)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i(t, x)}{\partial x} + \Psi \quad (47)$$

gdzie  $\Psi$  oznacza człon reakcyjny. Dla ogromnej większości symulacji przedstawionej w niniejszej pracy reakcje nie są uwzględnione, więc człon ten  $\Psi = 0$ .



### 4.3. Prawo Gaussa

Zależność między natężeniem pola elektrycznego a stężeniami jonów wyraża równanie Gaussa, równanie (48), tu zapisane przy założeniu  $\varepsilon = const$ .

$$\frac{\partial E(t, x)}{\partial x} = -\frac{\rho(t, x)}{\varepsilon} \quad (48)$$

gdzie  $\rho(t, x) = F \sum_i z_i c_i(t, x)$  jest gęstością ładunku.

Wzorując się na pracy Brumleve'a i Bucka [12], równanie Gaussa zostało zastąpione równaniem na prąd całkowity, równanie (49). Pierwszy człon tego równania opisuje prąd jonowy (przewodnictwa) przepływający przez układ. Składnik  $\varepsilon \partial E(t, x) / \partial t$  wyraża prąd przesunięcia.

$$I_{tot}(t) = F \sum_i z_i J_i(t, x) + \varepsilon \frac{\partial E(t, x)}{\partial t}; \quad (i = 1, \dots, r) \quad (49)$$

gdzie  $I_{tot}$  jest całkowitą gęstością prądu.

Ponadto równanie to wyraża fakt, iż w układzie występują trzy siły powodujące przepływ ładunku: dyfuzja i migracja naładowanych cząstek, które to procesy są opisane poprzez równanie Nernsta-Plancka (46) oraz indukcja prądu wywołana zmianami natężenia pola elektrycznego w danym punkcie.

Zamiana ta pozwoliła na zastosowanie metody linii w celu przekształcenia układu równań różniczkowych cząstkowych w układ równań różniczkowych zwyczajnych, a w konsekwencji na użycie metody całkowania Rosenbrocka. Ponadto, dzięki temu równaniu można uniknąć stosowania skomplikowanych metod rozwiązywania układów równań różniczkowo-algebraicznych. Obecność  $I_{tot}$  umożliwia także zastosowanie w symulacjach EIS wymuszenia prądowego będącego określoną funkcją czasu.

Całkowity potencjał membranowy  $V$  może być obliczony poprzez całkowanie natężenia pola elektrycznego po całej długości obszaru, równanie (50).

$$V(t) = -\int_0^d E(t, x) dx \quad (50)$$

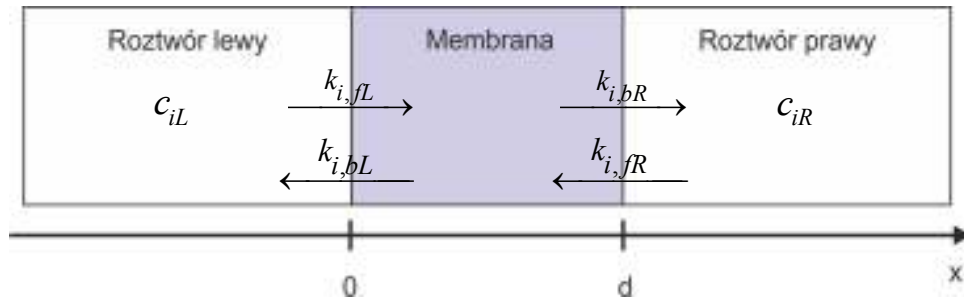
Ogromną zaletą układu równań NPP, wyrażoną równaniem (50), jest fakt, iż potencjał membranowy nie jest rozbijany na potencjał brzegowy, czy dyfuzyjny, lecz obliczany jako całość [53].

#### 4.4. Warunki brzegowe

W niniejszym modelu zastosowane zostały warunki brzegowe podane przez Changa i Jaffégo [13], wyrażające strumienie na brzegach obszarów, równania (51).

$$\begin{aligned} J_i(t,0) &= k_{i,fl}c_{iL} - k_{i,bL}c_i(t,0) \\ J_i(t,d) &= -k_{i,fr}c_{iR} + k_{i,bR}c_i(t,d); \quad (i=1,\dots,r) \end{aligned} \quad (51)$$

gdzie: stałe  $k_i$  są heterogenicznymi stałymi szybkości przejścia, dla najprostszego przypadku układu jednowarstwowego (również bez uwzględnienia warstw dyfuzyjnych) stałe te określone są jak pokazano na Rys. 7.  $c_i(t,0)$ ,  $c_i(t,d)$  są stężeniami  $i$ -tych składników na odpowiednich brzegach obszaru.



Rys. 7. Konwencja oznaczania heterogenicznych stałych szybkości  $k_i$ .

Analogiczne warunki brzegowe oraz sposób oznaczania heterogenicznych stałych szybkości zastosowane zostały w przypadku symulacji układów wielowarstwowych.

#### 4.5. Warunki początkowe

Dla niniejszego zagadnienia jako warunki początkowe muszą zostać określone rozkłady stężeń składników w poszczególnych warstwach oraz roztworach, a także liczby ładunkowe  $z_i$

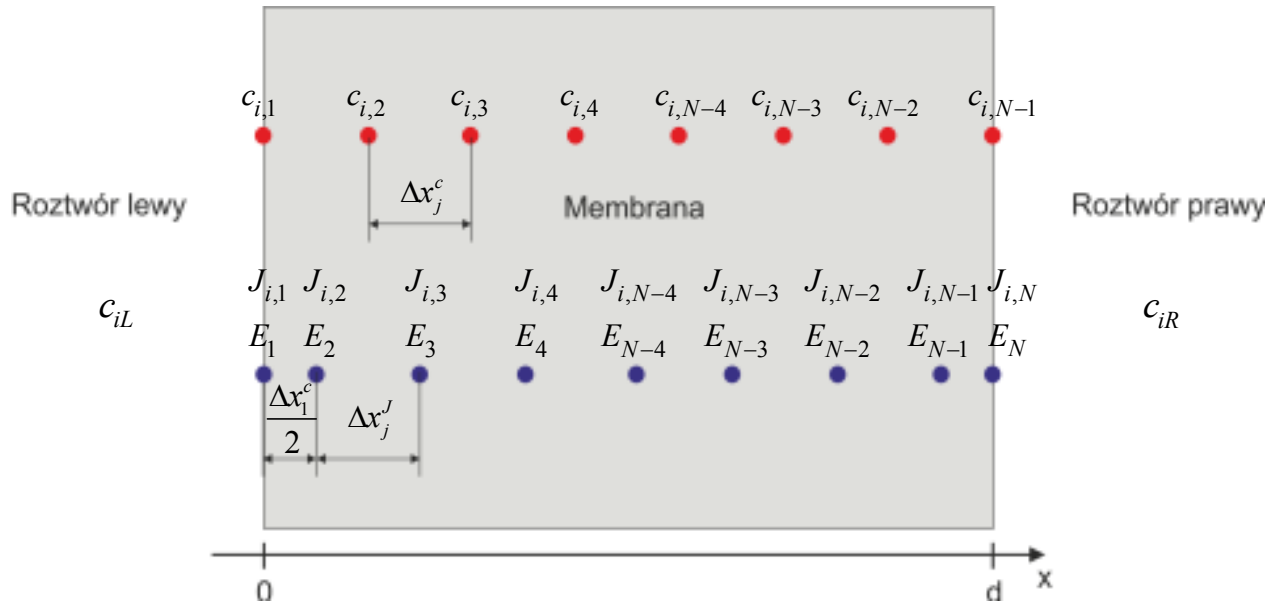
tych składników. We wszystkich symulacjach przyjęte zostało, że dla czasu  $t=0$  spełniony jest warunek elektroobojętności, a więc gęstość ładunku  $\rho$  w każdym punkcie układu  $\rho(0, x) = F \sum_i z_i c_i(0, x) = 0$ . Ponadto natężenie pola elektrycznego dla  $t=0$  wynosić będzie  $E(0, x) = 0$ . Dokładne wartości stężeń poszczególnych składników dla konkretnych rozważanych przypadków będą podawane w tabelach w dalszej części tekstu.

#### 4.6. Dyskretyzacja. Niewiadome. Metoda rozwiązania

Reasumując, zadaniem jest rozwiązanie układu równań złożonego z równania Nernsta-Plancka, równania na prąd przesunięcia  $\partial E / \partial t$ , zastępującego równanie Poissona, warunków brzegowych Changa-Jaffégo [12, 13] i określonych warunków początkowych, układ równań (52). Jest to więc zagadnienie początkowo-brzegowe.

$$\left\{ \begin{array}{l} J_i(t, 0) = k_{i,FL} c_{iL} - k_{i,BL} c_i(t, 0); \quad (i = 1, \dots, r) \\ J_i(t, x) = -D_i \left[ \frac{\partial c_i(t, x)}{\partial x} + z_i c_i(t, x) \frac{F}{RT} E(t, x) \right]; \quad (i = 1, \dots, r; \quad x \in (0, d)) \\ J_i(t, d) = -k_{i,FR} c_{iR} + k_{i,BR} c_i(t, d); \quad (i = 1, \dots, r) \\ \frac{\partial c_i(t, x)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i(t, x)}{\partial x}; \quad (i = 1, \dots, r; \quad x \in [0, d]) \\ \frac{\partial E(t, x)}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left( I_{tot}(t) - F \sum_i z_i J_i(t, x) \right); \quad (i = 1, \dots, r; \quad x \in [0, d]) \\ c_i(0, x) = c_{iM}^0; \quad (i = 1, \dots, r; \quad x \in [0, d]) \\ E(0, x) = 0; \quad (i = 1, \dots, r; \quad x \in [0, d]) \end{array} \right. \quad (52)$$

Jak wcześniej wspomniano, układ równań różniczkowych cząstkowych dzięki zastosowaniu metody linii zostaje przekształcony w układ równań różniczkowych zwyczajnych, wyłącznie pochodne przestrzenne ( $\partial/\partial x$ ) zostały aproksymowane ilorazami różnicowymi. Obszary poszczególnych warstw dyskretyzowano i pokryto siatkami węzłów, Rys. 8.



**Rys. 8.** Zastosowano dwie wzajemnie przenikające się siatki węzłów. W węzłach zaznaczonych kolorem czerwonym obliczane są wartości stężeń składników ( $N-1$  węzłów), niebieskim oznaczono węzły, w których wyliczane są wartości natężenia pola elektrycznego i strumienie składników ( $N$  węzłów).

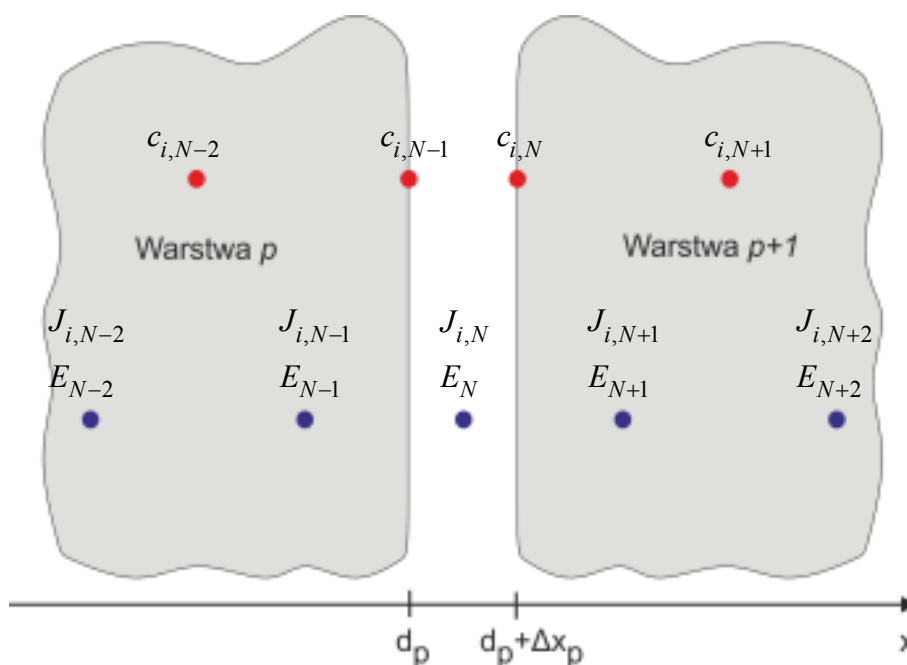
Dyskretyzacja układu równań (52) prowadzi do układu o postaci:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c_{i,j}(t)}{\partial t} = -\frac{J_{i,j+1}(t) - J_{i,j}(t)}{\Delta x_j^J}; \quad (i=1, \dots, r; \quad j=1, \dots, N-1) \\ \frac{\partial E_j(t)}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} I_{tot}(t) - \frac{1}{\varepsilon} \sum_i z_i J_{i,j}(t); \quad (i=1, \dots, r; \quad j=1, \dots, N) \\ J_{i,1}(t) = k_{i,fl} c_{iL} - k_{i,bl} c_{i,1}(t); \quad (i=1, \dots, r) \\ J_{i,j}(t) = -D_i \left[ \frac{c_{i,j}(t) - c_{i,j-1}(t)}{\Delta x_j^c} - z_i \frac{c_{i,j}(t) + c_{i,j-1}(t)}{2} \frac{F}{RT} E_j(t) \right]; \quad (j=2, \dots, N-1) \\ J_{i,N}(t) = -k_{i,fr} c_{iR} + k_{i,br} c_{i,N-1}(t); \quad (i=1, \dots, r) \end{array} \right. \quad (53)$$

Po podstawieniu wyrażen na strumienie do równań zachowania masy oraz na prąd całkowity, jedynymi niewiadomymi w tym zagadnieniu stają się wartości stężeń składników i natężenia pola elektrycznego w poszczególnych węzłach.

W przypadku symulacji układów o więcej niż jednej warstwie (o  $L$  warstwach), pomiędzy brzegami warstw został wprowadzony dodatkowy punkt, Rys. 9, w którym określony jest strumień przepływający przez tę granicę. Także w tym zagadnieniu zastosowane zostały warunki brzegowe Changa-Jaffégo [13], równanie (54).

$$J_i(t, d_p + 0.5 \times \Delta x_p) = k_{i,fl/2} c_i(t, d_p) - k_{i,bl/2} c_i(t, d_p + \Delta x_p); \quad (i = 1, \dots, r; \quad p = 1, \dots, L) \quad (54)$$



**Rys. 9.** Sposób dyskretyzacji przestrzeni dla układów wielowarstwowych.

Inne sposoby symulacji układów wielowarstwowych można znaleźć w pracach [54] oraz [55].

Do rozwiązania układu równań (53) wraz z określonymi warunkami początkowymi wykorzystana została, dedykowana dla układów sztywnych, metoda Rosenbrocka zaimplementowana w solverze *ode23s* środowiska MATLAB<sup>®</sup>.

#### 4.7. Równania dla symulacji EIS. Sygnał zaburzający w symulacjach EIS

Jak zostało pokazane w Rozdziale 2.2. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, w tradycyjnej analizie impedancja zespolona jest dzielona na szereg składników dających wkład do

jej wartości, a których to liczba zależy od ilości procesów zachodzących w danym układzie. Symulacje prowadzone w oparciu o układ równań NPP pozwalają na pominięcie tego podziału – impedancja, podobnie jak potencjał membranowy (równanie (50)), wyliczana jest jako całość.

Zastosowane zostały trzy sposoby symulacji widm impedancyjnych, różniące się funkcją opisującą sygnał wymuszający. Pierwszy ze sposobów wzorowany jest na metodzie podanej przez Brumleve'a i Bucka [12] i polega na zaburzeniu układu, który wcześniej osiągnął stan stacjonarny przy pomocy prądu, którego przebieg czasowy opisany jest funkcją Heaviside'a, równanie (55):

$$I_{tot}(t) = \begin{cases} 0 & \text{dla } 0 \leq t \leq t_0 \\ I_0 & \text{dla } t > t_0 \end{cases} \quad (55)$$

Odpowiedź potencjałowa układu, będąca nieznaną funkcją czasu, musi zostać poddana działaniu transformacji Fouriera wg poniższych równań:

$$\begin{aligned} V'(\omega) &= \sum_k \Delta V'_k, \\ V''(\omega) &= \sum_k \Delta V''_k + V_\infty / \omega, \end{aligned} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \Delta V'_k &= (V(t_{k+1}) - V(t_k))(\cos \omega t_{k+1} - \cos \omega t_k) / \omega^2(t_{k+1} - t_k) + \\ &+ (V(t_{k+1}) - V_\infty) \sin \omega t_{k+1} - (V(t_k) - V_\infty) \sin \omega t_k / \omega \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \Delta V''_k &= (V(t_{k+1}) - V(t_k))(\sin \omega t_{k+1} - \sin \omega t_k) / \omega^2(t_{k+1} - t_k) + \\ &+ (V(t_{k+1}) - V_\infty) \cos \omega t_{k+1} - (V(t_k) - V_\infty) \cos \omega t_k / \omega \end{aligned} \quad (58)$$

Części rzeczywista  $Z'$  i urojona  $Z''$  impedancji zespolonej w funkcji częstotliwości są obliczane przy użyciu równań (56).

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= Z'(\omega) + jZ''(\omega) \\ Z'(\omega) &= -V''(\omega) \cdot \omega / I_0 \\ Z''(\omega) &= V'(\omega) \cdot \omega / I_0 \end{aligned} \quad (59)$$

Obliczenie wartości impedancji zespolonej dla szerokiego zakresu częstotliwości wymaga wyłącznie jednej symulacji, co jest niewątpliwą zaletą tej metody. Niestety metoda ta nie

pozwała na przerwanie symulacji przy określonej częstotliwości i tym samym na uzyskanie niedomkniętego łuku impedancyjnego.

W drugiej z metod układ zaburzany jest sygnałem prądowym o przebiegu sinusoidalnym, równanie (60).

$$I_{tot}(t) = \begin{cases} 0 & \text{dla } 0 \leq t \leq t_0 \\ I_0 \sin(\omega t) & \text{dla } t > t_0 \end{cases} \quad (60)$$

gdzie  $I_0$  jest amplitudą sygnału.

Odpowiedź układu stanowi potencjał amplitudzie  $V_0$ , będący również funkcją sinus przesuniętą w stosunku do sygnału o pewien kąt fazowy  $\phi$ .

$$V(t) = \Delta V + V_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (61)$$

Obliczenie impedancji zespolonej wymaga określenia wartości amplitudy odpowiedzi  $V_0$  oraz kąta fazowego  $\phi$ , co jest realizowane poprzez dopasowanie krzywych.

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= Z'(\omega) + jZ''(\omega) \\ Z'(\omega) &= -\frac{V_0}{I_0} \cos(\phi) \\ Z''(\omega) &= \frac{V_0}{I_0} \sin(\phi) \end{aligned} \quad (62)$$

Wyliczenie widma impedancyjnego dla szerokiego zakresu częstotliwości wymaga wielokrotnego uruchamiania obliczeń, lecz w przeciwieństwie do pierwszej metody możliwe jest otrzymywanie widm bliższych wynikom eksperymentalnych – rozpoczynanie i kończenie obliczeń od i na dowolnej częstotliwości.

## 5. Wyniki symulacji

### 5.1. Potencjały przejściowe i stacjonarne. Krzywa kalibracyjna.

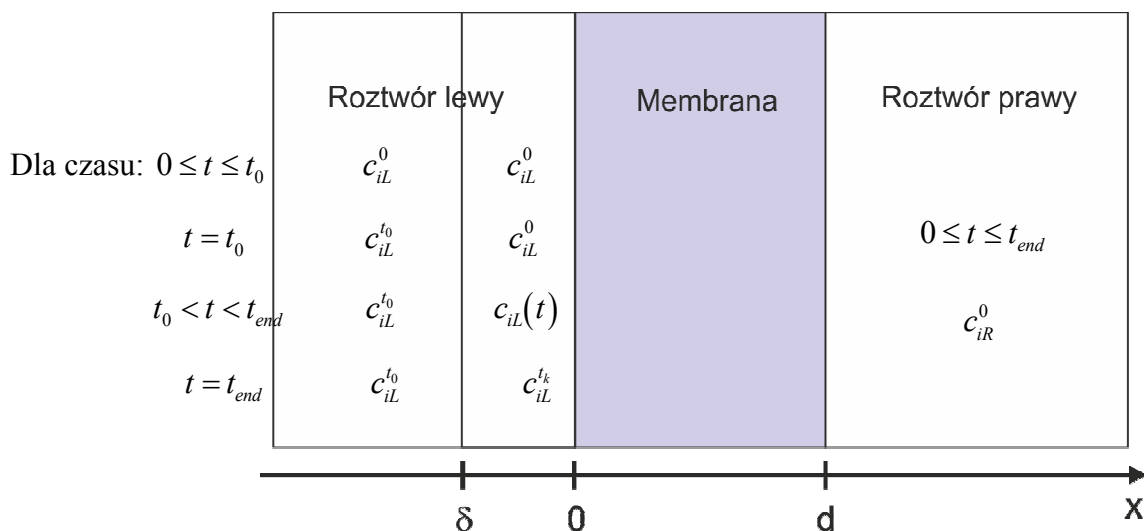
W literaturze można znaleźć wiele modeli i co za tym idzie równań analitycznych opisujących dojście potencjału do wartości stacjonarnej. Celem niniejszego podrozdziału jest porównanie wyników otrzymywanych przy ich pomocy z rezultatami symulacji NPP.

Jednym z ważnych parametrów z punktu widzenia praktyki laboratoryjnej oraz efektywności wykonywanych badań jest dynamika odpowiedzi elektrody jonoselektywnej i szybkość jej reakcji na zmiany stężenia jonu głównego w badanym roztworze. W czasie pomiaru potencjometrycznego, na skutek przepływu jonów poprzez granicę faz membrana-roztwór oraz ustalenia się równowagi Donnana między tymi fazami, w obszarze elektrolitu tuż przy powierzchni elektrody jonoselektywnej może powstać warstwa o stężeniu jonów innym od objętości roztworu. Modele, na podstawie których wyprowadzane są równania analityczne opisujące zależność potencjału elektrody od czasu, oparte są właśnie na przyjęciu istnienia takiej warstwy dyfuzyjnej elektrolitu o określonej grubości. Dotyczą one układu, w którym następuje nagła zmiana stężenia jonu głównego w roztworze badanym [56, 57, 58, 59, 60, 61], a więc jest to sytuacja jaka towarzyszy np. analizie przepływowej, czy wyznaczaniu krzywej kalibracyjnej.

Tabela 1 i Tabela 2 przedstawiają dane wykorzystane do wyznaczenia krzywych potencjał – czas dla równań analitycznych (równanie (63)) przedstawionych przez Lindnera [56, 59, 60] oraz dla modelu NPP. Reprezentują one układ składający się z membrany zawierającej jon główny  $M^+$ , ruchomy anion  $R^-$  i graniczącej z dwoma roztworami całkowicie zdysocjowanego związku  $MX$ , przy czym tuż przy granicy faz membrana-roztwór lewy występuje dodatkowa warstwa elektrolitu – warstwa dyfuzyjna, Rys. 10.

$$\varphi(t) = \varphi_0 + \Delta\varphi + \frac{RT}{z_i F} \ln \left( c_{iL}^0 + (c_{iL}^{t_0} - c_{iL}^0) \left( 1 - \exp \left( \frac{-\pi^2 D_{i,aq} t}{4\delta^2} \right) \right) \right) \quad (63)$$





**Rys. 10.** Schemat układu z warstwą dyfuzyjną (warstwą Nernsta) w roztworze badanym.

Odpowiada to sytuacji, w której w chwili  $t = 0$  stężenia jonów  $M^+$  i  $X^-$  w roztworze lewym (oraz w warstwie dyfuzyjnej) wynoszą  $c_{iL}^0$ ;  $i = \{M^+, X^-\}$ . Dla czasów z zakresu  $0 < t < t_0$  oraz  $t_0 < t < t_{end}$  przeprowadzane są wirtualne pomiary potencjometryczne, punkt  $t = t_0$  odpowiada nieskończenie szybkiej zmianie stężeń jonów w roztworze lewym (do wartości  $c_{iL}^{t_0}$ ;  $i = \{M^+, X^-\}$ ), przy czym rozkład stężeń w warstwie dyfuzyjnej jest wynikiem wcześniej przeprowadzonej symulacji.

**Tabela 1.** Wartości stężeń i współczynnika dyfuzji składnika dla modelu Lindnera.

Składnik <sup>22</sup>	Model Lindnera		
	$c_{M^+,L}^0 [M]$	$c_{M^+,L}^{t_0} [M]$	$D_{i,aq} [m^2 s^{-1}]$
$M^+$	$10^0 \div 10^{-6}$	$0.1 \times c_{M^+,L}^0$	$10^{-9}$

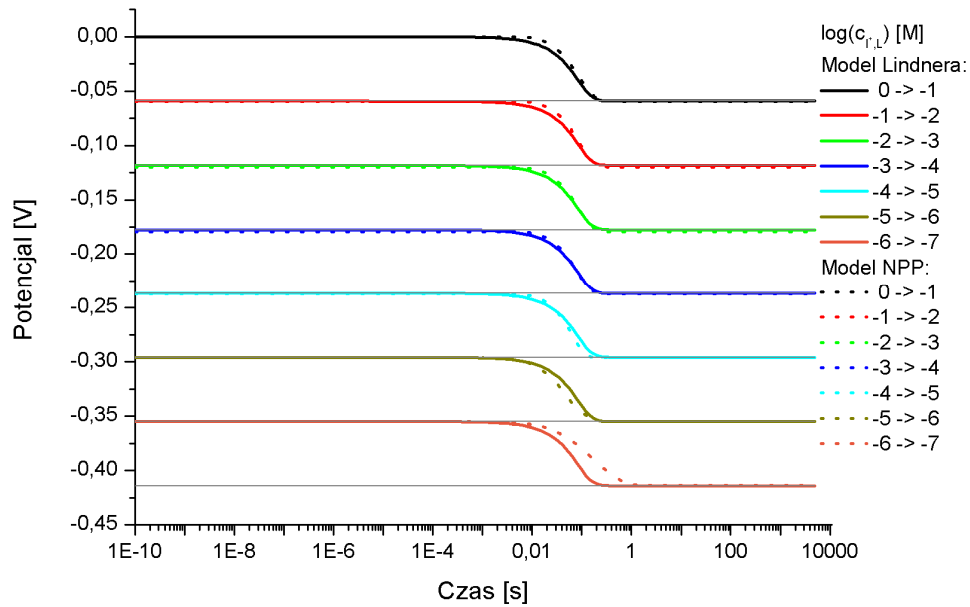
<sup>22</sup> Model zaproponowany w pracy Lindnera nie uwzględnia obecności innych jonów oprócz głównego.

**Tabela 2.** Warunki początkowe dla symulacji NPP. Heterogeniczne stałe szybkości dla wszystkich jonów:  $k_i = k_{i,bl} = k_{i,fl} = k_{i,br} = k_{i,fr}$ . W obliczeniach przyjęto grubość membrany  $d = 2 \times 10^{-4} [m]$ , grubość warstwy dyfuzyjnej  $\delta = 10^{-5} [m]$ . Względne stałe dielektryczne odpowiednio dla membrany i roztworów wodnych:  $\epsilon_r = 4$ ,  $\epsilon_r = 79$ . Czas procesu  $t_{end} = 5 \times 10^3 [s]$ . W zależności od kierunku zmiany stężenia:  $a = \{0.1, 10\}$ .

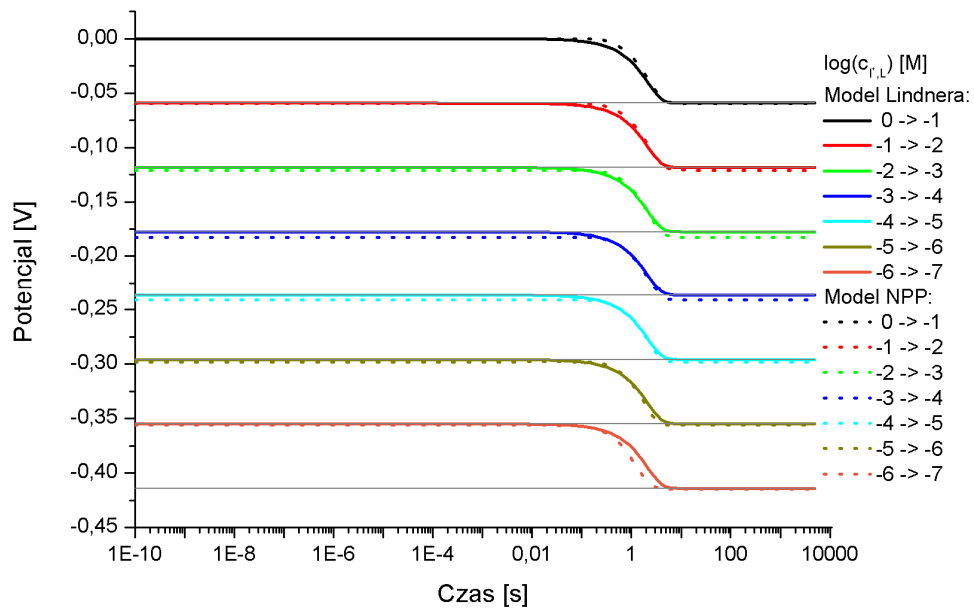
	Model NPP							
	$c_{i,L}^0$ [M]	$c_{i,L}^{t_0}$ [M]	$c_{i,mem}$ [M]	$c_{i,R}$ [M]	$D_{i,aq}$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$D_{i,mem}$ [ms <sup>-1</sup> ]	$k_{i,aq/M1}$ [ms <sup>-1</sup> ]	$k_i$ [ms <sup>-1</sup> ]
$M^+$	$10^0 \div 10^{-6}$	$a \times c_{M^+,L}^0$	$10^{-3}$	1	$10^{-9}$	$10^{-11}$	100	100
$X^-$	$10^0 \div 10^{-6}$	$a \times c_{X^-,L}^0$	0	1	$10^{-9}$	-	100	0
$R^-$	0	0	$10^{-3}$	0	-	$10^{-11}$	0	0

Rys. 11 pokazuje, że istnieje duża zgodność między modelami Lindnera i NPP dla prostego układu opisanego powyżej. Aby uzyskać zbliżone przebiegi krzywych potencjałów – czas należy stosować wysokie wartości heterogenicznych stałych szybkości, Rys. 15, co również jest skutkiem zastosowania w modelu Lindnera równania Nernsta i pominięcia w opisie procesu wpływu kinetyki transportu ładunku przez granicę faz. Jest to równoważne z przyjęciem, że etapem determinującym sposób dojścia potencjału do wartości stacjonarnej jest wyłącznie dyfuzja jonów w obszarze warstwy dyfuzyjnej. Użycie modelu analitycznego dla układów, w których pojawiają się oprócz jonu głównego jony interferujące, niestety nie jest możliwe ze względu na fakt iż model ten opiera się na równaniu Nernsta, które w ogóle nie uwzględnia selektywności membrany<sup>23</sup> i obecności jonu interferującego.

<sup>23</sup> W modelu NPP selektywność jest reprezentowana przez heterogeniczne stałe szybkości przejścia  $k_i$ .

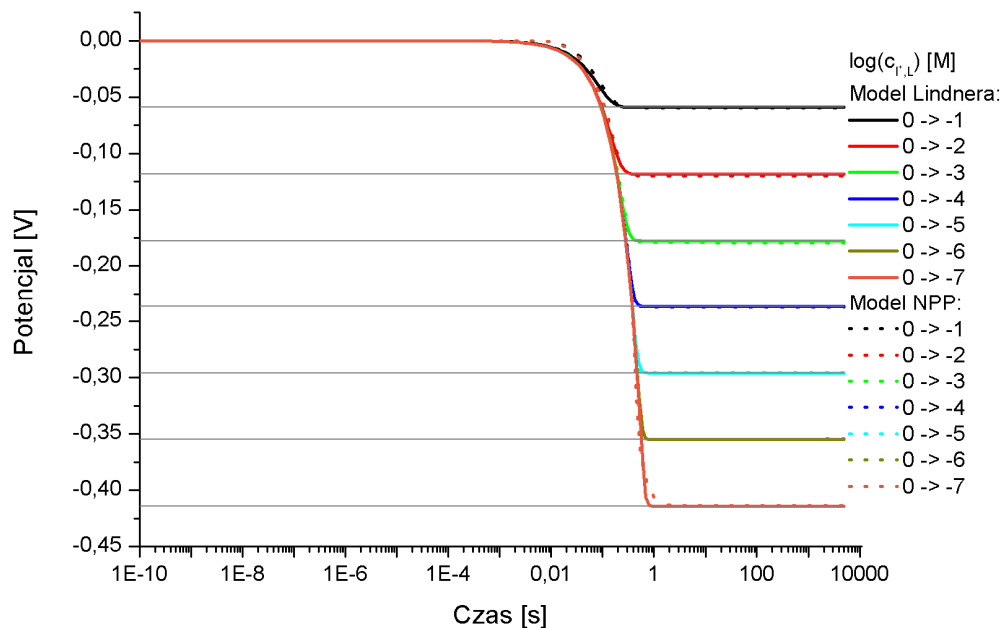


**Rys. 11.** Porównanie krzywych potencjał-czas dla modelu Lindnera i NPP. Cienkie szare linie wskazują wartości potencjału obliczone dla poszczególnych wartości stężenia kationu  $M^+$  na podstawie równania Nernsta.

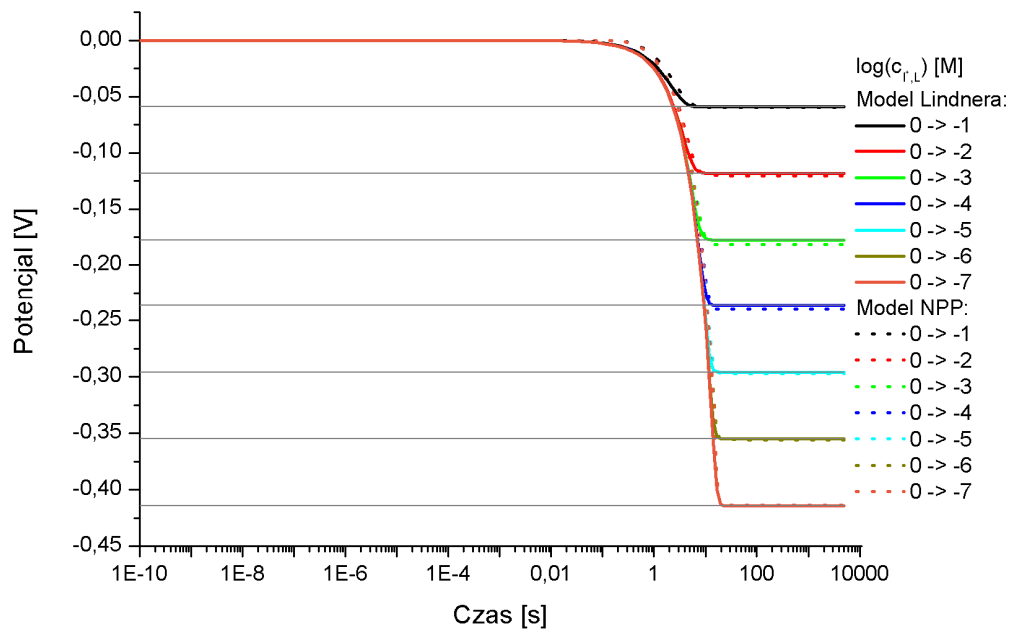


**Rys. 12.** Porównanie krzywych potencjał-czas dla modelu Lindnera i NPP dla warunków podanych w Tabeli 1 i Tabeli 2. Grubość membrany  $d = 2 \times 10^{-4} \text{ [m]}$ , grubość warstwy dyfuzyjnej zwiększono pięciokrotnie do wartości  $\delta = 5 \times 10^{-5} \text{ [m]}$ .

Wirtualny eksperyment dla danych z Tabela 1 i Tabela 2 można również wykonać zmieniając jedynie wartość skoku stężenia – w pierwszym kroku wyznaczany jest potencjał i rozkłady stężeń na przykład dla jednakowych koncentracji jonów po obydwu stronach membrany, a następnie stężenie zmieniane jest o pewną wartość.

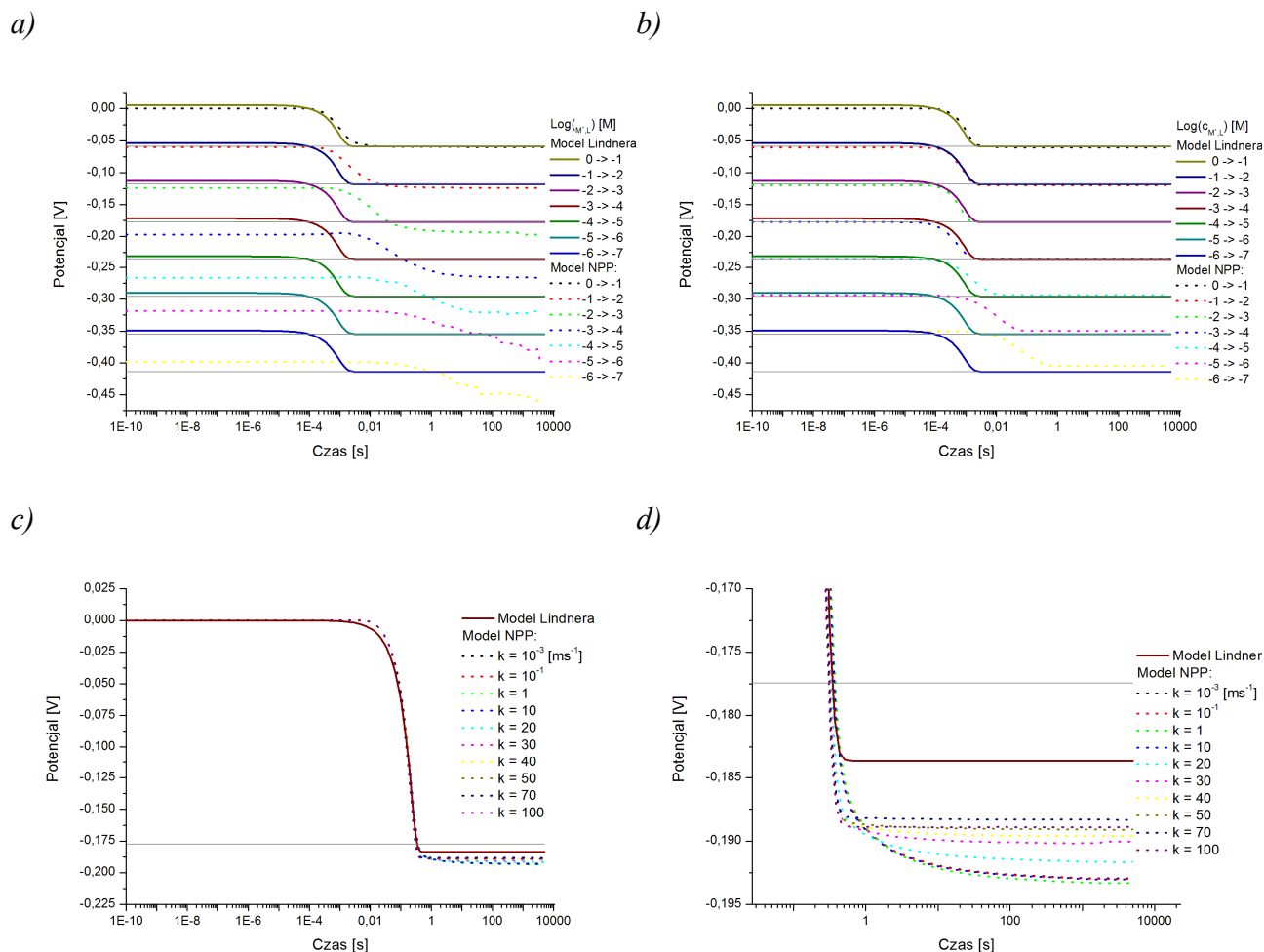


**Rys. 13.** Porównanie wyników symulacji NPP i modelu Lindnera dla danych z Tabela 2 dla różnych wartości zmiany stężenia. W obliczeniach przyjęto grubość membrany  $d = 2 \times 10^{-4}$  [m], grubość warstwy dyfuzyjnej  $\delta = 10^{-5}$  [m].



**Rys. 14.** Porównanie wyników symulacji NPP i modelu Lindnera dla danych z Tabela 2 dla różnych wartości zmiany stężenia. W obliczeniach przyjęto grubość membrany  $d = 2 \times 10^{-4} [m]$ , grubość warstwy dyfuzyjnej  $\delta = 5 \times 10^{-5} [m]$ .

Wyniki przedstawione na Rys. 14 i Rys. 14 ukazują dużą zgodność pomiędzy dwoma modelami zarówno pod względem sposobu dojścia do stanu stacjonarnego, jak i wartości potencjału membranowego w tym stanie. Ponadto uzyskane wartości odpowiadają potencjałom wyliczonym na podstawie równania Nernsta.



**Rys. 15.** Porównanie krzywych potencjał-czas dla modelu Lindnera i NPP dla różnych wartości heterogenicznych stałych szybkości a)  $k_i = 10 \text{ [ms}^{-1}\text{]}$ , b)  $k_i = 100 \text{ [ms}^{-1}\text{]}$ . Na wykresach c) i d) przedstawione zostały wyniki symulacji dla zmiany stężenia jonu głównego z  $c_{M^+,L}^0 = 1$  do wartości  $c_{M^+,L}^0 = 10^{-3} \text{ [M]}$ . W obliczeniach przyjęto grubość membrany  $d = 2 \times 10^{-4} \text{ [m]}$ , grubość warstwy dyfuzyjnej  $\delta = 10^{-6} \text{ [m]}$ .

Inną możliwą sytuacją jest zamiana roztworu kondycjonującego (którego jedynym składnikiem kationowym jest jon  $J^{2+}$ ) na roztwór zawierający jon mniej lub bardziej preferowany  $I^+$ . W pierwszym etapie elektroda jest kondycjonowana w roztworze zawierającym jon  $J^{2+}$  i o zerowym stężeniu jonu  $I^+$ . W chwili  $t_0$  następuje gwałtowna zmiana składu tego roztworu – stężenie  $I^+$  nie jest już zerowe, wartość logarytmu z koncentracji jonu  $J^{2+}$  zmienia się w kolejnych etapach o pewną stałą wartość, przy czym pomiędzy poszczególnymi etapami membrana może lecz nie musi być ponownie kondycjonowana.

Tabela 3 przedstawia warunki początkowe dla symulacji NPP odpowiedzi układu składającego się z dwu kationów, z których dwuwartościowy  $J^{2+}$  jest jonem głównym,  $I^+$  jest jonem interferującym.

**Tabela 3.** Warunki początkowe dla symulacji krzywej kalibracyjnej elektrody jonoselektywnej. W obliczeniach przyjęto grubość membrany  $d = 2 \times 10^{-4} [m]$ , grubość warstwy dyfuzyjnej  $\delta = 10^{-5} [m]$ . Względne stałe dielektryczne ośrodków  $\epsilon_r = 79$ ,  $\epsilon_r = 4$ . Czas procesu  $t_k = 5 \times 10^3 [s]$ .

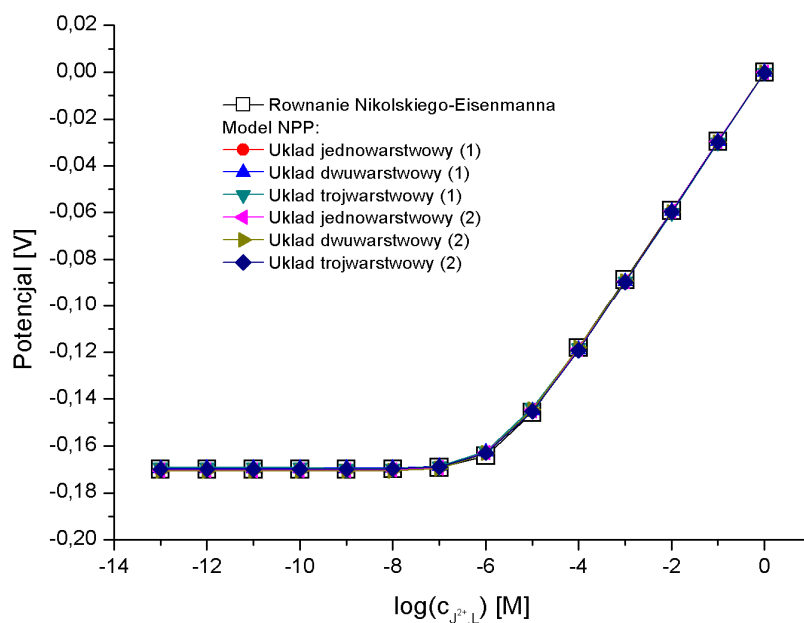
	$c_{iL}$ [M]	$c_{iM1}$ [M]	$c_{iM2}$ [M]	$c_{iR}$ [M]	$D_{i,M1}$ [ $m^2 s^{-1}$ ]	$D_{i,M2}$ [ $m^2 s^{-1}$ ]
$J^{2+}$	$10^{-13} \div 10^{-1}$	b)	$5 \times 10^{-4}$ lub b)	1	$10^{-9}$	$10^{-11}$
$I^+$	0.15	0.15 lub b)	0 lub b)	0	$10^{-9}$	$10^{-11}$
$R^-$	0	0	$10^{-3}$ lub b)	0	$10^{-9}$	$10^{-11}$
$X^-$	a)	a) lub b)	0	1	$10^{-9}$	$10^{-11}$
	$k_{i,f,aq/M1}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,b,aq/M1}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,fM1/M2}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,bM1/M2}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,bM2/R}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,fM2/R}$ [ $ms^{-1}$ ]
$J^{2+}$	100	100	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
$I^+$	100	100	$4.472 \times 10^{-7}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$4.472 \times 10^{-7}$
$R^-$	0	0	0	0	0	0
$X^-$	100	100	0	0	0	0

a) Stężenie równe sumie stężeń kationów, b) Rozkłady z poprzedniego kroku.

Przykład ten odzwierciedla warunki jakie towarzyszą ustalaniu się równowagi Donnana w układzie, a więc opisuje sytuację, w której część składników jest dyskryminowana (kation  $I^+$ ) – ich transport poprzez granice faz roztwór-membrana opisują niskie wartości heterogenicznych stałych szybkości, bądź całkowicie blokowana na tych granicach (aniony  $R^-$  i  $X^-$ ). Wszystkie jony w danej fazie posiadają równe wartości współczynników dyfuzji, co ogranicza wkład

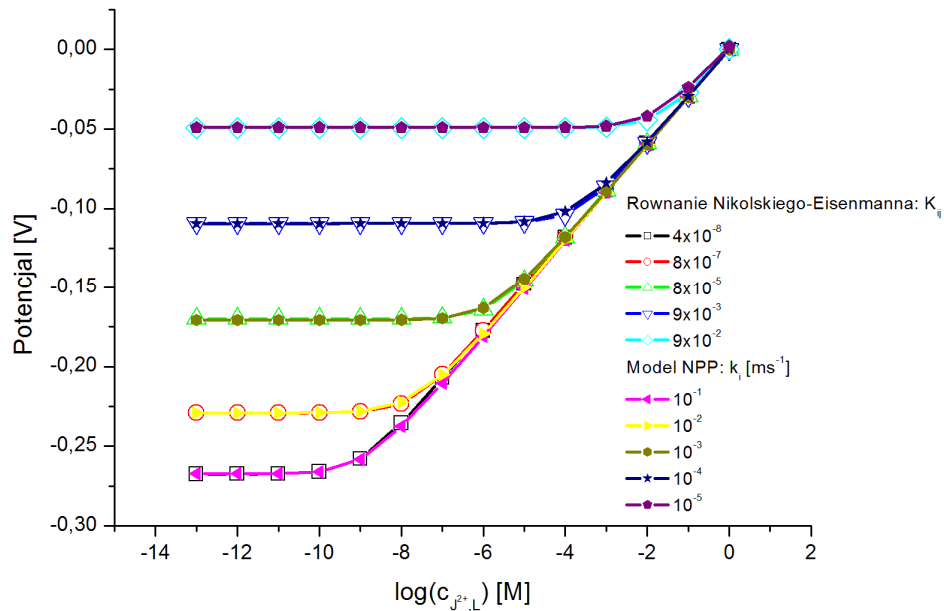
potencjału dyfuzyjnego do całkowitego potencjału membranowego. Jest to więc układ, w którym dominującym potencjałem jest potencjał brzegowy.

Dojście układu do stanu stacjonarnego, lub przerwanie w odpowiednim momencie pomiaru potencjometrycznego – jak np. w analizie przepływowej, pozwala na skonstruowanie krzywej kalibracyjnej elektrody jonoselektywnej w oparciu o zmierzone wartości potencjału membranowego.



**Rys. 16.** Porównanie krzywych kalibracyjnych wyliczonych przy pomocy równania Nikolskiego-Eisenmanna i modelu NPP na podstawie danych z Tabela 3. (1) – warunki początkowe typu „flat band”, (2) – symulacja prowadzona w oparciu o rozkłady stężeń wyznaczone w poprzednim kroku.



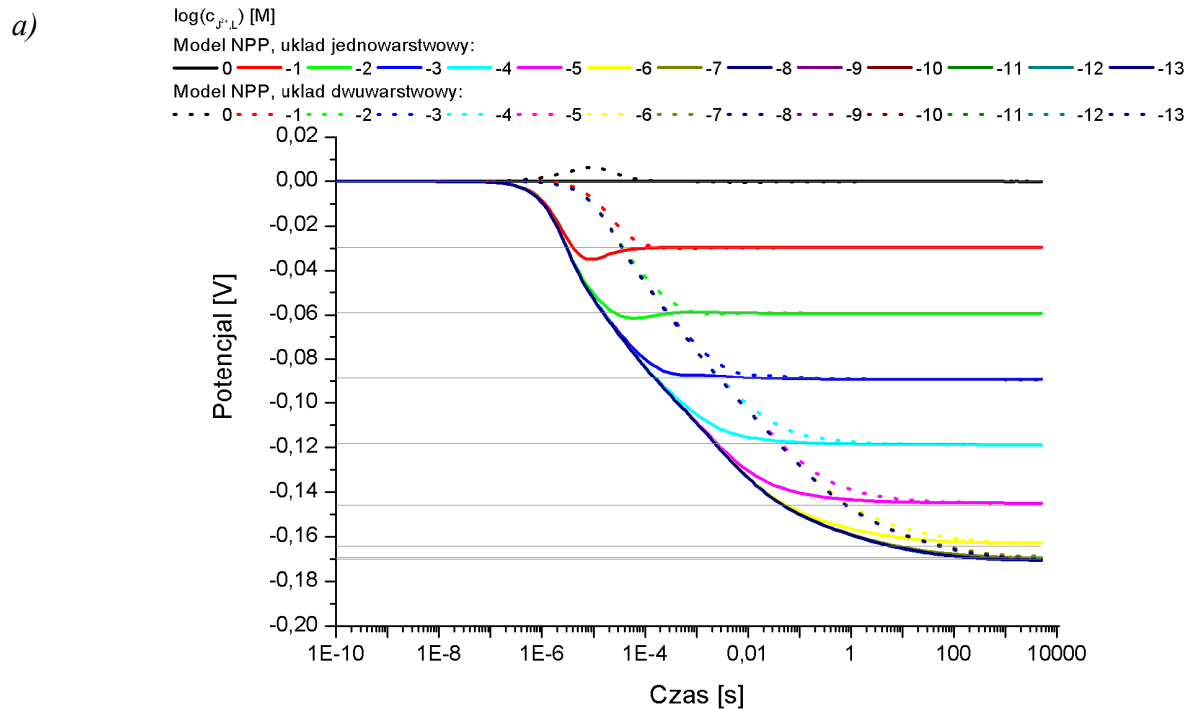


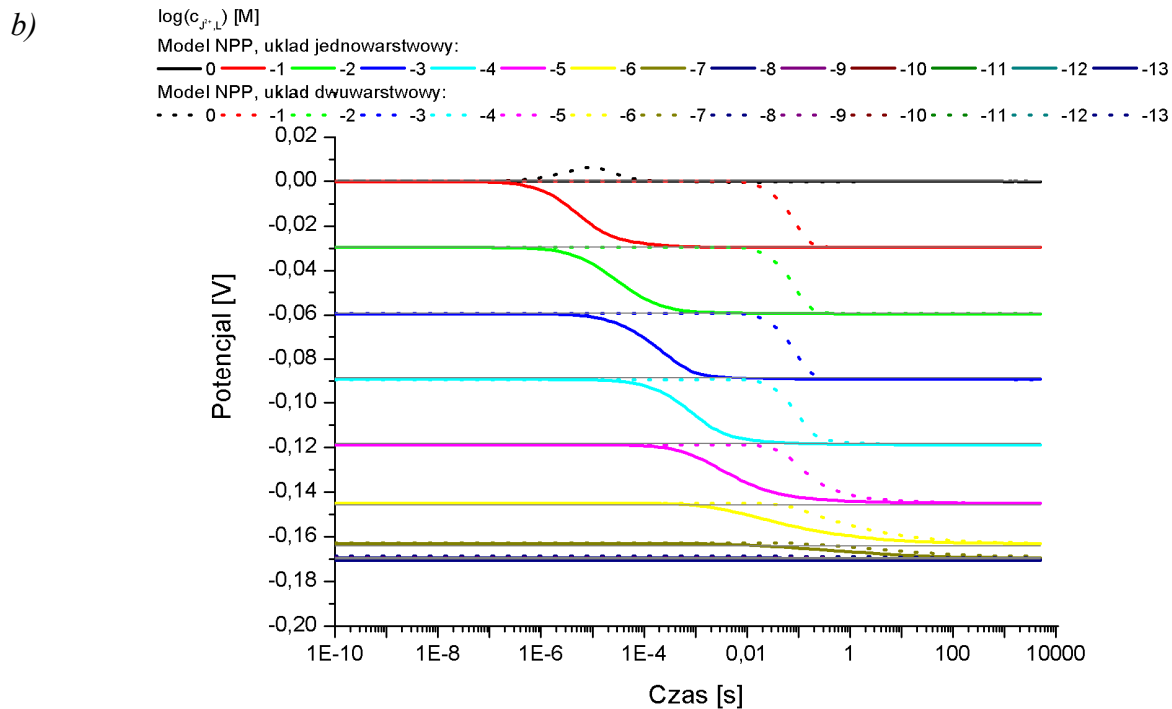
**Rys. 17.** Porównanie krzywych kalibracyjnych wyznaczonych przy użyciu równania Nikolskiego-Eisenmanna dla różnych wartości współczynnika wymiany  $K_{ij}$  oraz modelu NPP dla różnych wartości heterogenicznych stałych szybkości  $k_i = k_{j^{2+},M1/M2} = k_{j^{2+},BM1/M2} = k_{I,M1/M2} = k_{j^{2+},M2/R} = k_{j^{2+},BM2/R} = k_{I,M2/R}$ , wartości pozostałych heterogenicznych stałych szybkości jak w Tabela 3.

Rys. 16 przedstawia porównanie krzywych kalibracyjnych otrzymanych przy pomocy równania Nikolskiego-Eisenmanna (dla współczynnika selektywności  $K_{ij} = 8 \times 10^{-5}$ ) i modelu NPP dla dwu sposobów zadawania warunków początkowych na profile stężenia jonów oraz natężenia pola elektrycznego w membrane i warstwie dyfuzyjnej, przedstawionych w poprzednim podrozdziale. Ponadto wyniki przedstawione na Rys. 17 ukazują ważną cechę modelu NPP – możliwość sterowania selektywnością membrane poprzez zmiany wartości wielkości kinetycznych – heterogenicznych stałych szybkości. Jak można zauważyć, dobra zgodność uzyskiwana jest dla wszystkich sposobów prowadzenia symulacji, zarówno dla układu jedno-, dwu- jak i trójwarstwowego<sup>24</sup>.

<sup>24</sup> W układzie trójwarstwowym oprócz fazy membrane i warstwy dyfuzyjnej w roztworze badanym uwzględniona została warstwa dyfuzyjna w wewnętrznym roztworze odniesienia elektrody jonoselektywnej. W przypadku tej warstwy wartości współczynników dyfuzji oraz heterogenicznych stałych szybkości przyjęto analogicznie jak dla warstwy dyfuzyjnej w roztworze badanym.

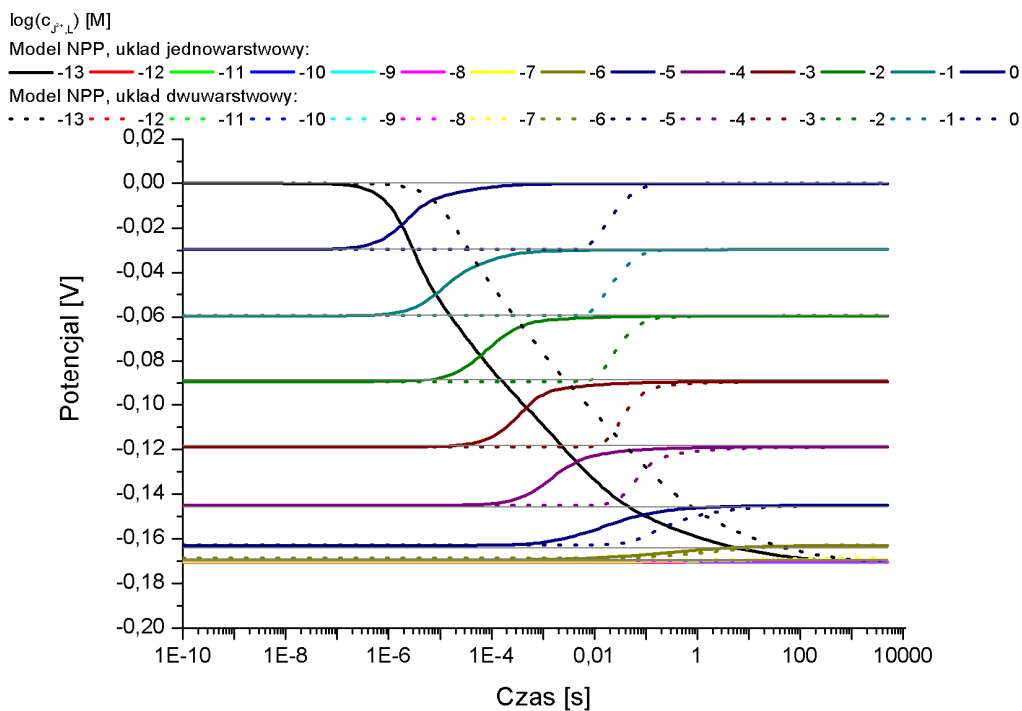
Wyniki przedstawione na Rys. 18 pokazują, iż obecność warstwy dyfuzyjnej – w przypadku, gdy warunki początkowe dla następnego wirtualnego pomiaru są rozkładami z poprzedniego kroku – nie ma wpływu na uzyskiwane wartości potencjału w stanie stacjonarnym, jej obecność uwidacznia się dopiero na krzywych potencjał-czas, a więc determinuje szybkość odpowiedzi elektrody jonoselektywnej. Dla układu, w którym uwzględniono obecność tej warstwy czas dojścia do stanu stacjonarnego wydłużył się o odpowiednio około dwa i cztery rzędy zależnie od sposobu prowadzenia symulacji (Rys. 18 a) i b)). Efekt ten jest związany z koniecznością ustalenia się w warstwie stagnacyjnej nowych rozkładów stężeń i natężenia pola elektrycznego, innymi słowy w warstwie dyfuzyjnej najpierw muszą nastąpić zmiany, które dopiero później będą oddziaływać na potencjał membranowy elektrody jonoselektywnej. Co ważne z punktu widzenia efektywności wykonywanych pomiarów, zastosowanie ciągłego pomiaru pozwala zredukować w znaczącym stopniu czas niezbędny na dojście elektrody do stanu stacjonarnego, co szczególnie widoczne jest dla najniższych stężeń i związane z faktem, iż w membranie występuje już rozkład stężenia składników oraz pola elektrycznego ustalony podczas wcześniejszego pomiaru.





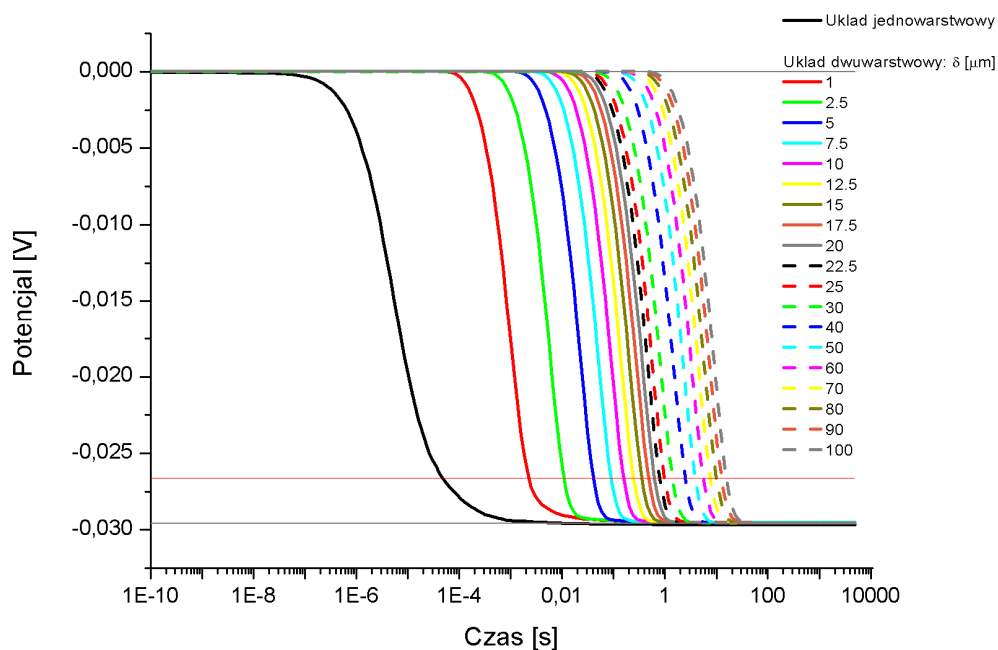
**Rys. 18.** Krzywe potencjał-czas wyznaczone dla dwu sposobów zadawania warunków początkowych, obliczone na podstawie danych z Tabela 3. a) warunki początkowe typu „flat band” b) symulacja prowadzona w oparciu o rozkłady stężeń wyznaczone w poprzednim kroku obliczeniowym.

Jak można zauważyć porównując wyniki z Rys. 18 i Rys. 19, kierunek zmiany stężenia (od najwyższego stężenia do najniższej jego wartości lub przeciwny) ma niewielki wpływ na ten czas. Na Rys. 19 przedstawione są rezultaty symulacji dla sytuacji, gdy wartość logarytmu ze stężenia jonu głównego  $J^{2+}$  w kolejnych badanych roztworach wzrastała o jeden.



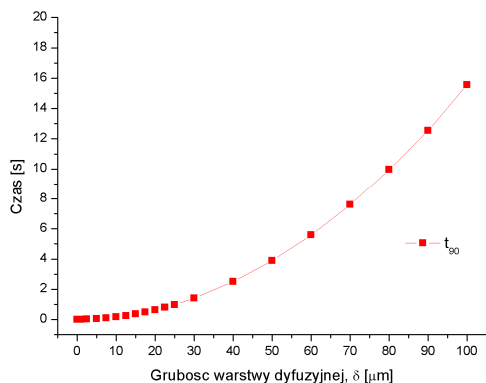
**Rys. 19.** Krzywe potencjał-czas obliczone na podstawie danych z Tabela 3 dla układu, w którym wartość logarytmu stężenia jonu głównego  $J^{2+}$  w roztworze wzrastała o 1. Symulacja prowadzona w oparciu o rozkłady stężeń wyznaczone w poprzednim kroku.

Parametrem opisującym dynamikę elektrody jonoselektywnej jest, wg zaleceń IUPAC [56, 62], czas, po którym potencjał membranowy osiąga 90% swojej wartości w stanie stacjonarnym,  $t_{90}$ . Dla prezentowanego przykładu wpływ grubości warstwy dyfuzyjnej na wartość tego parametru jest szczególnie widoczny dla cienkich warstw, przy czym zależność ta przypomina funkcję kwadratową, Rys. 20 i Rys. 21.

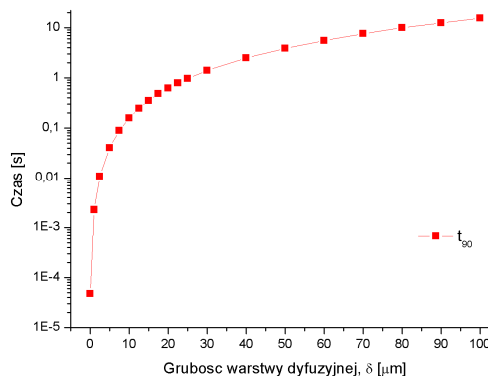


**Rys. 20.** Wpływ grubości warstwy dyfuzyjnej na przebieg krzywej potencjał-czas. Cienka czerwona linia zaznacza wartość potencjału równą 0.90 potencjału elektrody w stanie stacjonarnym.

a)

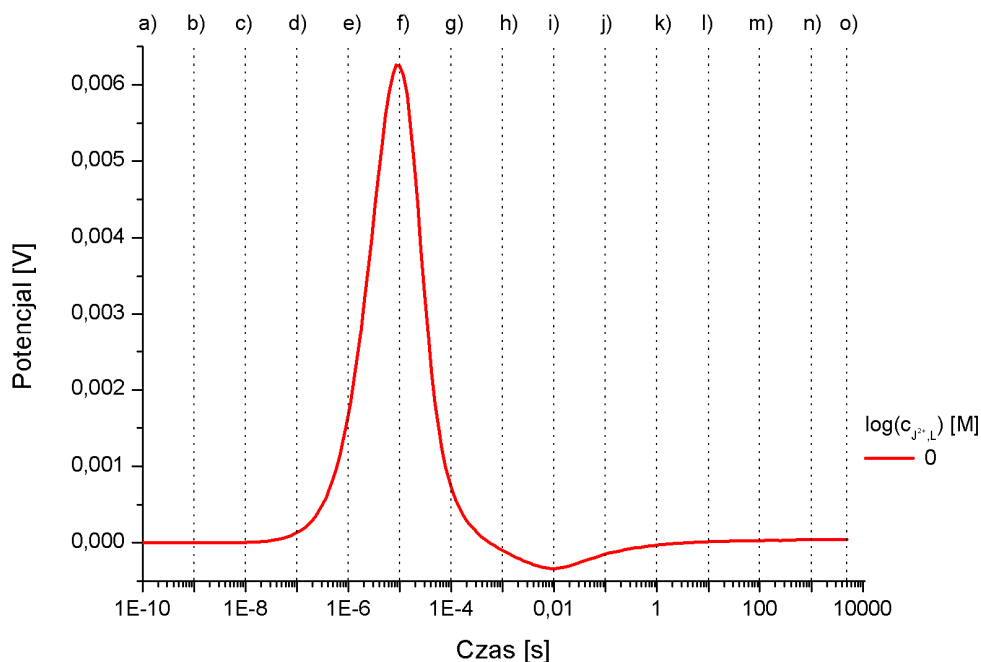


b)



**Rys. 21.** Zależność czasu dojścia wartości potencjału membranowego do wartości stacjonarnej (wg zaleceń IUPAC [56, 62] jest to czas, po którym potencjał membranowy osiągnie 0.90 potencjału równowagowego). Przebieg zależności czasu  $t_{90}$  od grubości membrany przypomina funkcję kwadratową (rysunek a)). Dla najcieńszych membran wpływ tego parametru na czas  $t_{90}$  jest największy (rysunek b)).

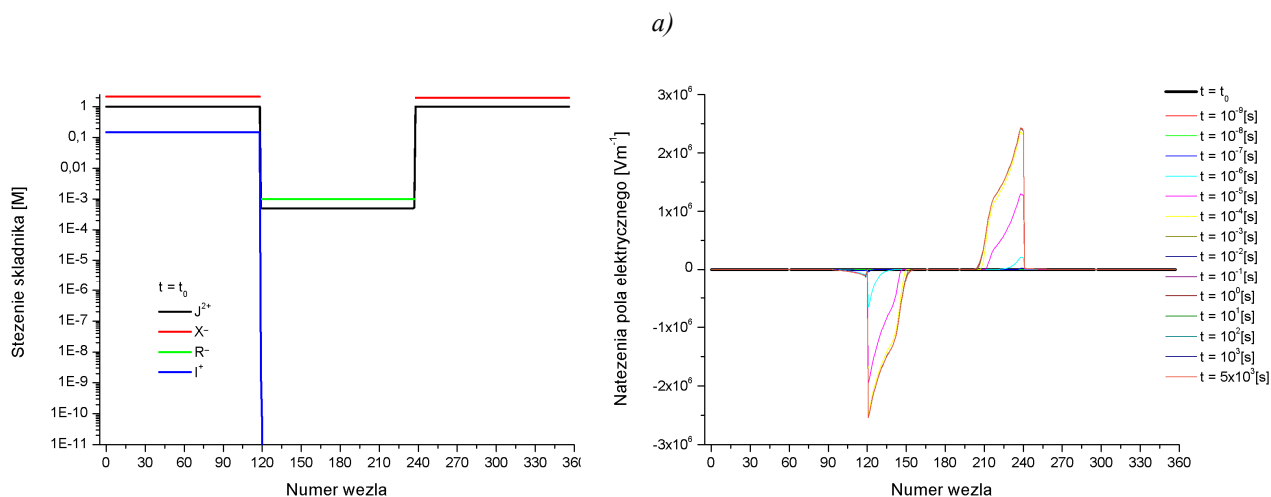
Obserwując przebieg krzywych potencjał – czas (np. Rys. 18) dla układu o równych sobie stężeniach jonu głównego w obydwu roztworach, można zauważyć pojawienie się piku, którego maksimum odpowiada czasowi  $10^{-5}$  [s], Rys. 22. Pik ten pojawia się tylko dla układów, w których uwzględniono istnienie warstwy dyfuzyjnej.

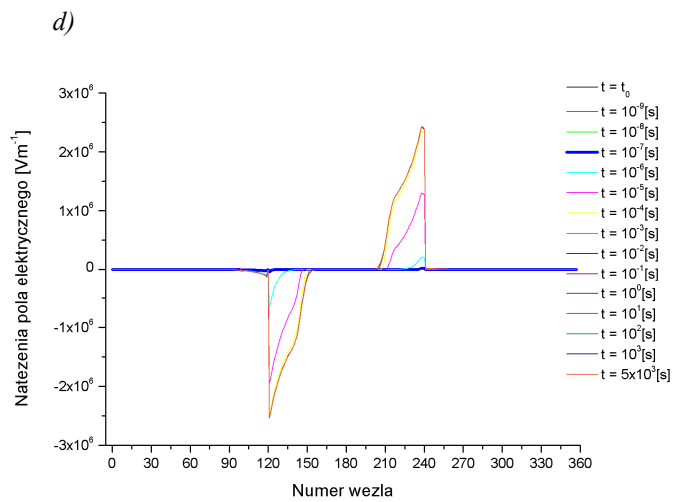
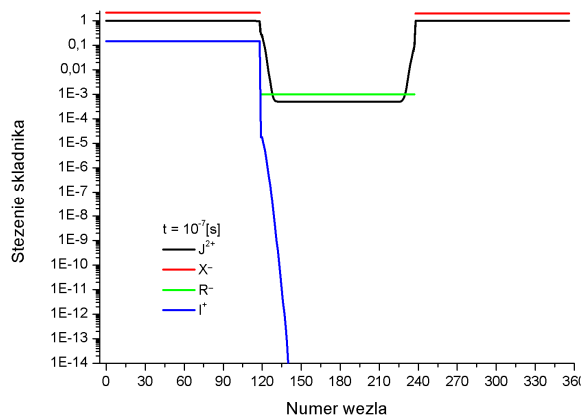
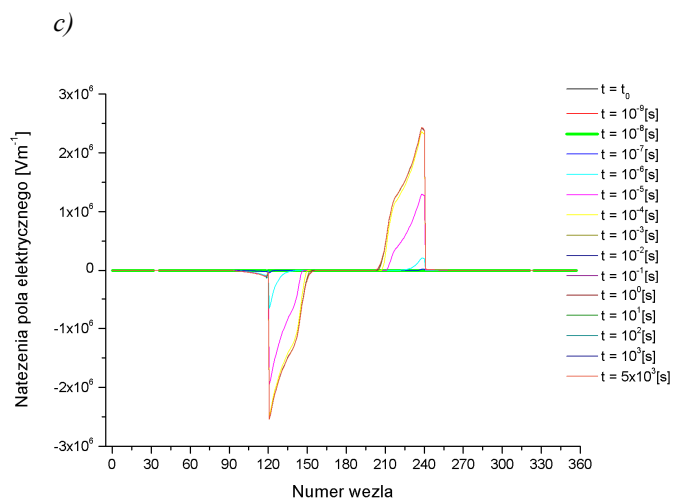
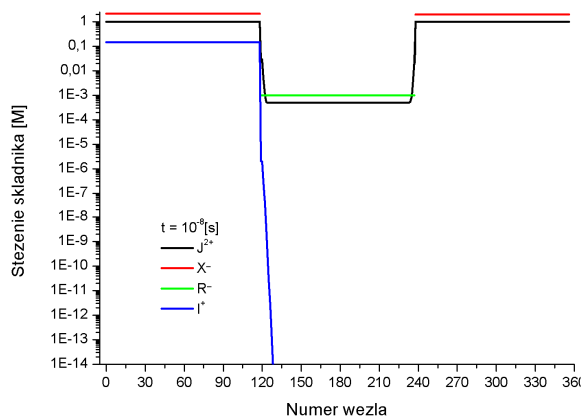
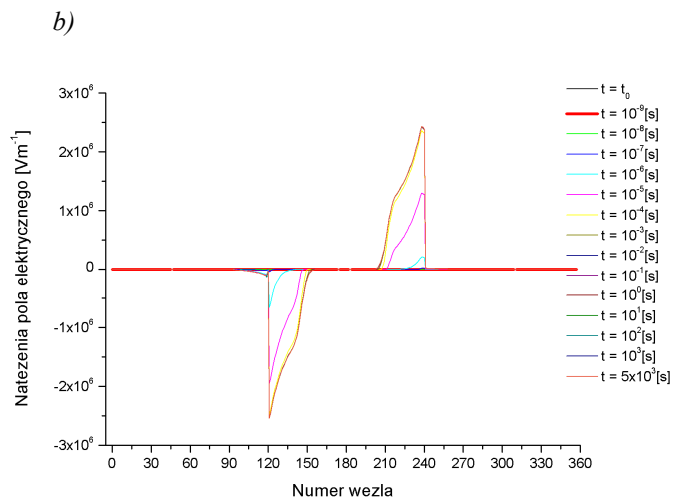
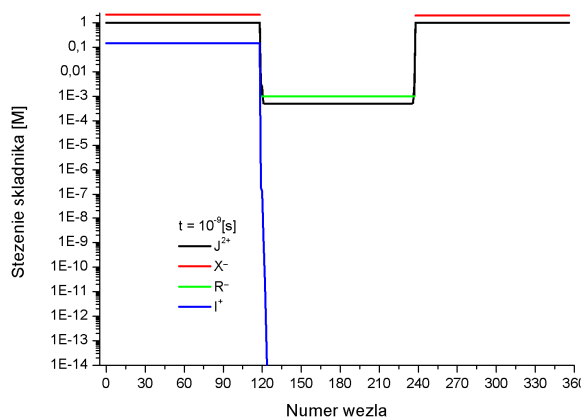


**Rys. 22.** Krzywa potencjał-czas wyznaczona dla danych z Tabela 3 dla warstwy dyfuzyjnej o grubości  $\delta = 5 \times 10^{-5}$  [m]. Przecięcie szarych pionowych linii z krzywą wyznacza punkty, dla których wyznaczone zostały profile stężeń składników i natężenia pola elektrycznego, Rys. 23.

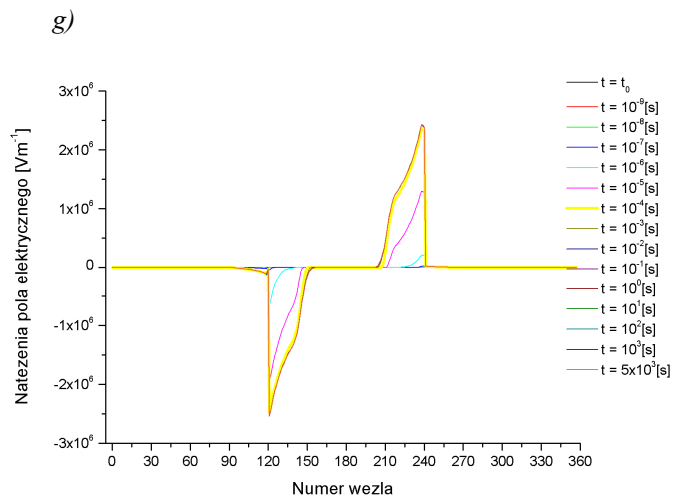
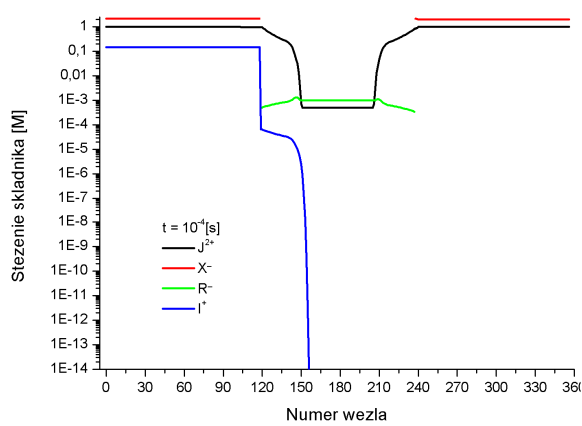
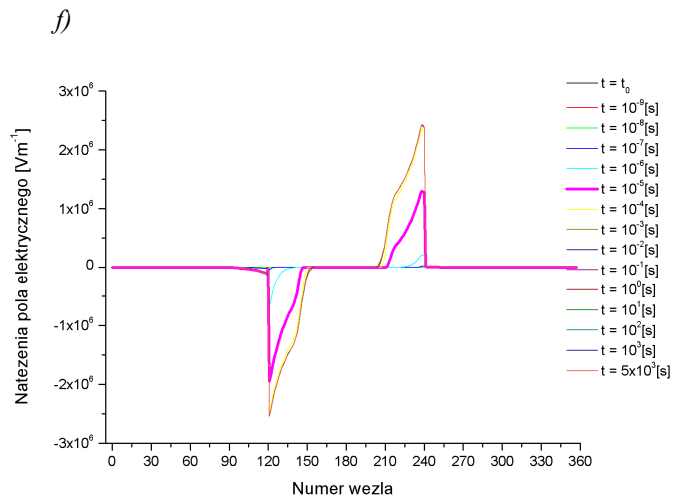
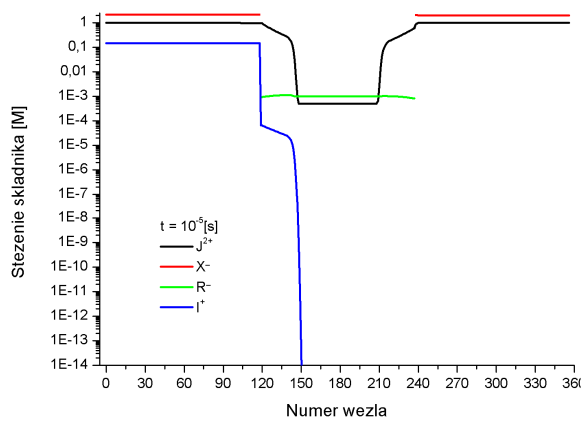
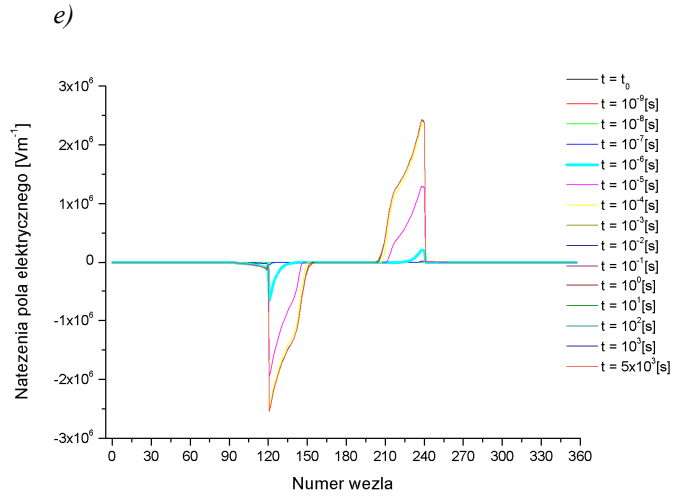
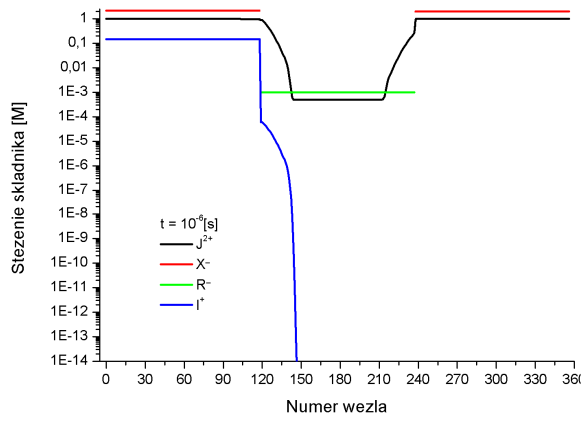
Seria poniższych rysunków przedstawia sposób kształtowania się profili koncentracji składników oraz natężenia pola elektrycznego. Jak można zauważyć, dla czasów krótszych od  $10^{-5}$  [s], obszarem, w którym zmiany pojawiają się najwcześniej i zachodzą najszybciej jest lewa granica membrany. Dotyczą one głównie kationów, co jest związane z występującym gradientem stężeń pomiędzy membraną a roztworem prawym. Ponieważ aniony  $R^-$  są blokowane na granicach faz, jedyną siłą, która może wywołać zmianę ich stężenia w danym punkcie membrany jest pole elektryczne. Wyniki symulacji pokazują, że profil natężenia pola elektrycznego zmienia się w widoczny sposób dla czasów powyżej  $10^{-7}$  [s], pociągając za sobą zmiany stężenia anionów  $R^-$ . Pojawiająca się dla krótkich czasów asymetria profilu natężenia pola elektrycznego jest

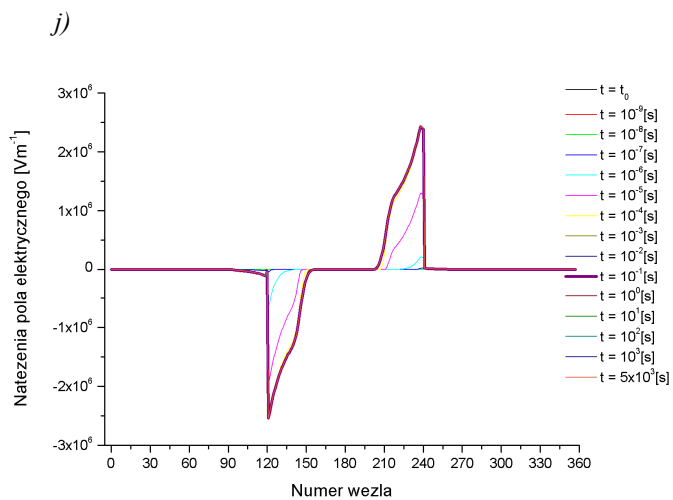
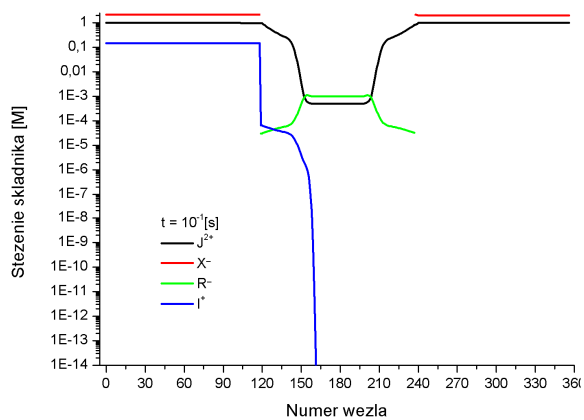
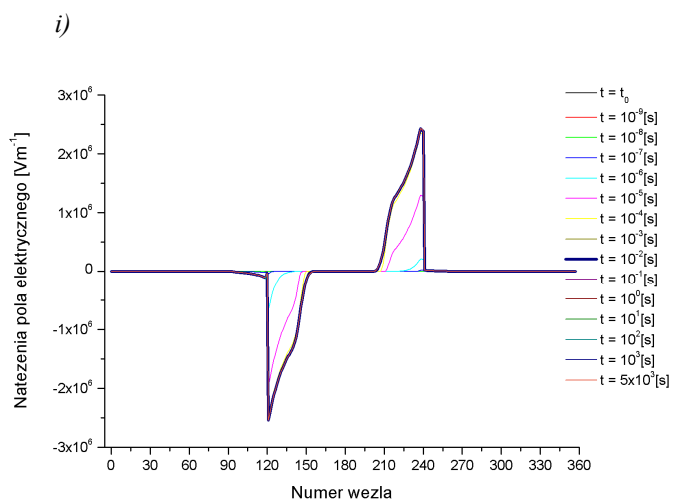
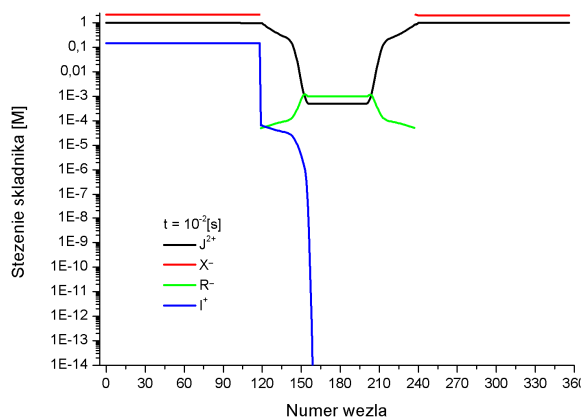
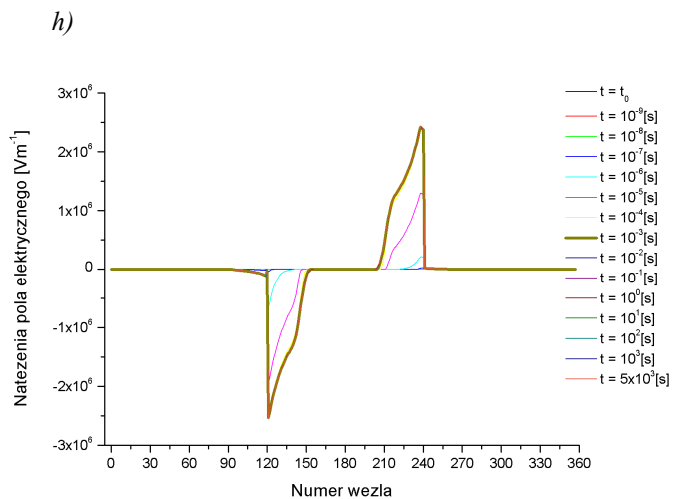
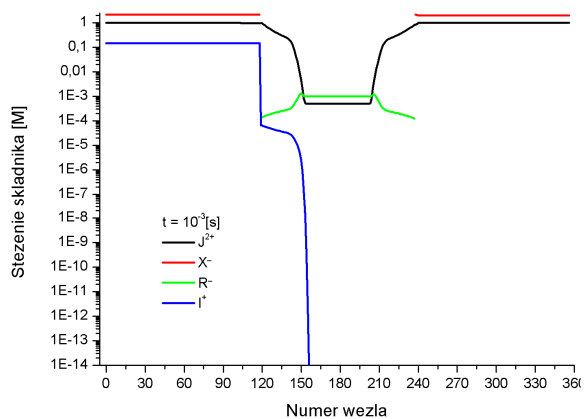
wynikiem obecności kationów interferujących  $I^+$  – w równaniu na prąd całkowity (równanie (19)) występuje człon opisujący prąd jonowy, który zawiera sumę strumieni składników jonowych. Ponieważ dla  $t=0$  membrana nie zawiera, jonu interferującego (Tabela 3), początkowo obecnego tylko w roztworze lewym, wartości strumieni tego kationu dla punktów membrany tuż przy lewym brzegu membrany dla czasów  $t > 0$  jako pierwsze przyjmują niezerowe wartości, tym samym wpływając na wartość sumy strumieni w równaniu na prąd całkowity i poprzez to na wartość potencjału membranowego. Gdy potencjał membranowy osiągnie swoją maksymalną wartość, zmiany w tym obszarze wyraźnie zwalniają i dla czasów dłuższych od  $10^{-5}$  [s] zachodzą głównie we wnętrzu membrany oraz przy granicy faz membrana-roztwór prawy. Jak można zauważyć dla długich czasów,  $t > 10$  [s], następuje zanieczyszczenie roztworu wewnętrznego elektrody jonoselektywnej. Ponadto wyniki te niejako potwierdzają założenie poczynione przez Contiego i Eisenmana [11] – rozkład natężenia pola elektrycznego (a przez to również i wartość potencjału membranowego) na długo wcześniej niż rozkład stężeń przyjmuje przebieg odpowiadający stanowi stacjonarnemu oraz uwidaczniają także sztywność układu NPP, a więc szybkie zmiany wartości natężenia pola elektrycznego i powolne zmiany stężeń składników.

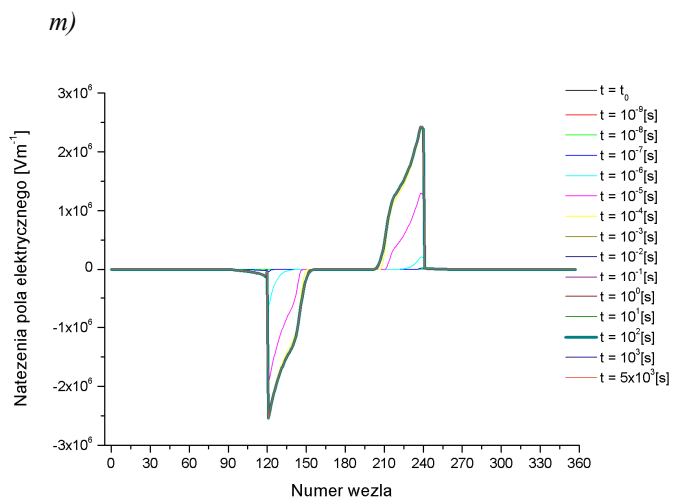
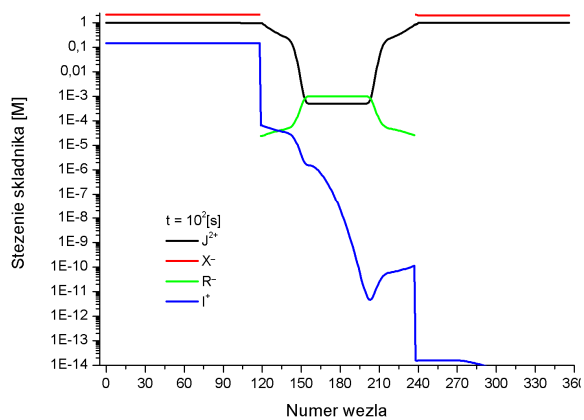
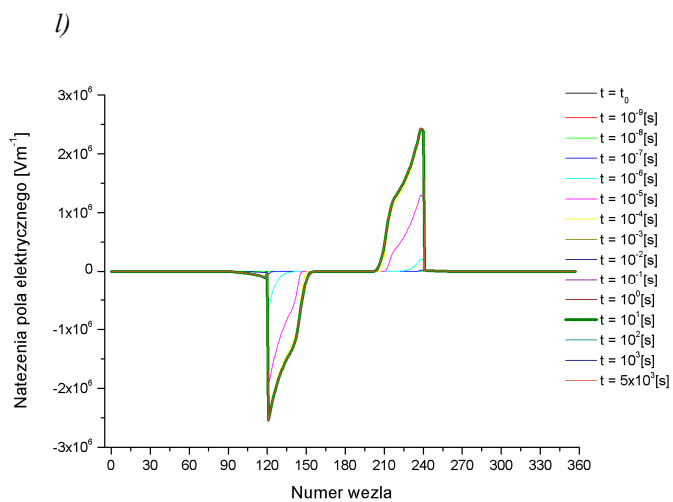
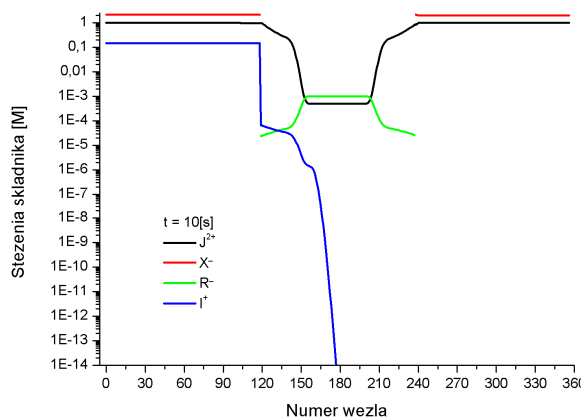
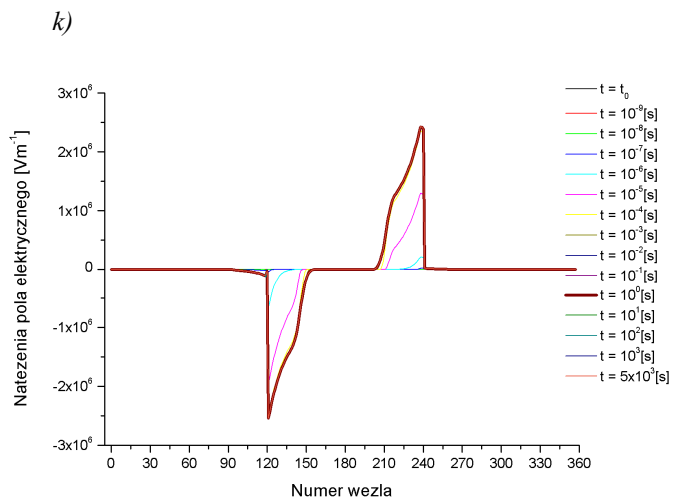
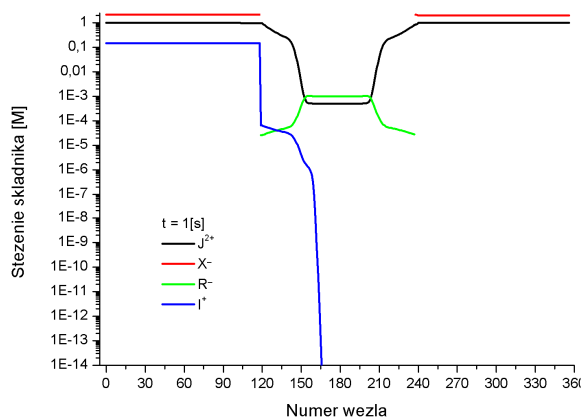


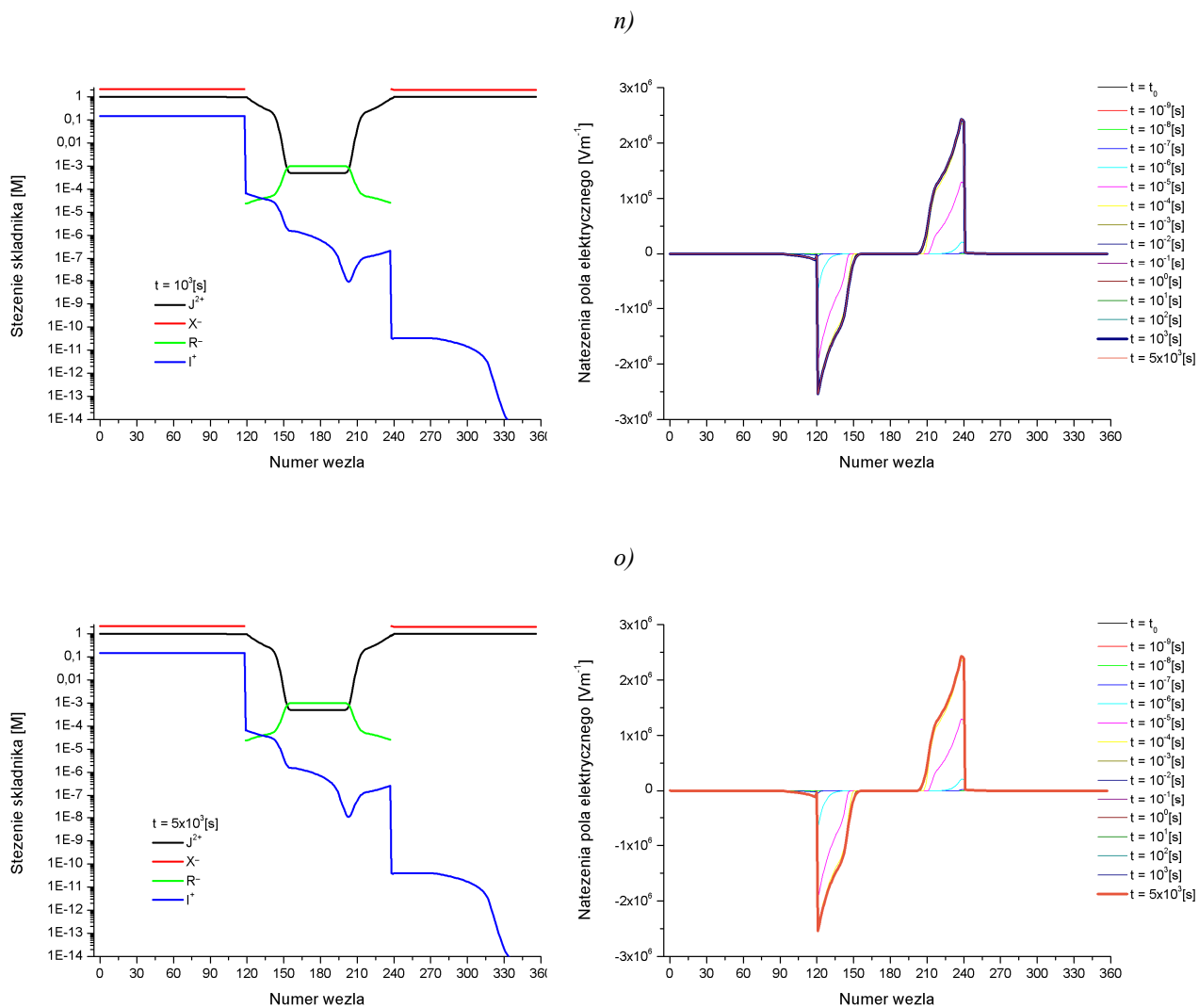












**Rys. 23.** Profile koncentracji składników i natężenia pola elektrycznego w obszarze warstwy dyfuzyjnej ( $\delta = 50 \mu\text{m}$ ) i membrany dla różnych czasów wyliczone na podstawie danych z Tabela 3.

Porównanie wyników symulacji NPP i rozwiązania analitycznego Morfa [2], równania (64), dla danych przedstawionych w Tabela 3 ukazuje dużą zgodność pod względem wartości potencjału w stanie stacjonarnym, Rys. 24.

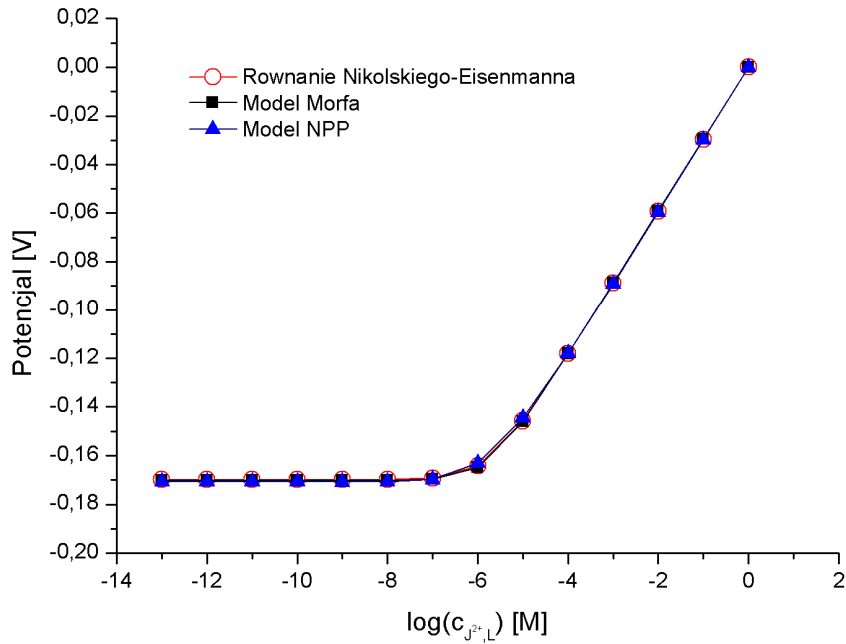
$$\varphi(t) = \varphi(0) + \frac{RT}{z_i F} \log \left( A - (A-1) \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right) - \frac{B}{\sqrt{\frac{t}{\tau}}} \right)$$

$$A = \frac{a_i + K_{ij} a_j}{a_i(0) + K_{ij} a_j(0)}$$

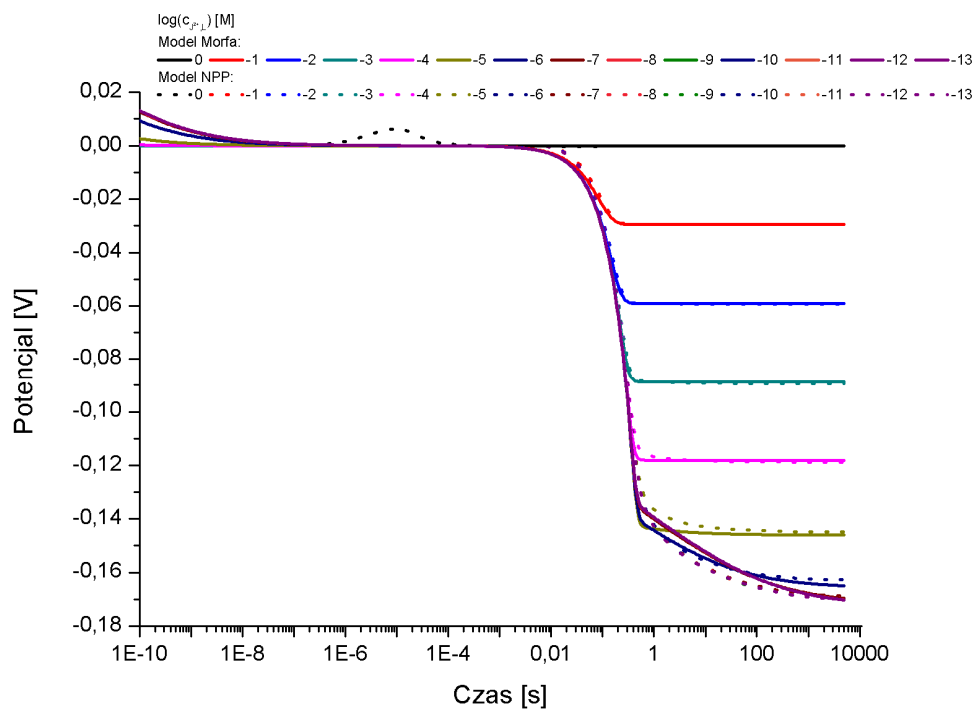
$$B = \frac{1 - K_{ij}}{a_i(0) + K_{ij} a_j(0)} \frac{a_i}{a_i + K_{ij} a_j} - \frac{a_i(0)}{a_i(0) + K_{ij} a_j(0)} \quad (64)$$

$$\tau = \frac{D c_{R^-}^{-2} \delta^2}{\pi z_{R^-}^{-2} D_{aq}^{-2}}; \quad D = D_i = D_j$$

$$\tau' = \frac{4\delta^2}{\pi^2 D_{aq}}; \quad D_{aq} = D_{i,aq} = D_{j,aq}$$



**Rys. 24.** Krzywe kalibracyjne wyznaczone przy pomocy trzech modeli dla danych z Tabela 3. Wyniki uzyskane dla wartości współczynnika wymiany  $K_{ij} = 10^{-5}$ .

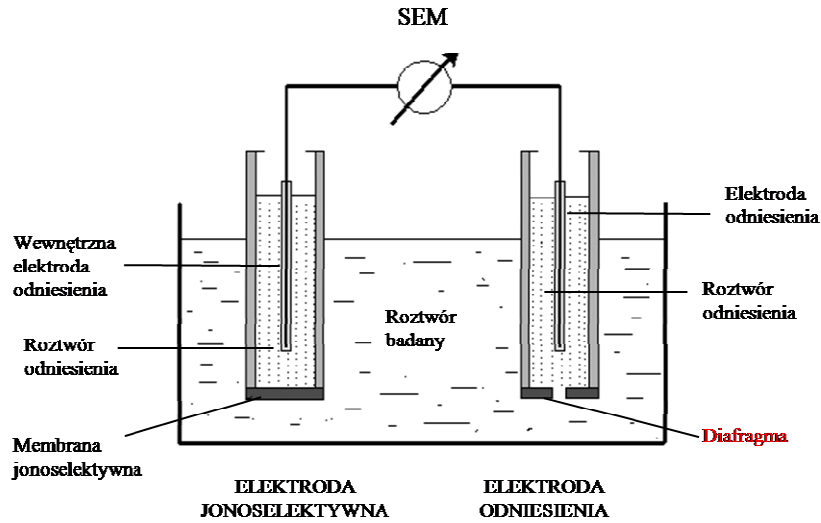


**Rys. 25.** Porównanie krzywych potencjał-czas wyznaczonych przy pomocy modelu Morfa i NPP. Wyniki uzyskane dla wartości współczynnika wymiany  $K_{ij} = 10^{-5}$ .

Reasumując, wyniki przedstawione w niniejszym podrozdziale dowodzą ogromnej uniwersalności modelu NPP oraz potwierdzają fakt, iż rozwiązania analityczne są szczególnymi przypadkami rozwiązania układu równań Nernsta-Plancka-Poissona. Ponadto, aby uzyskać zgodność między modelami należy stosować bardzo duże (i poprzez to niefizyczne dla elektrod jonoselektywnych) wartości heterogenicznych stałych szybkości, co wynika z założeń przyjętych przy wyprowadzaniu równań analitycznych oraz faktu, iż modele te nie uwzględniają w ogóle kinetyki transportu ładunku poprzez granice faz, skupiając się głównie na zjawiskach zachodzących w warstwie dyfuzyjnej roztworu. Tutaj również ujawnia się przewaga modelu NPP, model ten nie jest ograniczony tylko do jednego obszaru – wydaje się, że jedynym ograniczeniem co do liczby warstw, a także, co warto podkreślić, składników, jest efektywność symulacji.

## 5.2. Potencjały złączy cieczy

Niniejszy rozdział poświęcony został zastosowaniu modelu Nernsta-Plancka-Poissona w symulacjach potencjałów złączy cieczy (ang. *liquid junctions*). Złącze cieczy powstaje w wyniku kontaktu dwu roztworów elektrolitów (np. w diafragmie elektrody odniesienia, Rys. 26), których składniki jonowe posiadają różne współczynniki dyfuzji [2, 63, 64, 65]. Różnica w ruchliwości jonów w fazach roztworów powoduje powstanie ładunku przestrzennego, więc w układzie tym dominować będzie potencjał dyfuzyjny, opisany równaniem (7). Potencjał ten stanowi pewien składnik mierzonej różnicy potencjału elektrody jonoselektywnej i elektrody odniesienia, dlatego znajomość jego wartości i późniejsza eliminacja [66] jest korzystna z punktu widzenia poprawności odczytywanych wartości potencjału membranowego.



Rys. 26. Schemat układu pomiarowego w potencjometrii z elektrodą jonoselektywną i elektrodą odniesienia.

Do porównania wyników obliczeń NPP wykorzystane zostały modele Hendersona i Plancka, w których potencjał dyfuzyjny opisany jest równaniami odpowiednio (65) oraz (66).

$$\varphi_D = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_{i=1}^r z_i D_i (c_i(d) - c_i(0))}{\sum_{i=1}^r z_i^2 D_i (c_i(d) - c_i(0))} \ln \left( \frac{\sum_{i=1}^r z_i^2 D_i c_i(d)}{\sum_{i=1}^r z_i^2 D_i c_i(0)} \right); \quad (i=1, \dots, r) \quad (65)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\xi U_{k,R} - U_{k,L}}{U_{a,R} - U_{a,L}} - \frac{\ln C - \ln \xi}{\ln C + \ln \xi} \frac{\xi C - 1}{C - \xi} = 0 \\
& U_{k,R} = \sum_i c_{i,R}^k D_i^k; \quad i = 1, \dots, r \\
& U_{k,L} = \sum_i c_{i,L}^k D_i^k; \quad i = 1, \dots, r \\
& U_{a,R} = \sum_i c_{i,R}^a D_i^a; \quad i = 1, \dots, r \\
& U_{a,L} = \sum_i c_{i,L}^a D_i^a; \quad i = 1, \dots, r \\
& C = \frac{\sum_i c_{i,R}^k + \sum_i c_{i,R}^a}{\sum_i c_{i,L}^k + \sum_i c_{i,L}^a} \\
& \varphi_D = \frac{RT}{F} \ln \xi
\end{aligned} \tag{66}$$

gdzie:  $c_i^k$  i  $c_i^a$  to stężenia odpowiednio kationów i anionów

Dla rozwiązania równania Plancka<sup>25</sup> niezbędne jest znalezienie wartości pomocniczego parametru  $\xi$ , która spełnia pierwsze z równań (66). Oznacza to konieczność rozwiązania nieliniowego równania z jedną niewiadomą. W tym celu zastosowana została metoda połowienia przedziału (bisekcji).

Rozpatrywany układ składa się z dwu wodnych roztworów elektrolitów rozdzielonych warstwą czystej wody, więc dla czasu  $t=0$  stężenia wszystkich składników w tej warstwie  $c_{i,M}(0,x)=0$ . Przyjęte zostało, że roztwór lewy dla każdego z rozpatrywanych przypadków stanowi elektrolit o takim samym składzie i stężeniu – 3.5[M] roztwór KCl. Ponieważ podobnie jak w symulacjach odpowiedzi elektrod jonoselektywnych zastosowane zostały warunki brzegowe Changa-Jaffégo, dla uniknięcia wpływu kinetyki przejścia jonu do „membrany” przyjęto wysokie wartości heterogenicznych stałych szybkości dla wszystkich jonów, Tabela 4.

---

<sup>25</sup> Morf [2] uogólnił model Plancka na przypadek dwu klas ruchomych jonów jednakowych co do wartości bezwzględnej liczbach ładunkowych  $|z_i| \geq 1$  oraz równych współczynnikach aktywności. W modelu tym w miejsce współczynników dyfuzji indywidualnych składników został wprowadzony średni współczynnik dyfuzji dla każdej z klas jonów.



**Tabela 4.** Warunki początkowe dla symulacji potencjałów złączy cieczy. Przyjęto grubość warstwy  $d = 10^{-4}$  [m], względną stałą dielektryczną ośrodka  $\epsilon = 79$ . Heterogeniczne stałe szybkości dla wszystkich składników oraz każdego kierunku są równe:  $k_i = k_{i,bL} = k_{i,jL} = k_{i,bR} = k_{i,jR}$ .

	$c_{iL}$ [M]	$c_{iR}$ [M]	$D_i \times 10^{-9}$ [ $m^2 s^{-1}$ ]	$k_i$ [ $ms^{-1}$ ]
$K^+$	$(10^{-3} \div 1)$ $z_{kat}$	3.5	1.98	100
$Na^+$		0	1.35	100
$Ca^{2+}$		0	0.798	100
$H^+$		0	9.32	100
$Cl^-$		3.5	2.01	100

Liczby przedstawione w Tabeli 5 ukazują zadowalającą zgodność pomiędzy wynikami otrzymanymi na podstawie różnych modeli. Można zauważyć, iż wartości potencjału wyliczone podczas symulacji NPP są generalnie bliższe wartościom otrzymanym z modelu Plancka. Jest to najprawdopodobniej spowodowane przyjęciem przez Hendersona nieco mniej realistycznych w stosunku do modelu Plancka założeń umożliwiających rozwiązanie równania na potencjał dyfuzyjny (liniowość stężeń składników w membranie może być zbyt silnym założeniem). Najważniejszym założeniem modelu Hendersona jest liniowy rozkład stężeń, podczas gdy model Plancka oparty jest m.in. na założeniu  $J_i = const(x)$ .

**Tabela 5.** Porównanie wyników symulacji potencjałów złączy cieczy dla warunków podanych w Tabela 4.

	Stężenia składników w roztworze lewym, $c_{i,L}$ [M]	Stężenie składników w roztworze prawym, $c_{i,R} = 3.5[M]$ KCl		
		Potencjał dyfuzyjny, $\varphi_D$ [mV]		
		Model Hendersona	Model Plancka	NPP
KCl	1	-0.2197	-0.2420	-0.2275
	0.1	-0.6234	-0.6868	-0.6882
	0.01	-1.0272	-1.1317	-1.1340
	0.001	-1.4309	-1.5765	-1.4246
NaCl	1	1.9269	1.8821	1.8823
	0.1	-0.21053	-0.2659	-0.2492
	0.01	-0.9875	-1.0659	-1.0507
	0.001	-1.4520	-1.5675	-1.4131
CaCl <sub>2</sub>	0.5	3.7480	(26)	3.5523
	0.05	0.1779		0.1296
	0.005	-0.9151		-0.9321
	0.0005	-1.4315		-1.3737
HCl	1	-15.0921	-16.2063	-16.1937
	0.1	-4.1538	-4.9608	-5.0361
	0.01	-1.5040	-1.8781	-1.9014
	0.001	-1.3455	-1.6806	-1.5192

### 5.3. Symulacje widm impedancyjnych

W rozdziale tym przedstawione zostaną wyniki symulacji widm impedancyjnych, otrzymane dla różnych sposobów zaburzenia układu.

Przeciwieństwem sytuacji opisanej w Tabela 3 są warunki przedstawione w Tabela 6. W tym przypadku heterogeniczne stałe szybkości dla obydwu kationów są sobie równe, kation  $J^+$

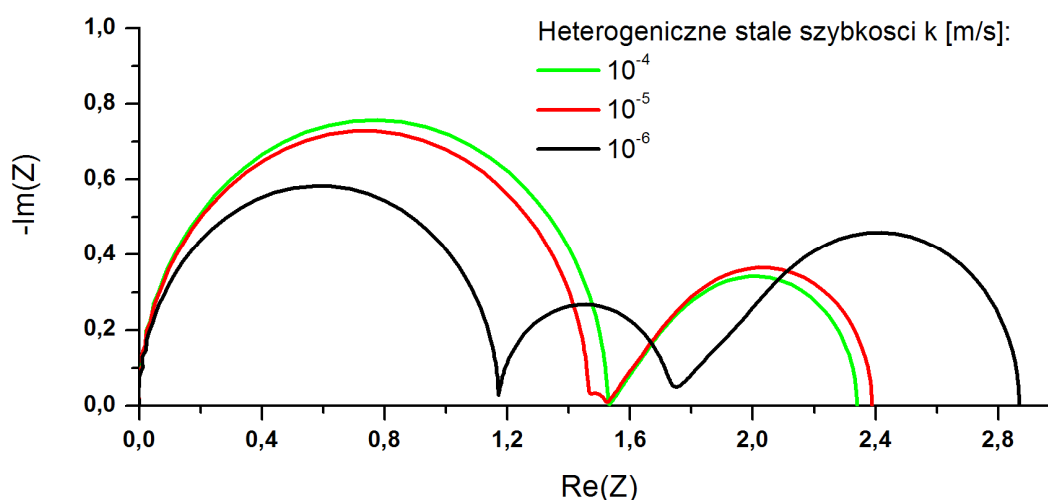
<sup>26</sup> Model Plancka można stosować jedynie dla jonów o liczbach ładunkowych  $|z_i| = 1$  (uwagi dotyczące uogólnienia Morfa – strona 64).

posiada natomiast o rząd wyższy współczynnik dyfuzji. Dane te sugerują, że w układzie na skutek różnej szybkości dyfuzji powinien pojawić się ładunek przestrzenny i co za tym idzie potencjał dyfuzyjny będzie znaczącym składnikiem potencjału membranowego.

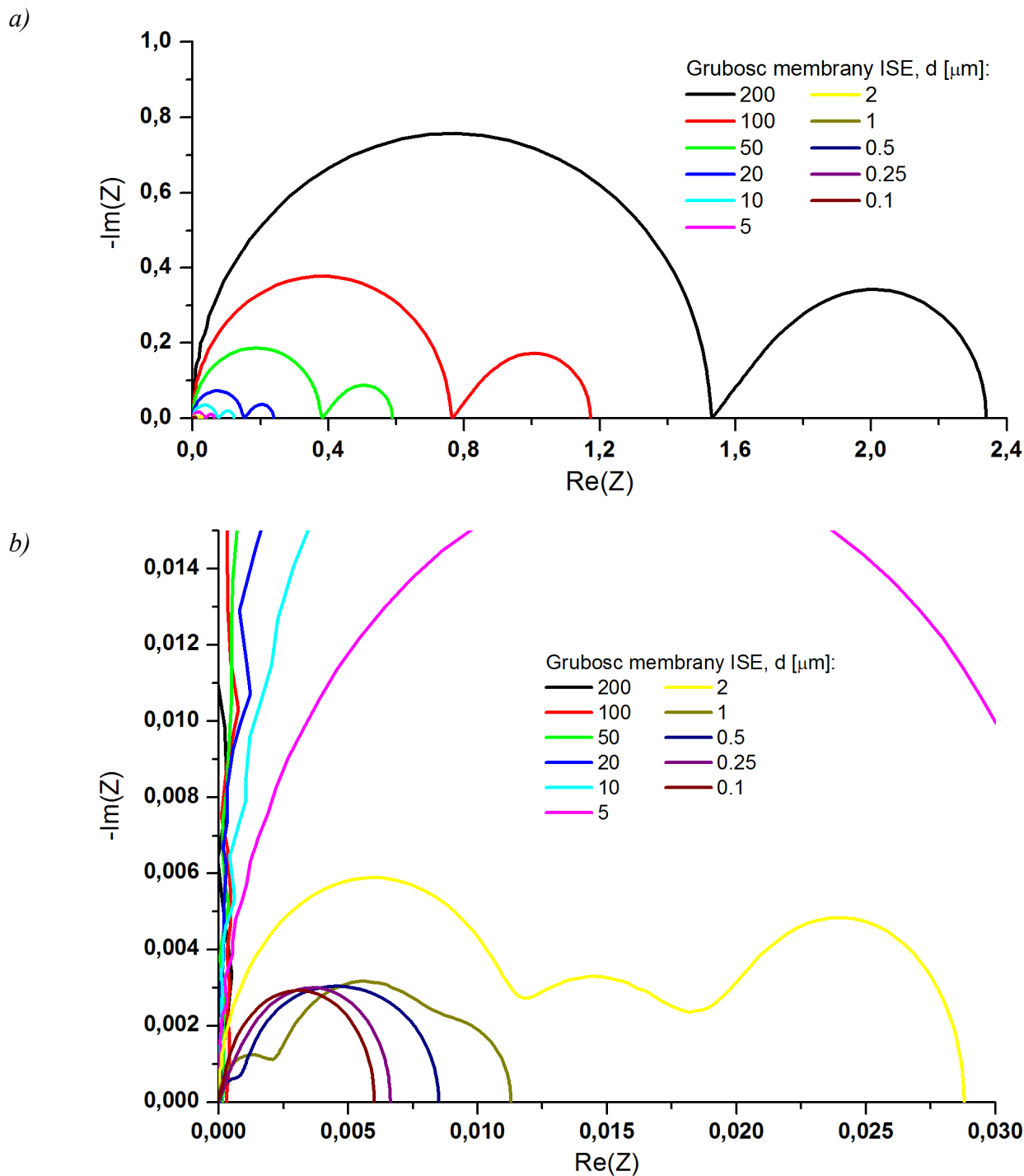
**Tabela 6.** Dane dla symulacji widm impedancyjnych. Układ dwu kationów o różnych liczbach ładunkowych  $z_i$ .

	$c_{iL}$ [M]	$c_{iM}$ [M]	$c_{iR}$ [M]	$D_i$ [ $m^2s^{-1}$ ]	$k_i$ [ $ms^{-1}$ ]
$J^+$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	0	$10^{-10}$	$10^{-6} \div 10^{-4}$
$I^+$	0	0	$10^{-3}$	$10^{-11}$	$10^{-6} \div 10^{-4}$
$R^-$	0	$10^{-3}$	0	$10^{-11}$	0

Dla danych z Tabela 6 wykonane zostały symulacje widm impedancyjnych przy zastosowaniu różnych wartości heterogenicznych stałych szybkości  $k_i$ , Rys. 27. Rezultaty pokazują, że wraz ze zmniejszaniem wartości heterogenicznej stałej szybkości rośnie opór przejścia jonów przez granicę faz roztwór-membrana, co na widmach impedancyjnych objawia się pojawieniem łuku impedancyjnego w zakresie średnich częstotliwości.



**Rys. 27.** Widma impedancyjne wyliczone dla danych z Tabela 6 i różnych wartości heterogenicznych stałych szybkości.



**Rys. 28.** Wpływ grubości membrany na kształt widm impedancyjnych. Rysunek b) stanowi powiększenie fragmentu rysunku a).

W celu sprawdzenia czy średnio-częstotliwościowy łuk impedancyjny istnieje również dla najwyższej z podanego zbioru wartości heterogenicznej stałej szybkości,  $k = 10^{-4} [ms^{-1}]$ ,

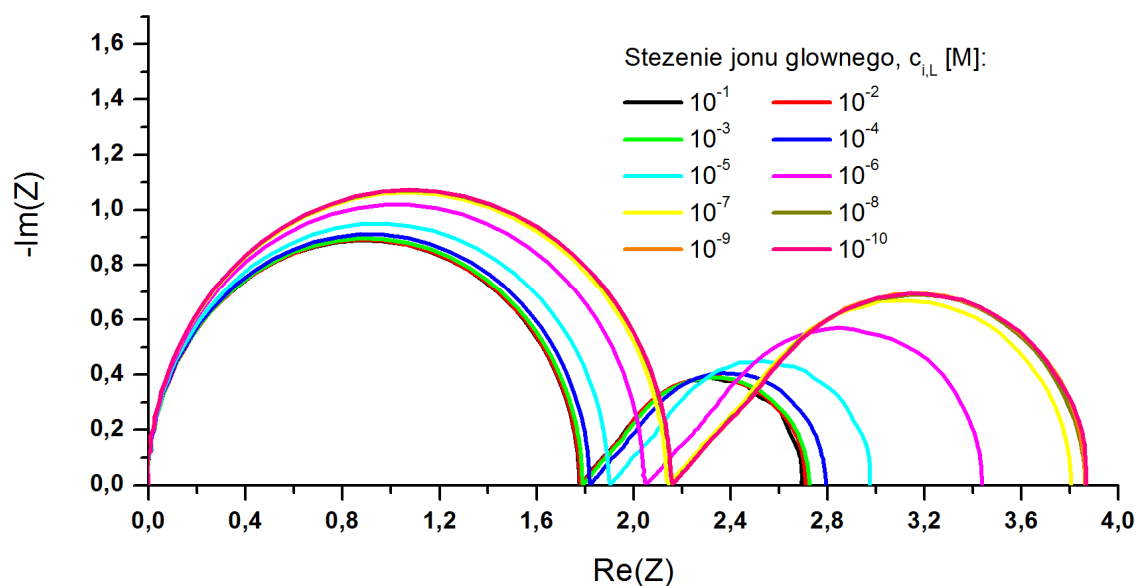
wykonano kolejną serię symulacji widm impedancyjnych dla danych z Tabela 6 dla różnych wartości grubości membrany  $d = \{200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.1\} [\mu m]$ , Rys. 28. Wyniki ukazują iż łuk ten obecny jest również dla tego przypadku, jest jedynie maskowany poprzez dwa dominujące łuki impedancyjne.

Wpływ stężenia jonu głównego można prześledzić na przykładzie układu opisanego zestawem danych z Tabela 7. W tym przypadku stężenia jonu głównego w roztworze lewym zmieniane były w zakresie  $c_{J^{2+},L} = 10^{-10} \div 10^{-1} [M]$ , przy czym stężenia pozostałych jonów były stałe.

**Tabela 7.** Dane dla symulacji widm impedancyjnych dla układu jonów o jednakowych współczynnikach dyfuzji.

Przyjęto  $\varepsilon_r = 4$ ,  $d = 2 \cdot 10^{-4} m$ .

	$c_{iL}$	$c_{iM}$	$c_{iR}$	$D_i$	$k_{i,fl}$	$k_{i,bL}$	$k_{i,bR}$	$k_{i,fr}$
	[M]	[M]	[M]	$[m^2s^{-1}]$	$[ms^{-1}]$	$[ms^{-1}]$	$[ms^{-1}]$	$[ms^{-1}]$
$J^{2+}$	$10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	1	$10^{-11}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
$I^+$	0.15	0	0	$10^{-11}$	$4.472 \times 10^{-7}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$4.472 \times 10^{-7}$
$R^-$	0	$10^{-3}$	0	$10^{-11}$	0	0	0	0



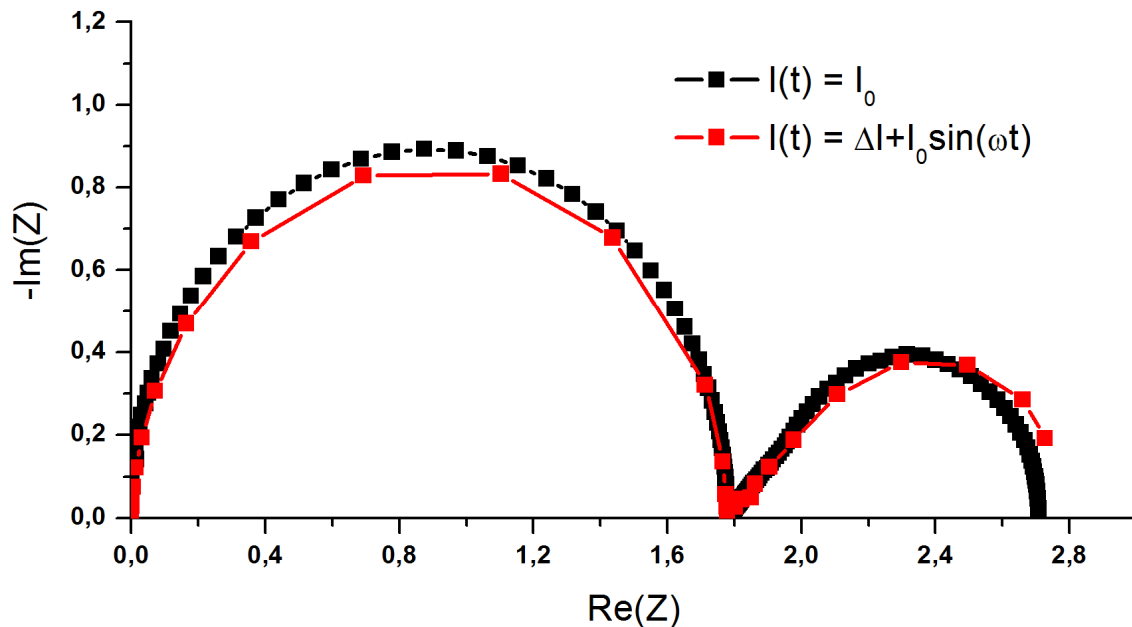
**Rys. 29.** Rezultaty symulacji widm impedancyjnych dla układu z Tabela 7.

Wzrost stężenia jonu głównego  $J^{2+}$  powoduje znaczne zmniejszenie wartości impedancji układu, co spowodowane jest wzrostem przewodnictwa membrany, Rys. 29, zgodnie z równaniem na przewodnictwo właściwe:

$$\kappa = \sum_i z_i^2 \frac{F^2}{RT} D_i c_i; \quad i = 1, \dots, r \quad (67)$$

Przedstawione powyżej rezultaty symulacji pozostają w zgodzie z wynikami zaprezentowanymi w pracach Kuczy i współpracowników (np. [67, 68]).

Dla danych z Tabela 7 wykonano symulacje widm impedancyjnych przy zastosowaniu sygnałów zaburzających opisanych różnymi funkcjami, Rys. 30. Wyniki ukazują znaczne podobieństwo w kształcie łuków impedancyjnych, przy czym czas niezbędny na wygenerowanie widma dla metody z wykorzystaniem sygnału sinusoidalnego był kilkukrotnie krótszy (ok. 1h dla sygnału opisanego funkcją Heaviside'a i kilka minut dla wymuszenia funkcja sinus).



**Rys. 30.** Wyniki symulacji widm impedancyjnych z zastosowaniem dwu różnych sygnałów zaburzających. Zgodnie z równaniami (55) i (60) podane w legendzie funkcje opisujące przebieg czasowy wymuszenia dotyczą czasów  $t > t_0$ .

#### 5.4. Zagadnienie odwrotne w symulacjach widm impedancyjnych

Celem niniejszego podrozdziału jest przedstawienie wyników testów wykorzystania algorytmu Hierarchicznej Strategii Genetycznej HGS(FP) w analizie widm impedancyjnych układów elektrochemicznych.

Generalnie istnieją dwie drogi analizy danych otrzymywanych z pomiarów EIS – analiza układów zastępczych oraz podejście oparte na modelach fizycznych, które to również zostało wykorzystane w niniejszej pracy, przy czym pierwsza metoda jest powszechnie wykorzystywana w praktyce laboratoryjnej. Metoda obwodów zastępczych, wprowadzona po raz pierwszy do elektrochemii w latach 40-tych XX wieku [69, 70], polega na konstruowaniu układów elektrycznych, które mogą wygenerować odpowiedź zgodną z widmami eksperymentalnymi, jednocześnie możliwie najlepiej odpowiadać procesom zachodzącym w układzie, jak np. ładowanie warstwy podwójnej, reakcje na granicach faz, dyfuzja składników. Obarczona jest ona szeregiem wad, takich jak nieskończona liczba obwodów (lub ich brak w ogóle), które można dopasować do danego widma (brak jednoznaczności), czy stosowanie elementów układów elektrycznych (kondensatorów, rezystorów, cewek, elementów stało-fazowych) do opisu zjawisk zachodzących w badanym układzie [36]. W rekomendacjach IUPAC [33] można znaleźć krytyczne stwierdzenie: „*It is definitely wrong to analyse experimental impedance data by just fitting it to an equivalent circuit corresponding to a trial and error. The reason for this is that the impedance response of several equivalent circuits can follow exactly the same function of frequency, only with different meanings of the corresponding elements. In addition, a fit will always be successful if an unlimited number of parameters is admitted. Without having an a priori model, the meaning of these parameters is undefined*”.

W przeciwieństwie do wyżej opisanej metody, model NPP oferuje opis zjawisk zachodzących w układzie elektrochemicznym oparty na podstawowych prawach. Może też być przedmiotem dalszych uogólnień, jak dokładniejszy opis procesów zachodzących na granicy faz, lepsze równania konstytutywne na strumieniu, czy warunki brzegowe. Co ma ogromne znaczenie, model ten wiąże bezpośrednio przyczynę (parametry fizykochemiczne układu) ze skutkiem (rejestrowane widmo impedancyjne).

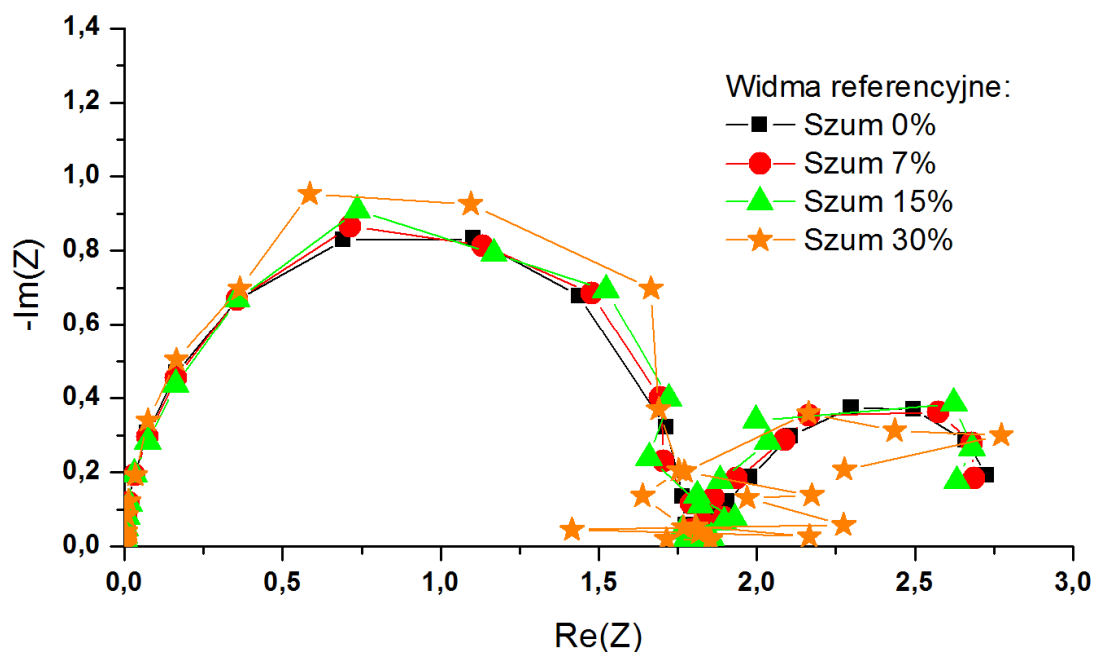
Wyniki przedstawione poniżej zostały otrzymane w toku jednakowego postępowania. Najpierw, w oparciu o model NPP oraz dane z Tabela 8 i Tabela 10, zostały wygenerowane widma impedancyjne, na które nałożono szum o różnej wartości (w zależności od przypadku -

0%, 7%, 15% i 30%). Widma te posłużyły następnie jako dane referencyjne dla symulacji HGS(FP)-NPP. Celem tych symulacji było sprawdzenie poprawności działania metody dla układów o dokładnie zdefiniowanych wartościach parametrów fizykochemicznych.

Pierwszym układem, dla którego zostały wykonane obliczenia HGS(FP)-NPP był układ o równych współczynnikach dyfuzji wszystkich składników w fazie membrany, Tabela 8, różnych natomiast wartościach heterogenicznych stałych szybkości. Układ ten odwzorowuje warunki działania elektrody jonoselektywnej.

**Tabela 8.** Parametry użyte do symulacji widm referencyjnych dla obliczeń HGS(FP)-NPP. Przyjęto  $\varepsilon_r = 4$ ,  $d = 2 \cdot 10^{-4} m$ .

	$c_{iL}$	$c_{iM}$	$c_{iR}$	$D_i$	$k_{i, fL}$	$k_{i, bL}$	$k_{i, bR}$	$k_{i, fR}$
	[M]	[M]	[M]	[ $m^2 s^{-1}$ ]	[ $ms^{-1}$ ]	[ $ms^{-1}$ ]	[ $ms^{-1}$ ]	[ $ms^{-1}$ ]
$J^{2+}$	$10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	1	$10^{-11}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
$I^+$	0.15	0	0	$10^{-11}$	$4.472 \times 10^{-7}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$4.472 \times 10^{-7}$
$R^-$	0	$10^{-3}$	0	$10^{-11}$	0	0	0	0



**Rys. 31.** Porównanie kształtów referencyjnych widm impedancyjnych, na które zostały nałożone różne wartości szumu.



Rys. 31 przedstawia widma wygenerowane dla różnych wartości nałożonego szumu, gdzie jak można zauważyć, błędem obarczone były niezależnie od siebie wartości części rzeczywistej i urojonej impedancji zespolonej. Numerycznie zrealizowane zostało to przy użyciu generatora liczb losowych dla przedziału  $[0,1]$ .

$$\begin{aligned}
 \operatorname{Re}(Z)^* &= \operatorname{Re}(Z) + A \cdot N \cdot \operatorname{Re}(Z) \\
 \operatorname{Im}(Z)^* &= \operatorname{Im}(Z) + B \cdot N \cdot \operatorname{Im}(Z) \\
 A &\in [0,1] \\
 B &\in [0,1] \\
 N &\in \{0, 0.07, 0.15, 0.30\}
 \end{aligned} \tag{68}$$

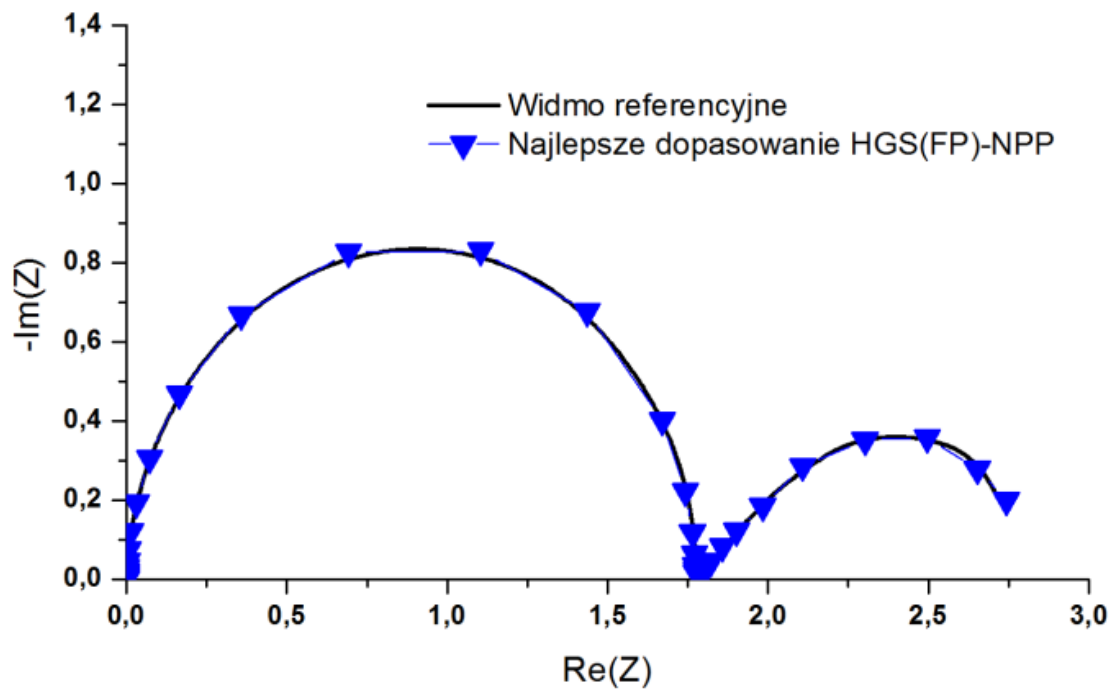
W celu określenia dokładności dopasowania zastosowana została funkcja celu (błędu) dana równaniem (69). Zawiera ona sumę wartości bezwzględnych różnic wartości obliczonych z symulacji NPP oraz eksperymentalnych (referencyjnych) odpowiednio części rzeczywistych i urojonych impedancji zespolonej dla  $i$ -tej wartości częstotliwości. Wyrażenie to zawiera również funkcje wagowe  $g^i$  i  $h^i$  pozwalające określić wagowość danego punktu częstotliwościowego dla symulacji. Dla prezentowanych wyników przyjęto  $g^i = h^i = 1$ .

$$\operatorname{Erf} = \sum_i g^i \left| \operatorname{Re}(Z_{calc}^i) - \operatorname{Re}(Z_{exp}^i) \right| + \sum_i h^i \left| \operatorname{Im}(Z_{calc}^i) - \operatorname{Im}(Z_{exp}^i) \right| \tag{69}$$

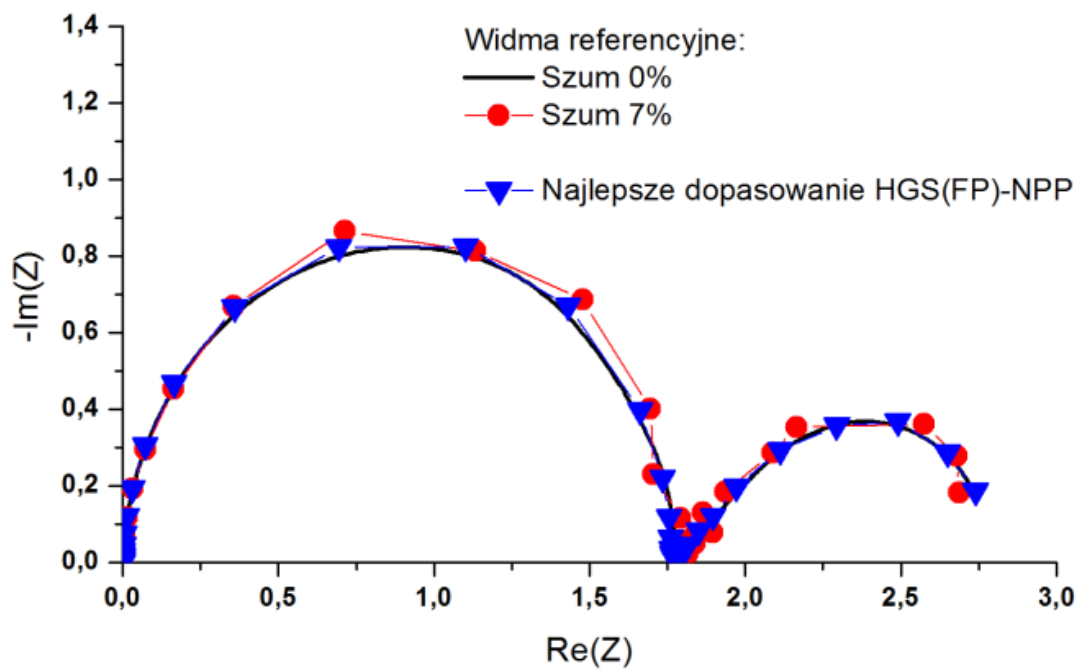
Dla przedstawionych poniżej wyników symulacji HGS(FP)-NPP funkcja celu była zależna od współczynników dyfuzji poszczególnych jonów:

$$\operatorname{Erf} = f(D_{J^{2+}}, D_{I^+}, D_{R^-}) \tag{70}$$

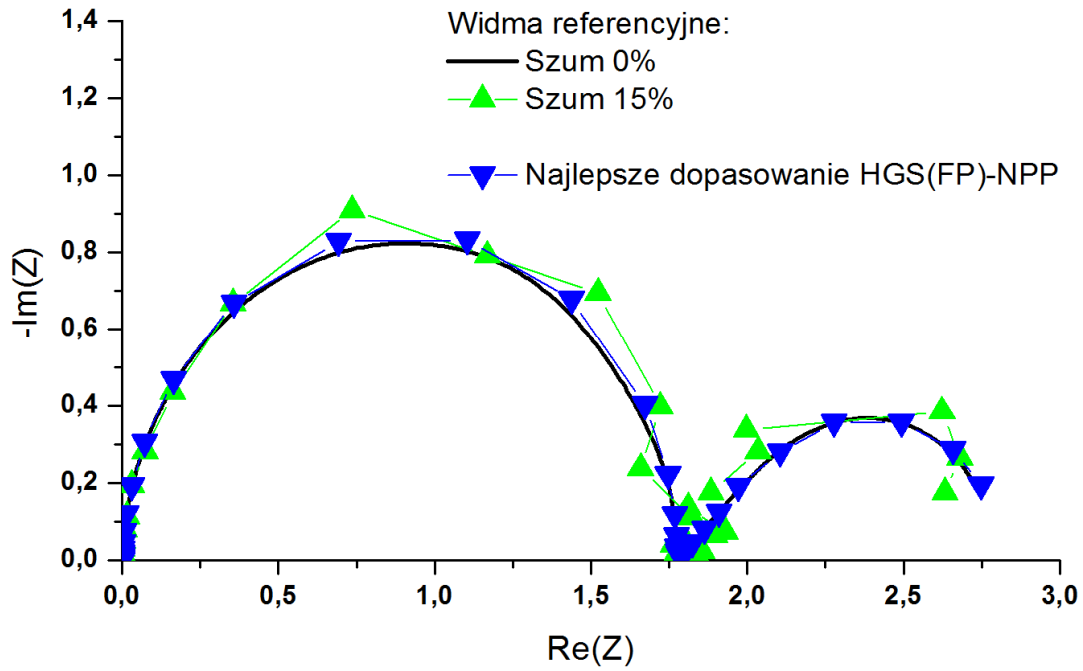
a)



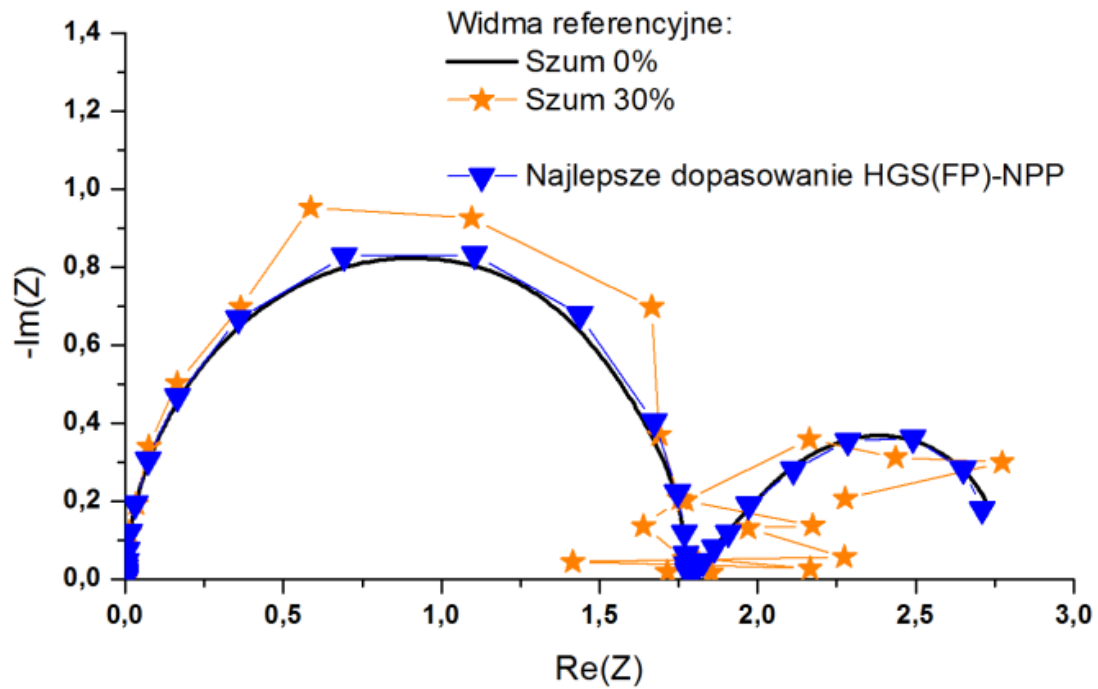
b)



c)



d)



Rys. 32. Wyniki symulacji HGS(FP)-NPP dla różnych wartości szumu nałożonego na widma referencyjne.

**Tabela 9.** Porównanie wartości współczynników dyfuzji znalezionych przy pomocy algorytmu genetycznego HGS(FP).

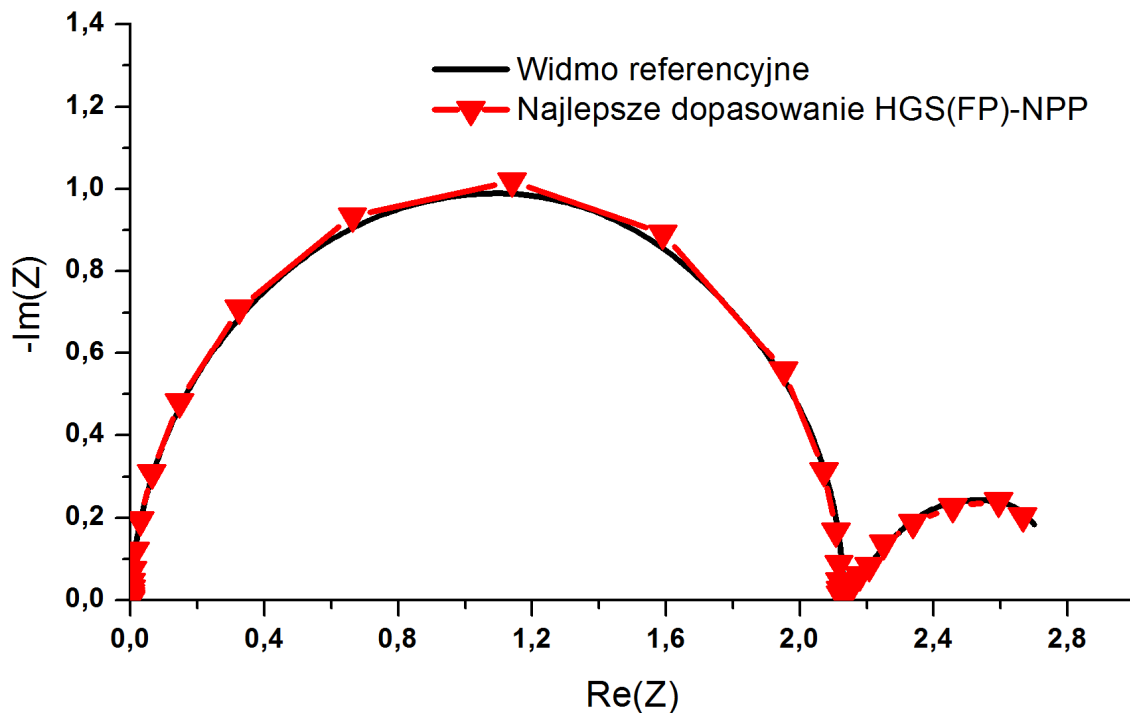
Składnik	$D_i \times 10^{-11} [m^2 s^{-1}]$				
	Wartość referencyjna	Szum 0%	Szum 7%	Szum 15%	Szum 30%
$J^{2+}$	1	0.9(99)	0.989	0.9(99)	0.9(99)
$I^+$	1	1.0059	0.9(99)	0.9(99)	0.9(99)
$R^-$	1	1.0096	0.9(99)	0.99998	0.9804

Wyniki przedstawione na Rys. 32 oraz w Tabela 9 pokazują iż metoda HGS(FP)-NPP jest w stanie znaleźć poprawne wartości szukanych parametrów nawet dla danych referencyjnych obarczonych wysokimi wartościami błędów. Dla każdego z przypadków różnica pomiędzy znalezionymi wartościami a referencyjnymi nie przekraczała 1% wartości referencyjnej.

Nieco bardziej wymagającym testem dla metody jest optymalizacja układu, w którym każdy składnik posiada różną wartość współczynnika dyfuzji, Tabela 10. Trudność związana z tym układem (podobnie jak i w powyższym przykładzie) polega na tym, iż jon interferujący  $I^+$ , którego stężenie w membranie jest o dwa rzędy niższe niż jonu głównego  $J^{2+}$ , może w niewielkim stopniu wpływać na kształt widma impedancyjnego oraz wartości impedancji. Celem tego testu jest sprawdzenie czy wartości otrzymane dla równych wartości współczynników dyfuzji nie są dziełem przypadku.

**Tabela 10.** Parametry użyte do symulacji widm referencyjnych dla obliczeń HGS(FP)-NPP. Przyjęto  $\varepsilon_r = 4$ ,  $d = 2 \cdot 10^{-4} m$ . Układ o różnych wartościach współczynników dyfuzji jonów.

	$c_{iL}$ [M]	$c_{iM}$ [M]	$c_{iR}$ [M]	$D_i$ [ $m^2 s^{-1}$ ]	$k_{i,fL}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,bL}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,bR}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,fR}$ [ $ms^{-1}$ ]
$J^{2+}$	$10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	1	$10^{-11}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
$I^+$	0.15	0	0	$0.7 \times 10^{-11}$	$4.472 \times 10^{-7}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$4.472 \times 10^{-7}$
$R^-$	0	$10^{-3}$	0	$0.5 \times 10^{-11}$	0	0	0	0



Rys. 33. Wyniki symulacji HGS(FP)-NPP dla układu o różnych współczynnikach dyfuzji jonów.

Tabela 11. Porównanie wartości współczynników zwróconych przez metodę HGS(FP)-NPP.

	Współczynnik dyfuzji $D_i [m^2 s^{-1}]$		
	Wartości referencyjne	Najlepsze dopasowanie HGS(FP)-NPP	
		Szum 0% Test I	Szum 0% Test II
$J^{2+}$	$10^{-11}$	$1.006 \times 10^{-11}$	$0.954 \times 10^{-11}$
$I^+$	$0.7 \times 10^{-11}$	$0.75 \times 10^{-11}$	$0.715 \times 10^{-11}$
$R^-$	$0.5 \times 10^{-11}$	$0.499 \times 10^{-11}$	$0.595 \times 10^{-11}$

Wyniki, Tabela 11, pokazują iż metoda HGS(FP)-NPP nie jest metodą deterministyczną – otrzymane w dwu symulacjach wyniki wyraźnie różnią się od siebie, jednocześnie pozostając zbliżone do wartości referencyjnych. Ponadto, wyniki uzyskane we wszystkich testach wskazują iż wyższą zgodność między wartościami można uzyskać ponownie prowadząc, po znalezieniu już minimów funkcji celu, symulację HGS(FP)-NPP w niewielkim otoczeniu danego minimum, ewentualnie stosując dodatkowo inną metodę optymalizacyjną [39, 40, 41, 71].

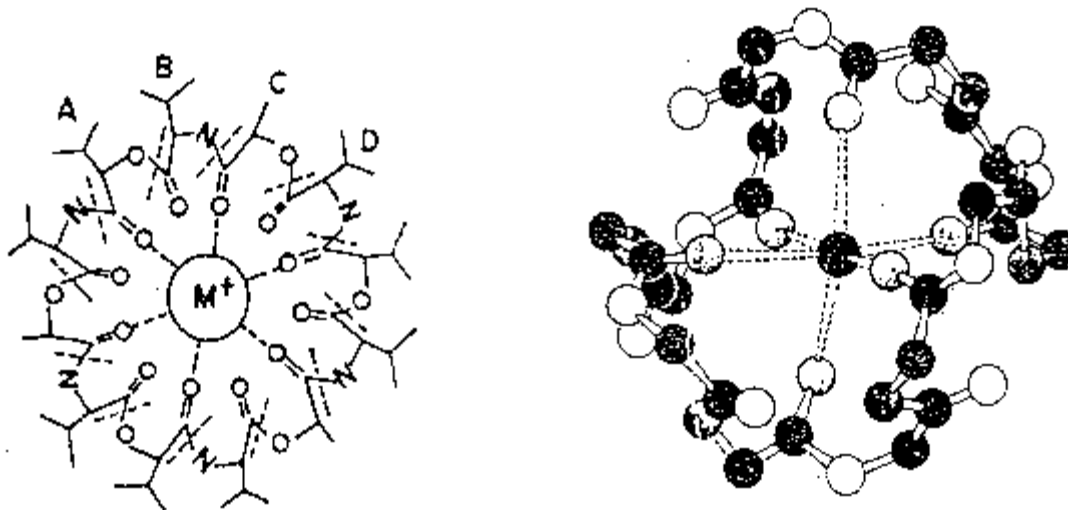
## 6. Część eksperymentalna

Naturalną konsekwencją udanych symulacji HGS(FP)-NPP wykonanych dla wcześniej wyliczonych widm referencyjnych jest porównanie modelu z eksperymentem. Jedną z lepiej poznanych membran jonoselektywnych jest membrana polimerowa PCW selektywna względem jonów potasowych, z plastyfikatorem w postaci DOS, solą tetrakis(4-fenyl-boran) potasu oraz walinomycyną pełniącą rolę jonoforu. Jest to tzw. membrana z neutralnym nośnikiem jonów. Według R.D. Armstronga membranę taką można traktować jako ciecz o wysokiej lepkości (lepkość większa ~600 razy od lepkości wody w 25°C), posiadającą niską wartość stałej dielektrycznej [72, 73] ( $\epsilon_r = 4.8$  [74]), pozwala to na stosowanie modelu jednowymiarowego w opisie transportu jonów oraz traktowanie granicy membrana-roztwór jako granicy dwu niemieszających się cieczy. Jak podają Fiedler i Ruzicka [75] membrana może przewodzić jony tylko w temperaturach powyżej temperatury przemiany szklistej, a ponieważ w temperaturze 25°C DOS stanowiący często 66% składu jest cieczą, membranę taką można traktować jako ciało szkliste. PCW w tym układzie spełnia rolę inertej matrycy, przy czym niektóre rodzaje tego polimeru pozwalają na redukcję wpływu protein na odpowiedź elektrody jonoselektywnej [76]. Ponadto, jak wskazują badania [74], dodatek PCW wpływa także na wzrost stopnia dysocjacji soli hydrofobowej i co za tym idzie na zwiększenie przewodnictwa jonowego membrany (maksymalna stopień dysocjacji tej soli - 1.0 osiągnany jest dla zawartości PCW od 40%), a także podnosi wartość względnej stałej dielektrycznej – maksymalna wartość  $\epsilon_r = 4.8$  osiągnana jest dla zawartości PCW ok. 33% [74] ( $\epsilon_r = 4.2$  dla czystego plastyfikatora – DOS).

### 6.1. Membrany jonoselektywne – membrana potasowa

W procesie transportu jonów w membranach zawierających walinomycynę wykorzystuje się różne od siebie właściwości poszczególnych części pierścienia tego antybiotyku. Ponieważ wewnętrzna część cząsteczki walinomycyny jest silnie hydrofilowa, możliwe jest „pobieranie” przez nią jonów z roztworu wodnego, jednocześnie hydrofobowe właściwości zewnętrznej jej części zapobiegają opuszczeniu przez walinomycynę fazy membrany [77, 78]. Z badań budowy

kompleksu walinomycyna- $K^+$  wiadomo, że atomy tlenu wchodzące w skład sześciu grup karbonylowych walinomycyny tworzą strukturę, stanowiącą oktaedryczną „klatkę” dla jonu potasu, której średnica odpowiada w przybliżeniu średnicy  $K^+$  [78].



**Rys. 34.** Struktura kompleksu walinomycyna- $K^+$ .

(Źródło: <http://www.bmb.leeds.ac.uk/illingworth/oxphos/poisons.htm>)

W swojej pracy Armstrong et al. [79] opisuje, wyznaczając widma impedancyjne, między innymi wpływ stosunku stężenia walinomycyny do koncentracji jonów potasu  $K^+$  i sodu  $Na^+$  na mechanizm transportu tych jonów poprzez granicę faz roztwór – membrana jonoselektywna PCW. W przypadku jonów sodu obserwowane wartości oporu przejścia ( $R_{ct}$ ) tych jonów praktycznie nie zmieniają się wraz ze zwiększaniem stężenia walinomycyny, co wg autorów świadczy o słabym kompleksowaniu  $Na^+$  przez ten jonofor. Przeciwną sytuacją obserwowaną jest w przypadku transportu jonów potasowych. O ile dla membrany nie zawierającej walinomycyny opór przejścia jonów potasowych jest porównywalny, co do rzędu wartości, z tym dla jonów sodu, zwiększając stężenie walinomycyny opór ten maleje i dla stosunku  $[Val]/[K^+] > 1.1$  wartości  $R_{ct}$  stają się niemierzalne. Stosunkowi temu odpowiada poniższy mechanizm przejścia jonów potasu – następuje przejście jonu bezpośrednio z kompleksu (faza membrany – indeks (m)) do roztworu (r). Przypadek ten odpowiada rzeczywistej elektrodzie jonoselektywnej i jest rozpatrywany w niniejszej rozprawie.



Jednocześnie w układzie będzie zachodzić reakcja kompleksowania jonów potasu, opisana poniższym schematem.



Dla wartości z zakresu  $0.95 \div 1.06$  autorzy wyżej wymienionej pracy sugerują dwuetapowy proces, w którym najpierw następuje dysocjacja kompleksu  $K^+$ -walinomycyna a następnie przejście jonu potasu do roztworu:



Oczywistym wydaje się, że stosunek ten ma również wpływ na kinetykę transportu ładunków poprzez fazę membrany. Przy dużym nadmiarze walinomycyny w stosunku do jonów potasowych, jak już wspomniano, maleje opór przejścia jonów potasu przez granicę faz roztwór – membrana, jednakże jak podają autorzy [80, 81, 82] obecność walinomycyny w fazie membrany zwiększa jedynie selektywność elektrody (np. w stosunku do jonów sodu), jednocześnie obniżając ruchliwość kompleksowanych jonów w porównaniu do membrany nie zawierającej tego jonoforu (literatura [83] podaje wartości współczynników dyfuzji walinomycyny, wyznaczone eksperymentalnie  $D_{Val} = (1.8 \pm 0.3) \times 10^{-8} [cm^2 s^{-1}]$ ). Wydaje się być to spowodowane czynnikami sterycznymi (średnica pierścienia cząsteczki walinomycyny  $6 \div 8 [\text{Å}]$  [84]) oraz masą molową kompleksu jon-walinomycyna ( $M_{Val} = 1111.32 [g \cdot mol^{-1}]$ ,  $M_K = 39.1 [g \cdot mol^{-1}]$  [85]) w stosunku do jonów nie kompleksowanych (średnica atomu potasu  $1.34 [\text{Å}]$  [85]). Z punktu widzenia symulacji jest to sytuacja korzystna, gdyż w przypadku stosunku stężeń  $[Val]/[K^+] < 1.0$  należałoby wprowadzić jeszcze jeden składnik – wolny jon potasu o wyższej ruchliwości w stosunku do kompleksu  $(KVal)^+$ , Tabela 12.



**Tabela 12.** Wartości przewodnictwa jonowego (na podstawie [72]), ruchliwości względem jonu potasu (na podstawie [72]) oraz obliczone wartości współczynnika dyfuzji jonów w membranie (opracowanie własne dla danych z [72]) dla temperatury 25°C.

Jon	Przewodnictwo jonowe $\lambda [cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}]$	Ruchliwość względem jonu $K^+$	Współczynnik dyfuzji jonu $D_i [cm^2 s^{-1}]$
$BPh_4^-$	0.011	0.1	$2.929 \times 10^{-9}$
$Na^+$	0.079	0.71	$2.104 \times 10^{-8}$
$K^+$	0.11	1.0	$2.929 \times 10^{-8}$
$(KVal)^+$	0.071	0.65	$1.891 \times 10^{-8}$ (( $1.8 \pm 0.3$ ) $\times 10^{-8}$ wg. [83] $1.51 \times 10^{-8}$ wg. [73,86] <sup>27</sup> )
$(NaVal)^+$	0.015	0.14	$3.994 \times 10^{-9}$

W rozpatrywanym układzie występuje również hydrofobowa (lipofilowa) sól potasu -  $(ClC_6H_4)BK$ . Obecność soli hydrofobowej jest podyktowane chęcią obniżenia wpływu zanieczyszczeń pochodzących ze składników, z których membrana została odlana [73] oraz zminimalizowaniem przenikania anionów z badanego roztworu i tym samym ich interferencji [87]. Jak podaje wielu autorów [73, 80, 81, 82], sól ta występuje w postaci częściowo zdysocjowanej, przy czym stopień dysocjacji, jak już wcześniej wspomniano, jest zależny od zawartości PVC [74], co pokazane jest w Tabela 13.

<sup>27</sup> Wartość ta odnosi się do cząsteczki walinomycyny bez przyłączonego jonu, dla membrany 66%PVC+33%DOS.

**Tabela 13.** Zależność stopnia dysocjacji soli hydrofobowej ((C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)BNa) od zawartości PVC. Na podstawie [74].

Skład	Stopień dysocjacji
Czysty DOS	$<2 \times 10^{-3}$
15% PVC	0.15
33% PVC	0.74
40% PVC	1.00

Obecność w układzie dwu reakcji wymaga, w odczuciu autora niniejszej rozprawy, włączenia do równania zachowania masy członu reakcyjnego oraz uwzględnienia dyfuzji „pustych” cząsteczek walinomycyny i co za tym idzie jej wpływu na kinetykę reakcji kompleksowania jonów potasu. Dla reakcji danej równaniem (72) można zapisać poniższe równanie w postaci różniczkowej opisujące jej kinetykę. Jest to równanie reakcji rzędu drugiego, jednocześnie rzędu pierwszego ze względu na poszczególne substraty.

$$\frac{\partial c_{(KVal)^+}}{\partial t} = k_1 c_{K^+} c_{Val} \quad (74)$$

Reakcja dysocjacji kompleksu (71) jest reakcją rzędu pierwszego, jej szybkość będzie zależna jedynie od stężenia  $(KVal)^+$ .

$$\frac{\partial c_{(KVal)^+}}{\partial t} = -k_2 c_{(KVal)^+} \quad (75)$$

W układzie obecne mogą być składniki zarówno jonowe, jak i w postaci obojętnych cząsteczek:  $K^+$ ,  $(KVal)^+$ ,  $Val$ ,  $(ClC_6H_4)B^-$ ,  $(ClC_6H_4)BK$ . W obszarze rozważanej membrany mogą zachodzić reakcje kompleksowania jonów potasu, reakcja (76), dysocjacja tych kompleksów (77) dysocjacja cząsteczek soli hydrofobowej (80). Reakjom tym towarzyszyć będą zmiany stężeń poszczególnych substratów i produktów. Całkowita zmiana stężenia danego składnika w dowolnym punkcie obszaru będzie zależna zarówno od kinetyki samej reakcji, jak również od procesu dyfuzji substratów i produktów oraz, w przypadku reakcji potasu i walinomycyny, od szybkości przejścia jonu  $K^+$  poprzez granicę roztwór-membrana.

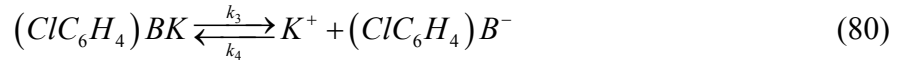


Dla powyższych równań można zapisać:

$$\frac{\partial c_{(KVal)}^+}{\partial t} = -\frac{\partial c_{K^+}}{\partial t} = -\frac{\partial c_{Val}}{\partial t} = k_1 c_{K^+} c_{Val} \quad (78)$$

$$\frac{\partial c_{(KVal)}^+}{\partial t} = -\frac{\partial c_{K^+}}{\partial t} = -\frac{\partial c_{Val}}{\partial t} = -k_2 c_{(KVal)}^+ \quad (79)$$

Jony potasu w układzie mogą pojawić się również w następstwie reakcji dysocjacji soli hydrofobowej:



Całkowita zmiana stężenia jonów potasu na brzegu, na którym zachodzi reakcja (76) może być opisana równaniem:

$$\frac{\partial c_{K^+}(t,0)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{K^+}(t,0)}{\partial x} - k_1 c_{K^+}(t,0) c_{Val}(t,0) + k_3 c_{(ClC_6H_4)BK}(t,0) - k_4 c_{K^+}(t,0) c_{(ClC_6H_4)B^-}(t,0) \quad (81)$$

gdzie:  $J_{K^+}(t,0) = k_{K^+jL} c_{K^+L} - k_{K^+bL} c_{K^+}(t,0)$

Na przeciwnym brzegu:

$$\frac{\partial c_{K^+}(t,d)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{K^+}(t,d)}{\partial x} + k_2 c_{(KVal)}^+(t,d) + k_3 c_{(ClC_6H_4)BK}(t,d) - k_4 c_{K^+}(t,d) c_{(ClC_6H_4)B^-}(t,d) \quad (82)$$

gdzie:  $J_{K^+}(t,d) = -k_{K^+jR} c_{K^+R} + k_{K^+bR} c_{K^+}(t,d)$

Dla walinomycyny równania zachowania masy będą mieć postać:

$$\frac{\partial c_{Val}(t,0)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{Val}(t,0)}{\partial x} - k_1 c_{K^+}(t,0) c_{Val}(t,0) \quad (83)$$

gdzie:  $J_{Val}(t,0) = 0$  (co jest równoważne  $J_{Val}(t,0) = k_{ValfL} c_{ValL} - k_{ValbL} c_{Val}(t,0)$  dla przypadku gdy  $k_{ValfL} = k_{ValbL} = 0$ ),

$$\frac{\partial c_{Val}(t,d)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{Val}(t,d)}{\partial x} + k_2 c_{(KVal)^+}(t,d) \quad (84)$$

gdzie:  $J_{Val}(t,d) = 0$ .

Zgodnie z reakcją (76) walinomycyna i jony potasu tworzą kompleksy obdarzone ładunkiem  $(KVal)^+$ .

$$\frac{\partial c_{(KVal)^+}(t,0)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{(KVal)^+}(t,0)}{\partial x} + k_1 c_{K^+}(t,0) c_{Val}(t,0) \quad (85)$$

gdzie:  $J_{(KVal)^+}(t,0) = 0$ .

$$\frac{\partial c_{(KVal)^+}(t,d)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{(KVal)^+}(t,d)}{\partial x} - k_2 c_{(KVal)^+}(t,d) \quad (86)$$

Przeciwniony  $(CIC_6H_4)B^-$  powstają na skutek reakcji dysocjacji soli hydrofobowej (80).

$$\frac{\partial c_{(CIC_6H_4)B^-}(t,x)}{\partial t} = -\frac{\partial J_{(CIC_6H_4)B^-}(t,x)}{\partial x} - k_3 c_{K^+}(t,x) c_{(CIC_6H_4)B^-}(t,x) + k_4 c_{(CIC_6H_4)BK}(t,x); \quad (87)$$

$x \in [0, d]$

Dla uproszczenia modelu reakcja (80) zostanie potraktowana jako reakcja nieodwracalna, stała  $k_3 = 0$ , jednocześnie sól hydrofobowa  $(CIC_6H_4)BK$  będzie traktowana dla czasu  $t = 0$  jako całkowicie zdysocjowana, a więc stężenie  $c_{(CIC_6H_4)BK}(0, x) = 0$ .

**Tabela 14.** Wartości stałych szybkości reakcji kompleksowania i dysocjacji.

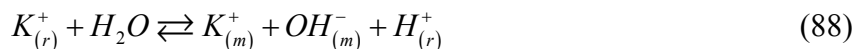
Autor	$k_1 [M^{-1}s^{-1}]$	$k_2 [s^{-1}]$	$K = \frac{k_1}{k_2}$
G.Stark et al.[88] <sup>*)</sup>	$4.88 \times 10^4$	$4.55 \times 10^4$	1.07
D. H. Haynes [89] <sup>**)</sup>	$1.1 \times 10^5$	$21 \pm 5$	$5 \times 10^3$
M. Ueno [90] <sup>***)</sup>	$80 \times 10^3 [l/mol]$	-	-

<sup>\*)</sup> Eksperyment relaksacyjny wykonany na membranie lipidowej,  $c_{K^+} = 1 [M]$ ,  $c_{Val} = 10^{-7} [M]$ .

<sup>\*\*)</sup> Badanie szybkości reakcji dla walinomycyny w roztworze  $CH_3OH + CHCl_3$  (80:20),  $c_{Val} = 2.3 \times 10^{-2} [M]$  i  $c_{Val} = 4.6 \times 10^{-2} [M]$ .

<sup>\*\*\*)</sup> Dane dla biologicznej membrany (membrany liposomowej).

Wielu autorów [73, 83] wspomina o możliwości występowania wody w fazie membrany. Substancja ta może pochodzić z wilgoci zawartej w powietrzu, jak również być skutkiem penetrowania membrany przez rozpuszczalniki roztworów, z którymi membrana pozostaje w kontakcie. Wg Thomy i Morfa [83] między wodą zawartą w membranie a jonami potasu przechodzącymi z roztworu powinna zachodzić reakcja, podczas której woda ulegałaby dysocjacji na proton i anion hydroksylowy, który również mógłby dyfundować dając pewien wkład do całkowitego przewodnictwa membrany.



Jednakże autorzy ci opisują układ, w którym nie występuje sól hydrofobowa, będąca faktycznie głównym źródłem anionów, ponadto prowadzą eksperyment (elektrodializy) w zakresie potencjałów dużo wyższych ( $0 \div 80 [V]$ ) od tych, przy których pracuje jonoselektywna elektroda potasowa (rzędu ułamków wolta). Armstrong i Horvai [73] sugerują, że woda może występować (w stężeniu  $0.6 [M]$ , współczynnik dyfuzji wody  $D_{H_2O} = 3 \times 10^{-7} [cm^2 s^{-1}]$ ) w fazie membrany w postaci pojedynczych cząsteczek, jak również w postaci merów, tworząc układ podobny do roztworów koloidalnych.

## 6.2. Aparatura i odczynniki. Przygotowanie elektrod.

Membrany użyte w niniejszej pracy zostały przygotowane w sposób przedstawiony przez Craggsa i współpracowników [91], polegający na odlaniu folii polimerowej, z której następnie wycięto krążki o określonej średnicy.

Tabela 15. Skład przygotowanych membran.

Składnik	% wagowy	Masa molowa [g/mol]	Stężenie [mol/dm <sup>3</sup> ]
PVC	32	<sup>28</sup>	-
Dioctyl sebacate (DOS)	66.5	426.68	$4.53 \times 10^{-1}$
Walinomycyna	1	1111.34	$2.61 \times 10^{-3}$
Tetrakis(4-chlorophenyl)borate potassium (KTCIBPh <sub>4</sub> , (ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )BK)	0.5	496.11	$2.93 \times 10^{-3}$

Tak przygotowane dwie membrany zostały zainstalowane w korpusach elektrod jonoselektywnych firmy Mineral. Elektrolit wewnętrzny ISE stanowił roztwór wodny KCl o stężeniu  $0.1[M]$ . Wykonano kondycjonowanie w  $0.1[M]$  roztworze wodnym KCl. W celu sprawdzenia poprawności działania elektrod wyznaczono krzywą kalibracyjną dla roztworów KCl o ściśle określonych stężeniach.

Układ pomiarowy EIS został zestawiony z trzech elektrod:

- Pracująca – elektroda PVC z walinomycyną jako jonoforem,
- Odniesienia – zastosowano elektrodę chloro-srebrową,
- Pomocnicza – pręt z węgla szklistego.

Pomiar impedancji wykonany został przy użyciu analizatora elektrochemicznego Autlab PGSTAT100 (firmy Metrohm Autolab B.V.) i modułu FRA2 (firmy Metrohm Autolab B.V.). Elektrody zanurzone zostały w naczynku wypełnionym  $0.1[M]$  roztworem wodnym KCl. Dla przygotowanych elektrod jonoselektywnych zarejestrowano trzy widma impedancyjne przy różnych wartościach amplitudy sygnału wymuszającego ( $V_0 = \{5, 10, 20\}[mV]$ ), sygnał

<sup>28</sup> Wartość zależna od długości łańcucha polimeru.

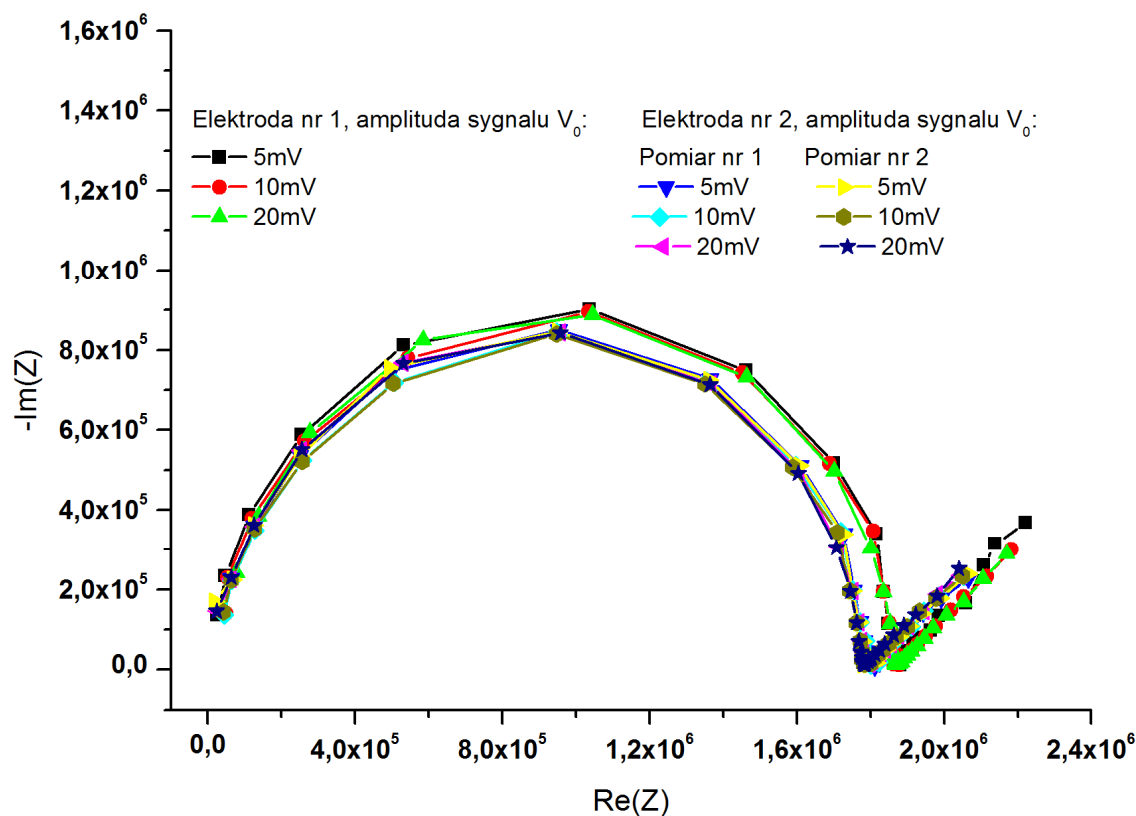
potencjałowy opisany funkcją sinus), każde widmo składało się z 30 punktów odpowiadającym częstotliwościom z zakresu  $f = 0.01 \div 10^4 [Hz]$ , Rys. 35.

**Tabela 16.** Stężenia składników obojętnych elektrycznie i jonowych w przygotowanej membranie.

Składnik	Stężenie [mol/dm <sup>3</sup> ]	Stężenie <sup>*)</sup> [mol/dm <sup>3</sup> ]
Walinomycyna	$2.61 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-3}$
Kompleks $(KVal)^+$	-	$3 \times 10^{-3}$
Wolne jony $K^+$	-	$<10^{-6}$
$(ClC_6H_4)B^-$	$2.93 \times 10^{-3}$ **)	$3 \times 10^{-4}$
Para jonowa $(KVal)^+ - (ClC_6H_4)B^-$	-	$7 \times 10^{-4}$

\*) Na podstawie [73]. Autorzy ci przyjęli stopień dysocjacji soli hydrofobowej 1.0.

\*\*) Obliczone dla stopnia dysocjacji  $(ClC_6H_4)BK$   $\beta = 1.0$



Rys. 35. Widma eksperymentalne wyznaczone dla elektrody potasowej o grubości  $d = 250 [\mu m]$  w zakresie częstotliwości  $f = 0.01 \div 10^4 [Hz]$ .

### 6.3. Porównanie wyników obliczeń i eksperymentu

W oparciu o dane z Tabela 17 przeprowadzono symulacje widm impedancyjnych dla elektrody potasowej PVC.

Zastosowany został model NPP bez uwzględnienia reakcji jonoforu z jonami potasu i dysocjacji soli lipofilowej. Przyjęto poniższe założenia upraszczające opis układu:

1. W chwili  $t = 0$  w fazie membrany obecna jest tylko niewielka ilość jonów potasu ( $c_{K^+,M}(0, x) = 0.32 \times 10^{-3} [M]$ ).
2. Wszystkie jony potasu są wychwytywane przez cząsteczki walinomycyny.
3. Sól hydrofobowa potasu jest całkowicie zdysocjowana.
4. Obecność i wpływ dyfuzji wolnych cząsteczek walinomycyny są pominięte w opisie procesu.

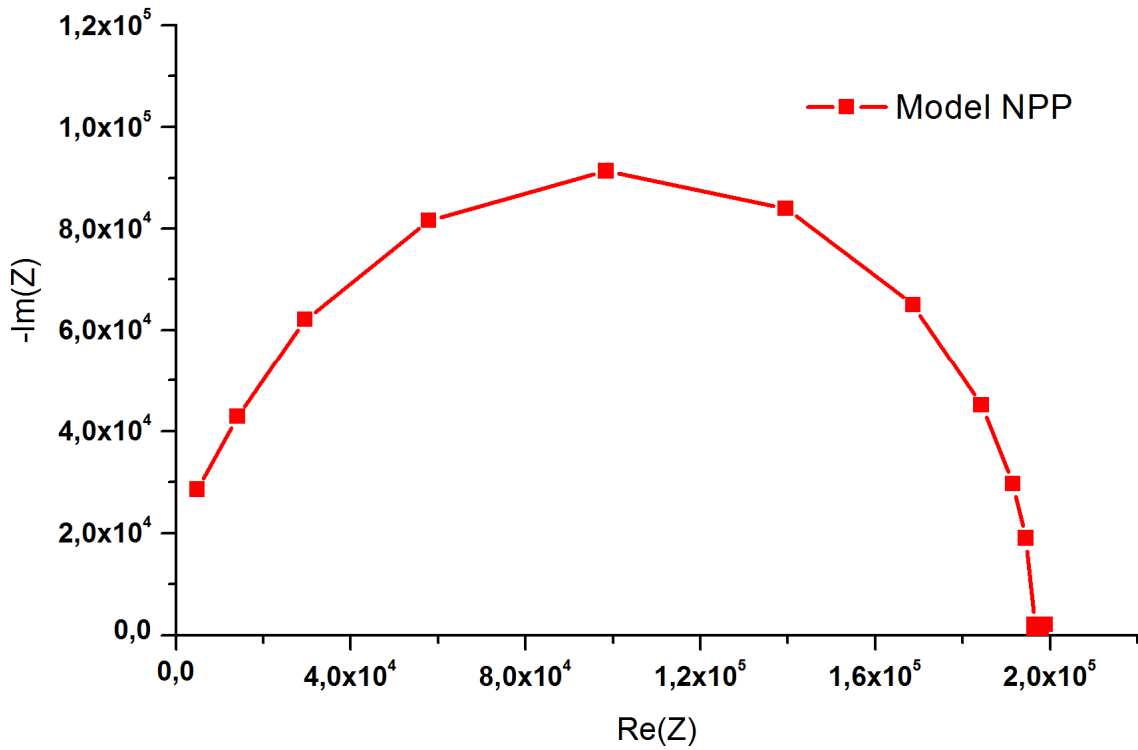


5. Jony  $K^+$  zaraz po przekroczeniu granicy faz membrana-roztwór są przyłączane przez walinomycynę. Reakcja ta, podobnie jak dysocjacja kompleksu  $(KVal)^+$ , zachodzi z nieskończoną szybkością. Heterogeniczne stałe szybkości przejścia jonu limitują szybkości tych reakcji.
6. Aniony są blokowane na granicach faz.

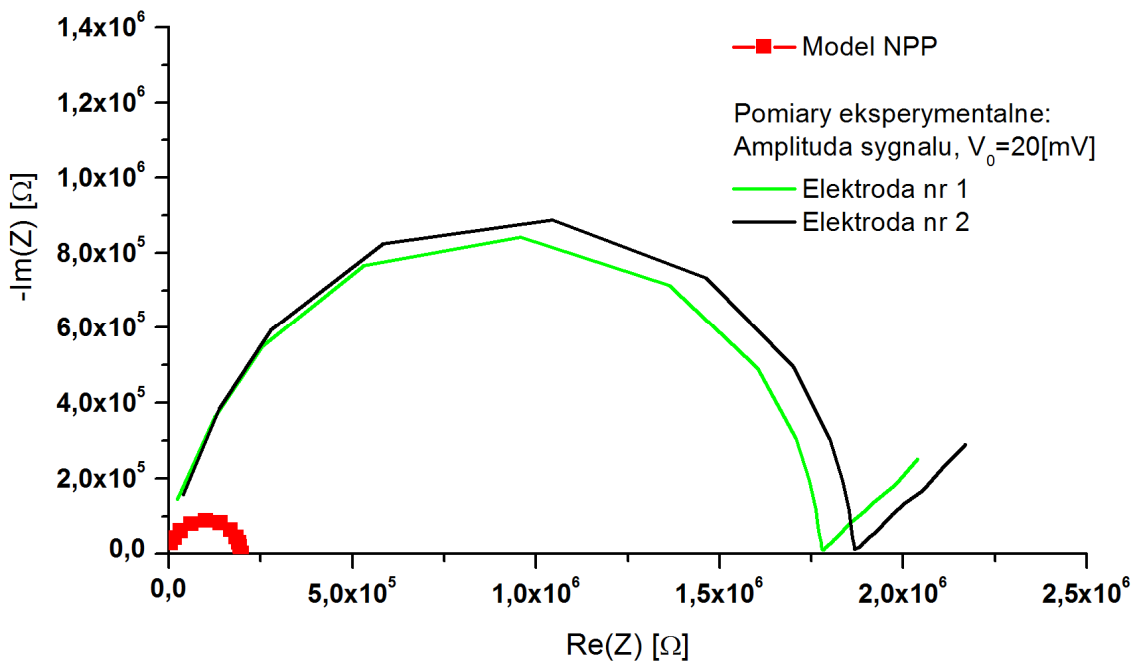
**Tabela 17.** Dane dla symulacji widm impedancyjnych dla elektrody potasowej PVC. Przyjęto grubość membrany  $d = 250\mu m$  i względną stałą dielektryczną  $\epsilon_r = 4.8$ .

	$c_{iL}$ [M]	$c_{iM}$ [M]	$c_{iR}$ [M]	$D_i$ [ $m^2s^{-1}$ ]	$k_{i,fL}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,bL}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,bR}$ [ $ms^{-1}$ ]	$k_{i,fR}$ [ $ms^{-1}$ ]
$K^+$	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	$2.929 \times 10^{-12}$	0	0	0	0
$(KVal)^+$	0	$10^{-3}$	0	$1.891 \times 10^{-12}$	$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-2}$
$Val$	0	0	0	-	0	0	0	0
$(ClC_6H_4)B^-$	0	$2 \times 10^{-3}$	0	$2.929 \times 10^{-13}$	0	0	0	0
$Cl^-$	$10^{-1}$	0	$10^{-1}$	-	0	0	0	0

Jak można zaobserwować na Rys. 36 oraz Rys. 37, wyliczona impedancja jest ok. 10 razy niższa niż impedancja rzeczywistej membrany PVC elektrody potasowej. W danym zakresie częstotliwości ujawnił się także szczytkowy łuk Warburga, co jak się wydaje jest spowodowane brakiem uwzględnienia w modelu NPP kinetyki reakcji tworzenia kompleksów walinomycyny i jonów potasu.



Rys. 36. Wynik symulacji widm impedancyjnych dla danych z Tabela 17.



Rys. 37. Porównanie widm impedancyjnych otrzymanych z eksperymentu i symulacji dla elektrody potasowej PVC.

## 7. Podsumowanie i wnioski

1. Rozwiązano model NPP dla dowolnej liczby warstw i wielu jonów, obliczono odpowiedzi potencjałowe elektrod jonoselektywnych i rozkłady stężenia jonów. Przygotowany został (w oparciu o platformę MATLAB<sup>®</sup>) program komputerowy pozwalający na rozwiązanie tego zagadnienia, dający zadowalające wyniki, w porównaniu z powszechnie uznanymi modelami analitycznymi, zarówno pod względem wartości potencjału membranowego w stanie stacjonarnym, jak i sposobu dojścia tego potencjału do wartości stacjonarnej dla układów o dowolnej liczbie warstw. Rezultaty symulacji pokazały, że modele te stanowią szczególne przypadki rozwiązań układu równań Nernsta-Plancka-Poissona.
2. Opracowano model niestacjonarny dla elektrody potasowej PCW (ang. *PVC*) uwzględniający reakcje jonoforu z jonem głównym. Model ten stanowi rozszerzenie dotychczas stosowanego modelu NPP o człony reakcyjne w równaniu zachowania masy.
3. Wyznaczono widma impedancyjne dla membran jonoselektywnych przy zastosowaniu dwu sposobów zaburzania układu, przy czym uzyskano znaczną zgodność pomiędzy wynikami obliczeń. Uzyskane rezultaty pozostają w zgodności z przewidywanym zachowaniem wynikającym Ponadto korzystne wydaje się usprawnienie modelu dla symulacji widm impedancyjnych poprzez np. opracowanie metody umożliwiającej ich numeryczne wyznaczanie w oparciu o sygnał wymuszający potencjałowy (np.  $V(t) = V_0 + \Delta V \sin(\omega t)$ ), co pozwoli na porównywanie wyników eksperymentalnych i rezultatów symulacji otrzymanych dla takich samych sposobów zaburzania układu, a także wykonanie porównania wyników symulacji EIS z dostępnymi rozwiązaniami analitycznymi (np. [14-18]).
4. Połączono powyższe oprogramowanie z algorytmami genetycznymi (Hierarchical Genetic Strategy, HGS(FP)) i opracowano metodą optymalizacji parametrów, w tym fizykochemicznych, elektrod jonoselektywnych i ich membran;
5. Zastosowano zagadnienie odwrotne (połączenie modelu Nernsta-Plancka-Poissona z algorytmem genetycznym HGS(FP)) w celu diagnostyki parametrów elektrod

jonoselektywnych i tym samym stworzono konkurencyjną metodę analizy widm impedancyjnych w stosunku do metody obwodów zastępczych. Mimo obiecujących wyników testów numerycznych prowadzonych w oparciu o uprzednio wygenerowane (przy pomocy modelu NPP) dane referencyjne, niepowodzeniem zakończyła się próba zastosowania metody HGS(FP)-NPP dla danych pochodzących z rzeczywistych pomiarów eksperymentalnych. Wydaje się niezbędnym uwzględnienie reakcji (i jej kinetyki) tworzenia kompleksu walinomycyna-jon potasu, reakcji dysocjacji soli hydrofobowej, czy obecności par dyfuzyjnych. Niemniej postulat ten wymaga przeprowadzenia dalszych badań, przy czym proponuje się wykonanie pomiaru widm impedancyjnych dla membrany potasowej PCW pozbawionej jonoforu, przez co porównanie wyników eksperymentalnych i z symulacji nie będzie wymagać modyfikacji modelu NPP. Inną możliwością jest implementacja prawa zachowania masy z uwzględnieniem członu reakcyjnego. Pokonanie wyżej wymienionych trudności pozwoli na stworzenie konkurencyjnego dla metody obwodów zastępczych sposobu analizy widm impedancyjnych, opartego na przedstawionym w niniejszej pracy połączeniu algorytmu genetycznego HGS(FP) z modelem NPP: HGS(FP)-NPP.

Przypuszcza się, że metoda HGS(FP)-NPP pozwoli na znajdowanie parametrów fizykochemicznych w oparciu o dane referencyjne inne niż widma impedancyjne, np. profile stężeń składników.

6. Wydaje się celowym zastosowanie warunków brzegowych (zarówno para- jak i ortorównowagi (ang. *para-equilibrium* i *ortho-equilibrium*) uwzględniających odchylenie od stanu lokalnej równowagi termodynamicznej.

## A.1 Dodatek

### *Wyprowadzenie wyrażenia na potencjał brzegowy (Donnana)*

Klasyczny model pozwalający na wyznaczenie potencjału brzegowego (potencjału Donnana) [1], będącego obok potencjału dyfuzyjnego składnikiem potencjału membranowego<sup>29</sup>, oparty jest na założeniu równowagi termodynamicznej między brzegami membrany a wnętrzami roztworów, a więc równości potencjałów elektrochemicznych danego składnika w tych obszarach.

$$\begin{aligned}\mu_i^I &= \mu_i(0) \\ \mu_i^{II} &= \mu_i(d)\end{aligned}\tag{89}$$

Po wstawieniu do powyższych równań wyrażenia na potencjał elektrochemiczny (dyfuzyjny) (2), a następnie na potencjał chemiczny (3) otrzymuje się równania opisujące różnice potencjałów elektrycznych między roztworami i brzegami membrany (4).

$$\mu_i = \mu_i^{ch} + z_i F \varphi\tag{90}$$

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln a_i\tag{91}$$

$$\begin{aligned}RT \ln \left( \frac{a_i^I}{a_i(0)} \right) + z_i F (\varphi^I - \varphi(0)) &= 0 \\ RT \ln \left( \frac{a_i^{II}}{a_i(d)} \right) + z_i F (\varphi^{II} - \varphi(d)) &= 0\end{aligned}\tag{92}$$

Jak wspomniano we wstępie do niniejszej pracy, wyrażenie na potencjał brzegowy można wyprowadzić w oparciu o kinetykę przejścia ładunku przez granicę faz. Rozpatrzmy odwracalną

---

<sup>29</sup> Potencjały te można również traktować jako graniczne przypadki potencjału membranowego, zależnie od przepuszczalności membrany względem składników roztworów.

reakcję przejścia jonu o liczbie ładunkowej  $z_A$  przez granicę faz I oraz II, przy czym stałe szybkości przejścia są równe  $\bar{k}$ ,  $\bar{k}$ :



Dla każdego z kierunków można zapisać wyrażenia opisujące gęstość prądu:

$$\begin{aligned} \vec{j}(0) &= z_A F \vec{J}_A(0) \\ \vec{j}(0) &= z_A F \vec{J}_A(0) \end{aligned} \quad (94)$$

gdzie strumienie  $\vec{J}_A$  i  $\vec{J}_A$  dane są równaniami (95).

$$\begin{aligned} \vec{J}_A(0) &= \bar{k} c_A^I(0) \\ \vec{J}_A(0) &= -\bar{k} c_A^{II}(0) \end{aligned} \quad (95)$$

Całkowita gęstość  $j$  przepływającego przez granicę faz prądu jest równa sumie gęstości prądów dla poszczególnych kierunków:

$$j = \vec{j} + \vec{j} \quad (96)$$

Z prawa Faradaya wiadomo, że zmiana ilości moli  $n$  danej substancji biorącej udział w reakcji elektrodowej w czasie równa jest prądowi:

$$I = F \frac{\partial n}{\partial t} \quad (97)$$

Ponieważ w stanie równowagi zmiana stężenia danego jonu w punkcie równa jest zero, oznacza to, iż całkowita gęstość prądu musi być równa zero:

$$\frac{\partial c_A^{surf}}{\partial t} = 0 = \vec{j} + \vec{j} \quad (98)$$

Co można zapisać jako równość prądów przepływających w dwu kierunkach:

$$\vec{j} = -\vec{j} \quad (99)$$

Lub jako równość strumieni jonu  $A^{z_A}$  :

$$\bar{k}c_A^I = \bar{k}c_A^{II}(0) \quad (100)$$

Zgodnie z kinetyką Butlera i Volmera stałe przejścia można wyrazić:

$$\begin{aligned} \bar{k} &= \bar{k}^0 \exp\left[\frac{-\alpha z_A F}{RT}(\varphi(0) - \varphi^I)\right] \\ \bar{k} &= \bar{k}^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha) z_A F}{RT}(\varphi(0) - \varphi^I)\right] \end{aligned} \quad (101)$$

Podstawiając do równania (100):

$$\bar{k}^0 c_A^I \exp\left[\frac{-\alpha z_A F}{RT}(\varphi(0) - \varphi^I)\right] = \bar{k}^0 c_A^{II}(0) \exp\left[\frac{(1-\alpha) z_A F}{RT}(\varphi(0) - \varphi^I)\right] \quad (102)$$

Logarytmowanie i uporządkowanie równania (102) daje wyrażenie na różnicę potencjałów:

$$\varphi(0) - \varphi^I = \frac{RT}{z_A F} \ln\left(\frac{c_A^I \bar{k}^0}{c_A^{II}(0) \bar{k}^0}\right) \quad (103)$$

Analogiczne wyprowadzenia można przeprowadzić dla drugiego brzegu membrany.

### ***Wyprowadzenie wyrażenia na strumień Nernsta-Plancka***

Strumień  $i$ -tego składnika można opisać równaniem Nernsta-Plancka, (104) jest on zależny od stężenia danego składnika oraz jego prędkości strumienia/przepływu,  $v_i$  oznacza prędkość lokalnego środka masy:

$$J_i = c_i v_i \quad (104)$$

$$v_i = -B_i \text{grad } \mu_i + v \quad (105)$$

Pomijając wpływ dryftu (konwekcji), wyrażenie na strumień można zapisać następująco:

$$J_i = -B_i c_i \text{grad } \mu_i \quad (106)$$

Podstawiają do powyższego równania wyrażenie na potencjał elektrochemiczny jednocześnie zakładając, że standardowy potencjał chemiczny nie jest zależny od czasu,

$$\mu_i = \mu_i^{ch} + z_i F \varphi \quad (107)$$

$$\mu_i^{ch} = \mu_i^0 + RT \ln(c_i) \quad (108)$$

otrzymujemy:

$$J_i = -B_i c_i RT \text{grad}(\ln c_i) - z_i B_i c_i F \text{grad} \varphi \quad (109)$$

Co można zapisać:

$$J_i = -B_i \left[ RT \text{grad} c_i + z_i c_i F \text{grad} \varphi \right] \quad (110)$$

Korzystając z relacji Einsteina-Smoluchowskiego  $D_i = B_i RT$ , równanie (110) można zapisać w ostatecznej formie jako:

$$J_i = -D_i \left[ \text{grad} c_i - z_i c_i \frac{F}{RT} \text{grad} \varphi \right] \quad (111)$$

### ***Wyprowadzenie równania na prąd całkowity***

Równanie na prąd całkowity opisuje prąd przepływający w układzie na skutek przepływu ładunku, jak i poprzez prąd przesunięcia. Prąd przesunięcia związany jest ze zmianami w czasie pola elektrycznego, nie zaś z przepływem ładunku w danej przestrzeni.

$$\frac{\partial c_i(t, x)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i(t, x)}{\partial x}; \quad (i = 1, \dots, r) \quad (112)$$

Mnożenie równania (112) przez liczbę ładunkową składników  $z_i$  i sumowanie po wszystkich składnikach prowadzi do:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_i z_i c_i(t, x) = -\frac{\partial}{\partial x} \sum_i z_i J_i(t, x); \quad (i = 1, \dots, r) \quad (113)$$

Gęstość ładunku  $\rho$  dana jest równaniem (114).

$$\rho(t, x) = F \sum_i z_i c_i(t, x); \quad (i = 1, \dots, r) \quad (114)$$



Podstawienie do równania (113) daje:

$$\frac{1}{F} \frac{\partial \rho(t, x)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \sum_i z_i J_i(t, x); \quad (i=1, \dots, r) \quad (115)$$

Korzystając z równania Poissona (116), przekształcając je i podstawiając do (115) można otrzymać równanie (117).

$$\frac{\partial E(t, x)}{\partial x} = \frac{\rho(t, x)}{\varepsilon} \quad (116)$$

$$\frac{\varepsilon}{F} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial E(t, x)}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \sum_i z_i J_i(t, x); \quad (i=1, \dots, r) \quad (117)$$

Przekształcenie równania (117) prowadzi do<sup>30</sup>:

$$0 = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \sum_i z_i J_i(t, x) + \frac{\varepsilon}{F} \frac{\partial E(t, x)}{\partial t} \right]; \quad (i=1, \dots, r) \quad (118)$$

Dla membrany o stałym polu przekroju natężenie prądu w każdym jej punkcie będzie miało stałą wartość, można więc zapisać wyrażenie na prąd całkowity:

$$I_{tot}(t) = \sum_i z_i J_i(t, x) + \frac{\varepsilon}{F} \frac{\partial E(t, x)}{\partial t}; \quad (i=1, \dots, r) \quad (119)$$

---

<sup>30</sup> Zgodnie z równaniem Gaussa-Ampera, lewa strona równania (118) jest dywergencją rotacji wektora pola magnetycznego (wektora indukcji magnetycznej):  $\text{div}(\text{rot } \vec{B}) = 0$ .

## Bibliografia

---

- [1] F.G. Donnan, *Z. Electrochem.*, vol. 17 (1911) 572 (przedruk i tłumaczenie na j. angielski: *J. Membr. Sci.*, vol. 100 (1995) 45-55)
- [2] W.E. Morf, *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Akademiai Kiado, Budapest 1981.
- [3] R. Schloegl, *Z. Phys. Chem.*, vol. 1 (1954), pp. 305.
- [4] H. Cohen, W. Cooley, *Biophys. J.*, vol. 5, (1965) pp. 145-162.
- [5] G. Karreman, G. Eisenman, *Bull. Math. Biophys.*, vol. 24 (1962) pp. 413-427.
- [6] F. Conti, G. Eisenman, *Biophys. J.*, vol. 5, (1965) pp. 511-530.
- [7] F. Conti, G. Eisenman, *Biophys. J.*, vol. 6, (1966) pp. 227-246.
- [8] J.L. Walker, G. Eisenman, *Biophys. J.*, vol. 6, (1966) pp. 513-533.
- [9] J. Sandblom, G. Eisenman, J.L. Walker, *J. Phys. Chem.*, vol. 71 (1971) pp. 3862-3870.
- [10] J. Sandblom, G. Eisenman, J.L. Walker, *J. Phys. Chem.*, vol. 71 (1971) pp. 3871-3878.
- [11] F. Conti, G. Eisenman, *Biophys. J.*, vol. 5, (1965) pp. 247-256.
- [12] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 90 (1978) pp. 1-31.
- [13] H. Chang, G. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1071-1077.
- [14] J. Ross MacDonald, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 2026.
- [15] J. Ross MacDonald, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 4982.
- [16] J. Ross MacDonald, *J. Chem. Phys.*, 61 (1976) 1117.
- [17] J. Ross MacDonald, *J. Electroanal. Chem.*, 32 (1971) 317.
- [18] J. Ross MacDonald, *J. Electroanal. Chem.*, 70 (1974) 1.
- [19] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 126 (1981) pp. 55-71.
- [20] T.R. Brumleve, R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 126 (1981) pp. 73-104.
- [21] J. Horno, J. Castilla, C.F. Gonzalez-Fernandez, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) pp. 854-858.
- [22] A.A. Moya, J. Castilla, J. Horno, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) pp. 1292-1298.
- [23] J. Castilla, M.T. Garcia-Hernandez, A. Hayas, J. Horno, *J. Mem. Sci.* 130 (1997) pp. 183-192.
- [24] J. Castilla, M.T. Garcia-Hernandez, A. Hayas, J. Horno, *J. Mem. Sci.* 136 (1997) pp. 101-109.
- [25] A.A. Moya, J. Horno, *J. Electroanal. Chem.*, 459 (1998) pp. 145-154.
- [26] C. Gabrielli, P. Hemery, P. Letellier, M. Masure, H. Perrot, M. Rahmi, M. Turmine, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 570, (2004) pp. 275-289.
- [27] C. Gabrielli, P. Hemery, P. Letellier, M. Masure, H. Perrot, M. Rahmi, M. Turmine, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 570, (2004) pp. 291-304.
- [28] C. Deslouis, M. M. Musiani, B. Tribollet, M. A. Vorotyntsev, *J. Electrochem. Soc.*, vol.142, no. 6 (1995), pp. 1902-1908.
- [29] R. De Levie, L. Pospisil, *J. Electroanal. Chem.*, 22 (1969) 277-290.
- [30] P.J. Nahin, „*Oliver Heaviside. The Life, Work and Times of an Electrical Genius of the Victorian Age*”, The John Hopkins University Press, Baltimore 2002.
- [31] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, „*Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*”, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey 2005.

- 
- [32] W. Bogusz, F. Krok, „*Elektrolity stałe. Właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
- [33] M. Sluyters-Rehbach, *Pure & Appl. Chem.*, vol. 66, no. 9 (1994), pp. 1831-1891.
- [34] M.E. Orazem, B. Tribollet, „*Electrochemical Impedance Spectroscopy*”, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey 2008.
- [35] A. Kiswa, „*Elektrochemia, t. II, „Elektrodyka*”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
- [36] D.D. Macdonald, *Electrochim. Acta*, vol. 51 (2006) pp. 1376-1388.
- [37] J. Arabas, „*Wykłady z algorytmów genetycznych*”, WNT Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
- [38] J.H. Holland, „*Adaptation in natural and artificial systems*”, Ann Arbor, University of Michigan Press 1975.
- [39] T.J. VanderNoot, I. Abrahams, *J. Electroanal. Chem.*, 448 (1998) pp. 17-23.
- [40] M. Yang, X. Zhang, X. Li, X. Wu, *J. Electroanal. Chem.*, 519 (2002) pp. 1-8.
- [41] P. Watkins, G. Puxty, *Talanta*, 68 (2006) pp. 1336-1342.
- [42] M. Secanell, J. Wishart, P. Dobson, *J. Pow. Sour.*, 196 (2011) pp. 3690-3704.
- [43] H. Cao, J. Yu, L. Kang, H. Yang, X. Ai, *Comput. Chem.*, 25 (2001) pp. 251-259.
- [44] K.F. Khaled, *Corr. Sci.*, (2011) publikacja w druku w momencie pisania niniejszej pracy, dostępna on-line.
- [45] G.P. Kasprzyk, M. Jaskuła, *J. Electroanal. Chem.*, 567 (2004) pp. 39-66.
- [46] B. Gryszakowski, J.J. Jasielec, B. Wierzba, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Danielewski, *J. Electroanal. Chem.*, publikacja przyjęta do druku.
- [47] C.B. Lucasius, G. Kateman, *Chem. Intell. Lab. Sys.*, 19 (1993), pp. 1-33.
- [48] J. Kusiak, A. Danielewska-Tulecka, P. Oprocha, „*Optymalizacja. Wybrane metody z przykładami zastosowań*”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
- [49] R. Schaefer, J. Kołodziej, R. Gwizdała, J. Wojtusiak; Hierarchical Genetic Strategy as a Method of Improving Search Efficiency, *Advances in Multi-Agents Systems*, R Schaefer i S. Sędziwy eds. UJ Press, 7 (2000) pp. 149-161.
- [50] R. Schaefer, *Studies in Computational Intelligence, vol.74*, Foundation of Global Genetic Optimization, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [51] A. Semczuk and B. Wierzba; „*Hierarchiczna Strategia Genetyczna z kodowaniem zmiennoprzecinkowym*”, Praca magisterska, Kraków, 2003, Uniwersytet Jagielloński, Instytut Informatyki.
- [52] J. Park, *International Journal of Global Business*, vol. 1, no. 1, (2008), pp. 214-236.
- [53] T. Sokalski, P. Lingenfelter, A. Lewenstam, *J. Phys. Chem. B*, vol. 107 (2003), pp. 2443.
- [54] T. Sokalski, W. Kucza, M. Danielewski, A. Lewenstam, *Anal. Chem.*, vol. 81 (2009), pp. 5016-5022.
- [55] J.J. Jasielec, T. Sokalski, R. Filipek, A. Lewenstam, *Electrochim. Acta*, vol. 55 (2010), pp. 6836-6848.
- [56] W.E. Morf, E. Lindner, W. Simon, *Anal. Chem.*, vol. 47, no. 9, (1975), pp. 1596-1601.
- [57] A. Shatkey, *Anal. Chem.*, vol. 48, no. 9, (1976), pp. 1039-1050.
- [58] E. Lindner, K. Toth, E. Pungor, *Anal. Chem.*, vol. 48, no. 7, (1976), pp. 1071-1078.
- [59] E. Lindner, K. Toth, E. Pungor, W.E. Morf, W. Simon, *Anal. Chem.*, vol. 50, no. 12, (1978), pp. 1627-1631.
- [60] E. Lindner, K. Toth, E. Pungor, *Anal. Chem.*, vol. 54, no. 1, (1981), pp. 72-76.
- [61] W.E. Morf, *Anal. Chem.*, vol. 55, no. 7, (1983), pp. 1165-1168.

- 
- [62] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). <http://goldbook.iupac.org> (2006-).
- [63] R. Dorta-Rodriguez, M. Barrera-Niebla, S. Gonzalez, F. Hernandez-Luis, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 436 (1997), pp. 173-188.
- [64] K.R. Ward, E.J.F. Dickinson, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, vol. 114 (2010), pp. 4521-4528.
- [65] J.W. Perram, P.J. Stiles, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8 (2006), pp. 4200-4213.
- [66] A. Malon, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, vol. 79 (2007), pp. 632-638.
- [67] W. Kucza, M. Danielewski, A. Lewenstam, *Electrochem. Comm.*, vol. 8 (2006), pp. 416-420.
- [68] M. Danielewski, W. Kucza, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, vol. 4 (2006), pp. 464-467.
- [69] P.I. Dolin, B.V. Ershler, *Acta Physicochem. URSS*, vol. 13 (1940), pp. 747.
- [70] J.E.B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 1 (1947), pp. 11.
- [71] M. Maeder, Y.M. Neuhold, G. Puxty, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 70 (2004) 193-203.
- [72] R.D. Armstrong, M. Todd, *Electrochem. Acta*, vol. 32, no. 1, (1987), pp. 155-157.
- [73] R.D. Armstrong, G. Horvai, *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 1, (1990), pp. 1-7.
- [74] R.D. Armstrong, A.K. Covington, W.G. Proud, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 257 (1988), pp.155-160.
- [75] U. Fiedler, J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, vol. 67 (1973) pp. 179.
- [76] K.N. Mikhelson, *Sensors and Actuators B*, vol. 18-19, (1994), pp. 31-37
- [77] J. Koryta, J. Dvorak, V. Bohackova, *Elektrochemia*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1980.
- [78] P. Läuger, *Science*, vol 178, (1972), pp. 24 – 30.
- [79] R.D. Armstrong, J.C. Lockhart, M. Todd, *Electrochim. Acta*, vol. 31, no 5, (1986), pp. 591-594.
- [80] R.D. Armstrong, A.K. Covington, G. P. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 159, (1983) pp. 33.
- [81] R.D. Armstrong, A.K. Covington, G.P. Evans, *Anal. Chim. Acta*, vol. 166, (1984) pp. 103.
- [82] R.D. Armstrong, P. Nikitas, *Electrochim. Acta*, vol. 30, no. 12, (1985), pp. 1627-1629.
- [83] A.P. Thoma, A. Viviani-Nauner, S. Arvanitis, W.E. Morf, W. Simon, *Analytical Chem.*, vol. 49, no. 11, (1977), pp. 1567-1572.
- [84] D.C. Tosteson, P. Cook, T. Andreoli, M. Tieffenberg, *J. Gen. Physiol.*, vol. 50, (1967), pp. 2513-2525.
- [85] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83-rd edition, pp. 12-17 – 12-16.
- [86] M.L. Igelhart, R.P. Buck, E. Pungor, *Anal. Chem.*, vol. 60, (1988), pp. 290.
- [87] W.E. Morf, G. Kahr, W. Simon, *Anal. Lett.*, vol. 7, (1974), pp. 9.
- [88] G. Stark, B. Ketterer, R. Benz, P. Läuger, *Biophys. J.*, vol. 11, (1971), pp. 981-994.
- [89] D.H. Haynes, *Febs Lett.*, vol. 20, no. 2, (1972), pp. 221-224.
- [90] M. Ueno, T. Yasui, I. Horikoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 56, (1983), pp. 1652-1656.
- [91] A. Craggs, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *J. Chem. Edu.*, vol. 51, no. 8 (1974), pp. 541-544.