

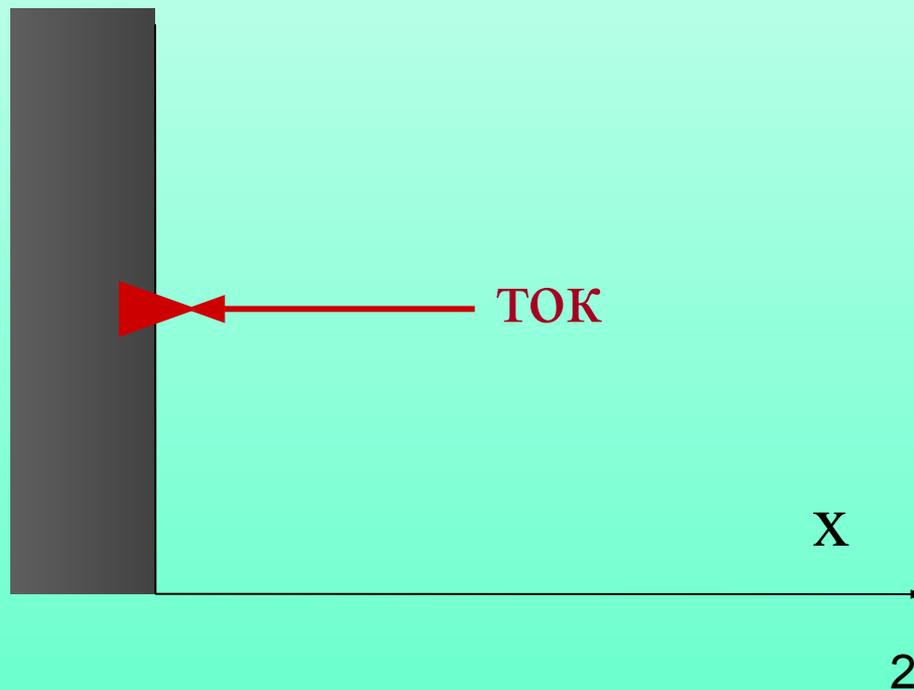
Массоперенос в аналитической ХИМИИ



Ток:

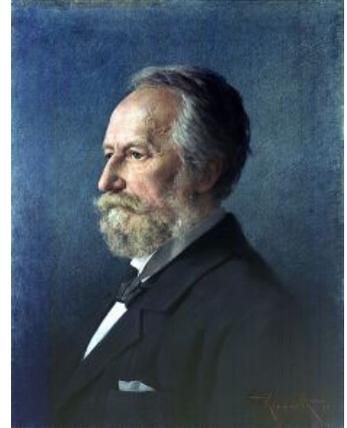
$$i = nFAJ$$

$$[J] = \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$$



Диффузионные законы (1885)

Adolf Fick

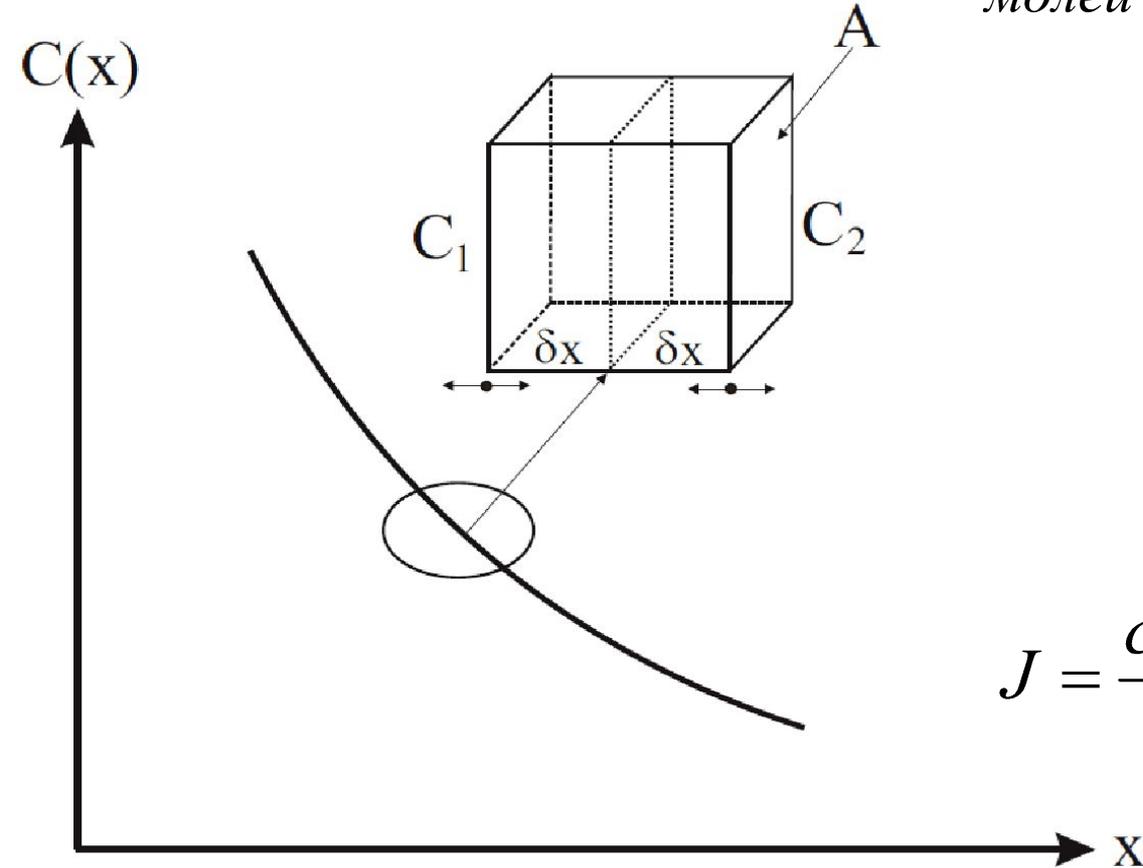


(1829-1901)

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

$$[D] = \frac{cm^2}{s}$$

Einstein – Van Smoluckowskii approach



$$\overleftarrow{\text{молей}} = \frac{C_2 A \delta x}{2}$$

$$\overrightarrow{\text{молей}} = \frac{C_1 A \delta x}{2}$$

$$\text{скорость} = \frac{(C_1 - C_2) A \delta x}{2 \delta t}$$

$$(C_1 - C_2) \approx -\delta x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

$$J = \frac{\text{скорость}}{A} \approx -\frac{(\delta x)^2}{2 \delta t} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Einstein – Van Smoluckowskii approach

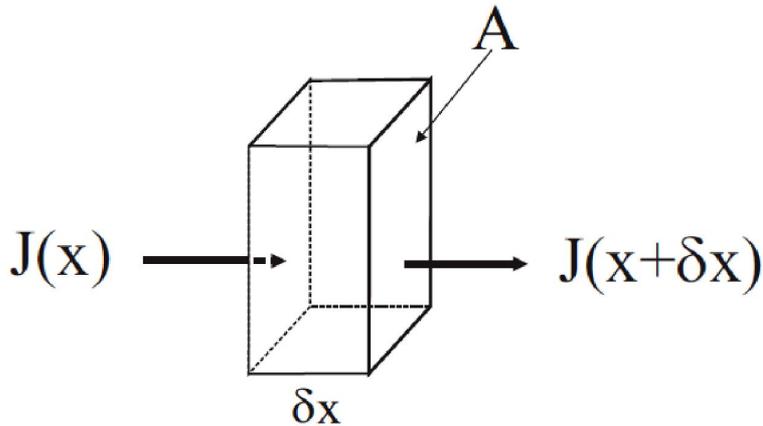
$$J = \frac{\text{скорость}}{A} \approx -\frac{(\delta x)^2}{2\delta t} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

$$D = \frac{(\delta x)^2}{2\delta t}$$

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}$$

II диффузионный закон



$$\text{молей} = \delta n = [J(x) - J(x + \delta x)] A \delta t$$

Тейлор:

$$J(x + \delta x) \approx J(x) + \delta x \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right)$$

$$\delta n \approx -\delta x \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right) A \delta t$$

$$\delta C = \frac{\delta n}{A \delta x}$$

$$\frac{\delta C}{\delta t} \approx \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

II диффузионный закон

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Одномерный вариант

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$$

Общие уравнения массопереноса

Конвекция:

$$J_i^c = C_i \vec{v}$$

Массоперенос без конвекции:

$$J_i = - \left(\frac{D_i C_i}{RT} \right) \overrightarrow{\text{grad}} \mu_i^e$$



Общие уравнения массопереноса

Электрохимический потенциал:

$$\mu_i^e = \mu_i^o + RT \ln a_i + z_i F \phi$$

Безконвекционный массоперенос:

$$J_i = -D_i C_i \overrightarrow{\text{grad}}(\ln a_i) - \frac{z_i F D_i C_i}{RT} \overrightarrow{\text{grad}}\phi$$

для разбавленных растворов:

$$J_i = -D_i \overrightarrow{\text{grad}}C_i - \frac{z_i F D_i C_i}{RT} \overrightarrow{\text{grad}}\phi$$



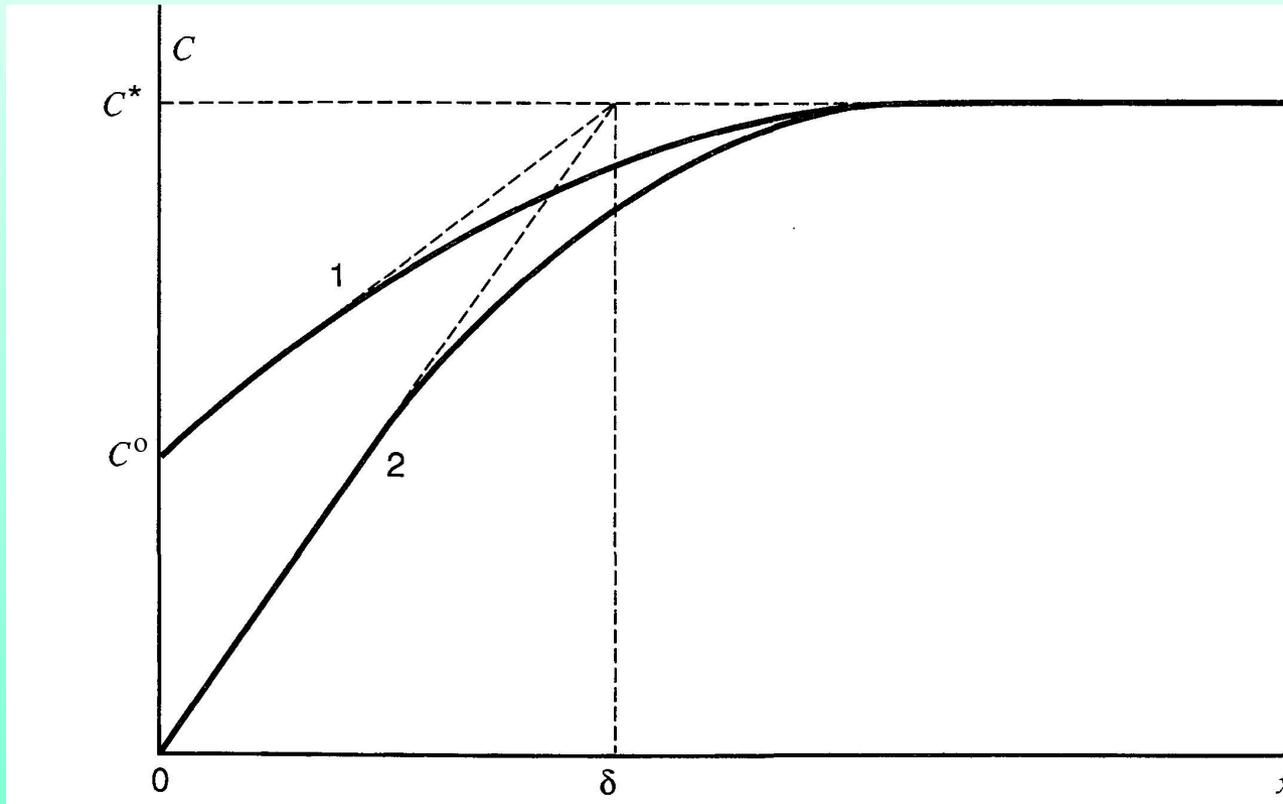
Общие уравнения массопереноса

Уравнение Нернста-Планка:

$$J_i^\Sigma = \underbrace{C_i \vec{v}}_{\text{конвекция}} - \underbrace{D_i \overrightarrow{\text{grad}} C_i}_{\text{диффузия}} - \underbrace{\frac{z_i F D_i C_i}{RT} \overrightarrow{\text{grad}} \phi}_{\text{миграция}}$$



Профиль концентрации и диффузионный слой

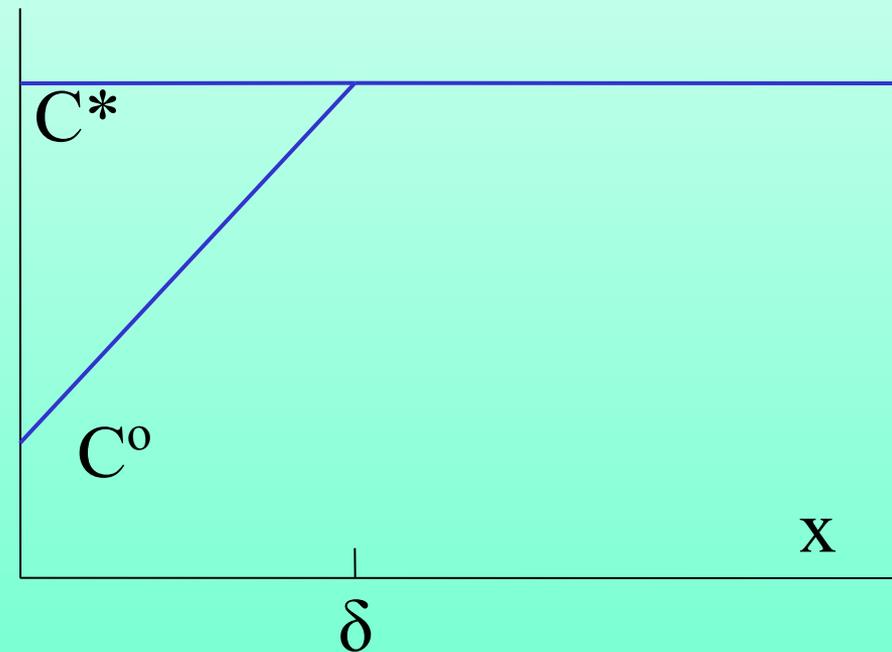


Полуэмпирическое решение нестационарной реакции

$$-J(x=0) = D \left(\frac{\partial C(x)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{i}{nFA}$$

$$\left(\frac{\partial C(x)}{\partial x} \right)_{0 \leq x \leq \delta} = \frac{C^* - C^o}{\delta}$$

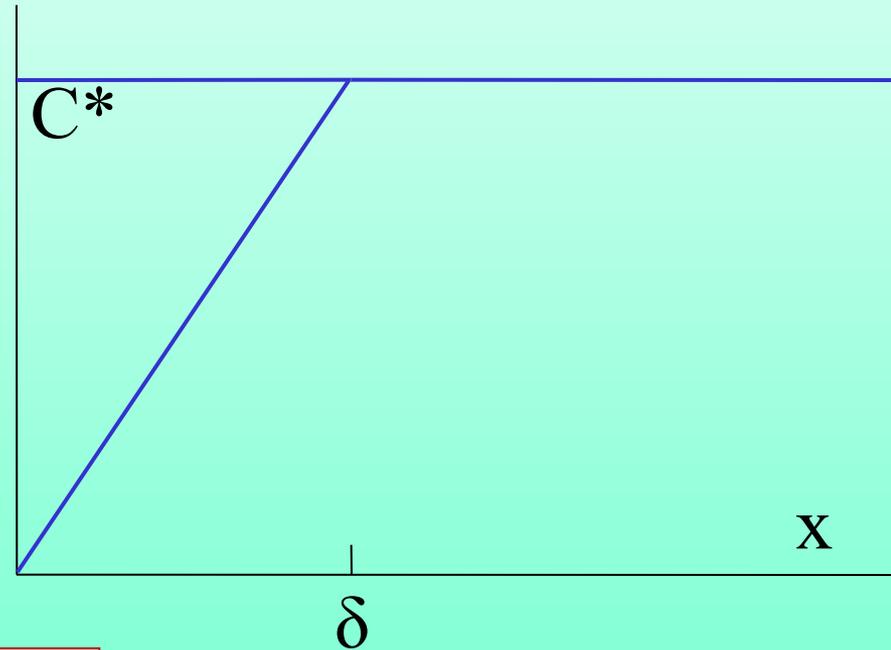
$$\frac{i}{nFA} = \frac{D}{\delta} [C^* - C^o]$$



Пределный диффузионный ТОК

$$m = \frac{D}{\delta}$$

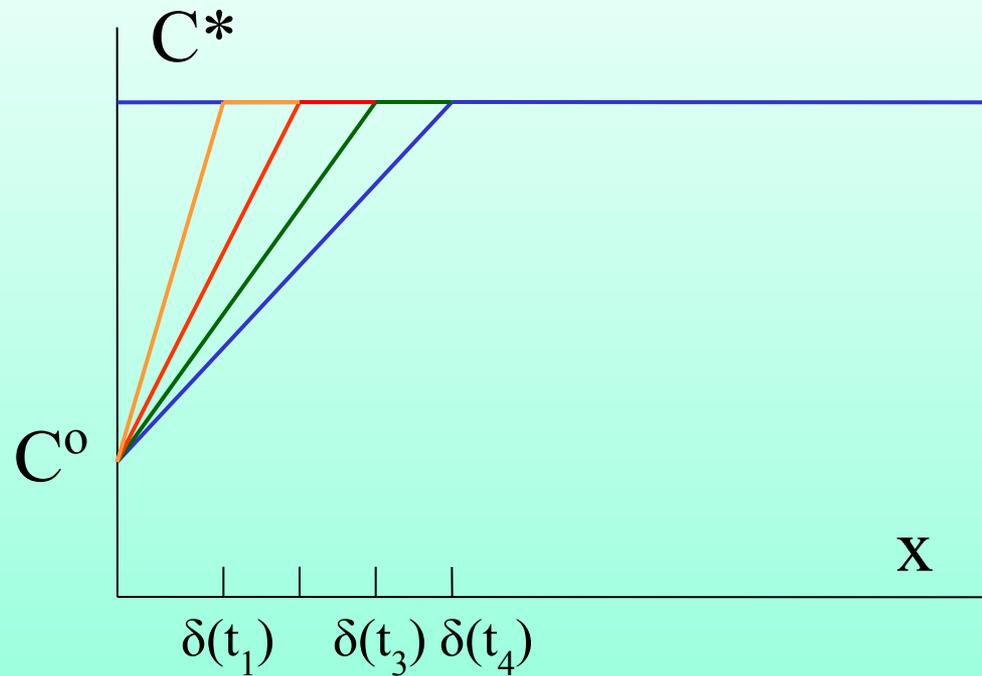
$$C^o = 0$$



$$i_l = nFA \cdot m \cdot C^*$$



Полуэмпирическое решение нестационарной реакции



число молей $\cong [C^* - C^o] \frac{A\delta(t)}{2} = \int_0^t \frac{i \cdot dt}{nF}$



Полуэмпирическое решение нестационарной реакции

$$[C^* - C^o] \frac{A \delta(t)}{2} = \int_0^t \frac{i \cdot dt}{nF} \quad \frac{i}{nFA} = \frac{D}{\delta} [C^* - C^o]$$

$$\frac{[C^* - C^o] A \cdot d\delta(t)}{2 dt} = \frac{i}{nF} = \frac{DA}{\delta(t)} [C^* - C^o]$$

$$\frac{d\delta(t)}{dt} = \frac{2D}{\delta(t)}$$

$$\delta(t) = 2\sqrt{Dt}$$



Полуэмпирическое решение нестационарной реакции

$$\frac{i}{nFA} = \frac{D^{1/2}}{2t^{1/2}} [C^* - C^o]$$

Диффузионно-контролируемый процесс: $C(0, t) = 0$

$$\frac{i}{nFA} = \frac{D^{1/2}}{2t^{1/2}} C$$

Уравнение Котрелла:

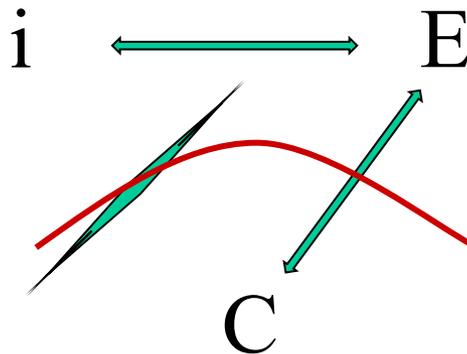
$$\frac{i(t)}{nFA} = \frac{D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} C$$



Электрохимические методы:

$$i = f(E, t) \quad \longleftrightarrow \quad E = f(i, t)$$

$$i = f(E, C^*, t) \quad \longleftrightarrow \quad E = f(i, C^*, t)$$



Диффузионные законы

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}$$

Скачок потенциала – Cottrell equation (1902)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$t = 0: C(x) = C^*$$

$$t > 0: C(0) = 0$$

$$C(x \rightarrow \infty) = C^*$$

ПОДСТАНОВКА

$$\Gamma = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$



$$\frac{d^2 C}{d\Gamma^2} + 2\Gamma \frac{dC}{d\Gamma} = 0$$

$$\frac{dC}{d\Gamma} = a \cdot \exp\{-\Gamma^2\}$$

Уравнение Коттрелла:

$$\frac{dC}{d\Gamma} = a \cdot \exp\{-\Gamma^2\}$$

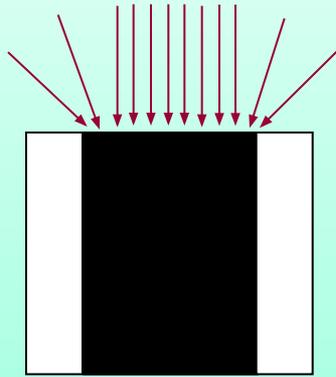
С учетом граничных условий:

$$C = C^* \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right\}$$

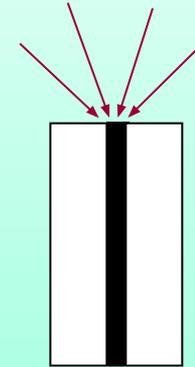
$$i = nFAJ\Big|_{x=0} \qquad J\Big|_{x=0} = D \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0}$$

$$i = \frac{nFA\sqrt{DC^*}}{\sqrt{\pi t}}$$

Миниатюризация



диффузия



Cottrell equation:

$$\frac{it^{1/2}}{\pi r^2 C} = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2}} \left[1 + 2.12 \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} \right]$$

P.J. Lingane. *Anal. Chem.* **36** (1964) 1723

Ultramicroelectrode:

$$i \approx \lim(i)_{r \rightarrow 0} = 4nFDCr$$

K. Aoki. *Electroanalysis* **5** (1993) 627-39



Стационарный ток микроэлектродов

Сферический:

$$I_{ss} = 4\pi nFDcr$$

Полусферический:

$$I_{ss} = 2\pi nFDcr$$

Дисковый:

$$I_{ss} = 4nFDcr$$



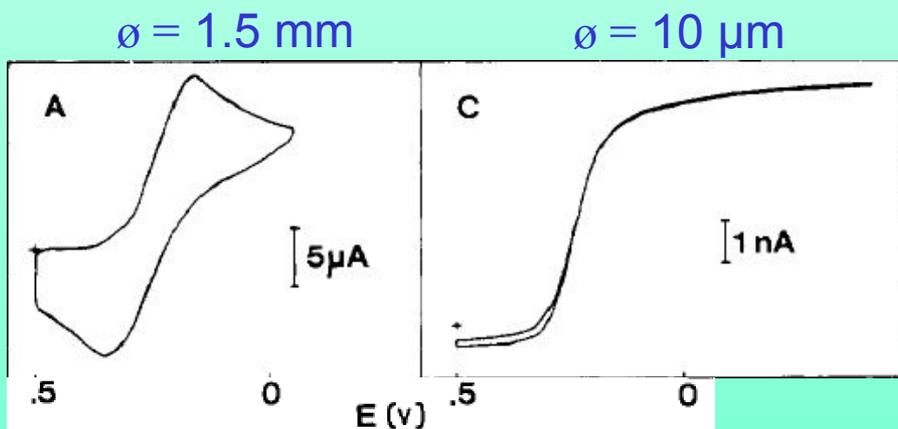
Преимущества микро-электродов

1. $i_F \sim r$, тогда как $i_c \sim r^2$



сигнал:шум $\sim 1/r$

2. Быстрая **релаксация** профилей диффузии:



4 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 0.1 M KCl
100 mV/s

M.A.Dayton, J.C.Brown, K.J.Stutts, R.M.Wightman *Anal. Chem.* 52 (1980) 946-50

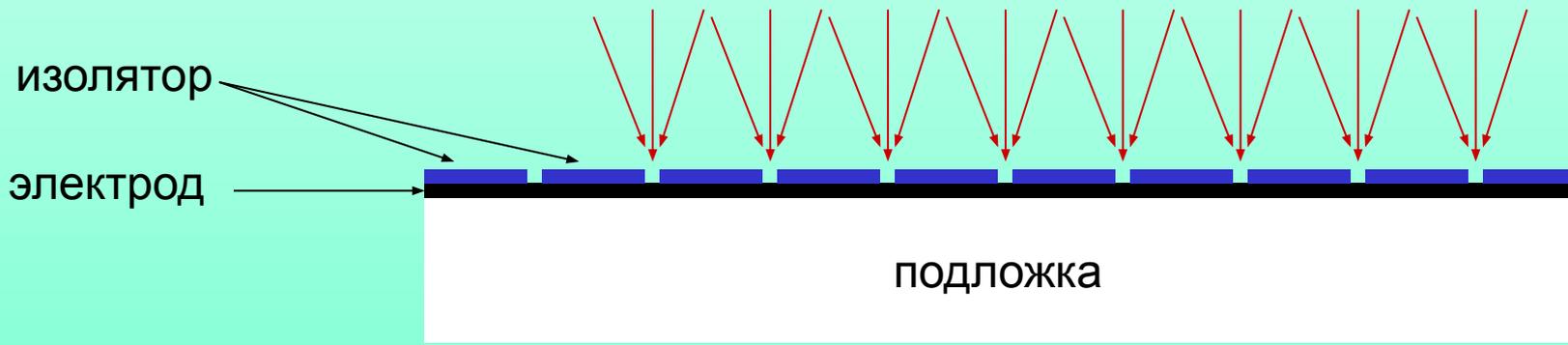


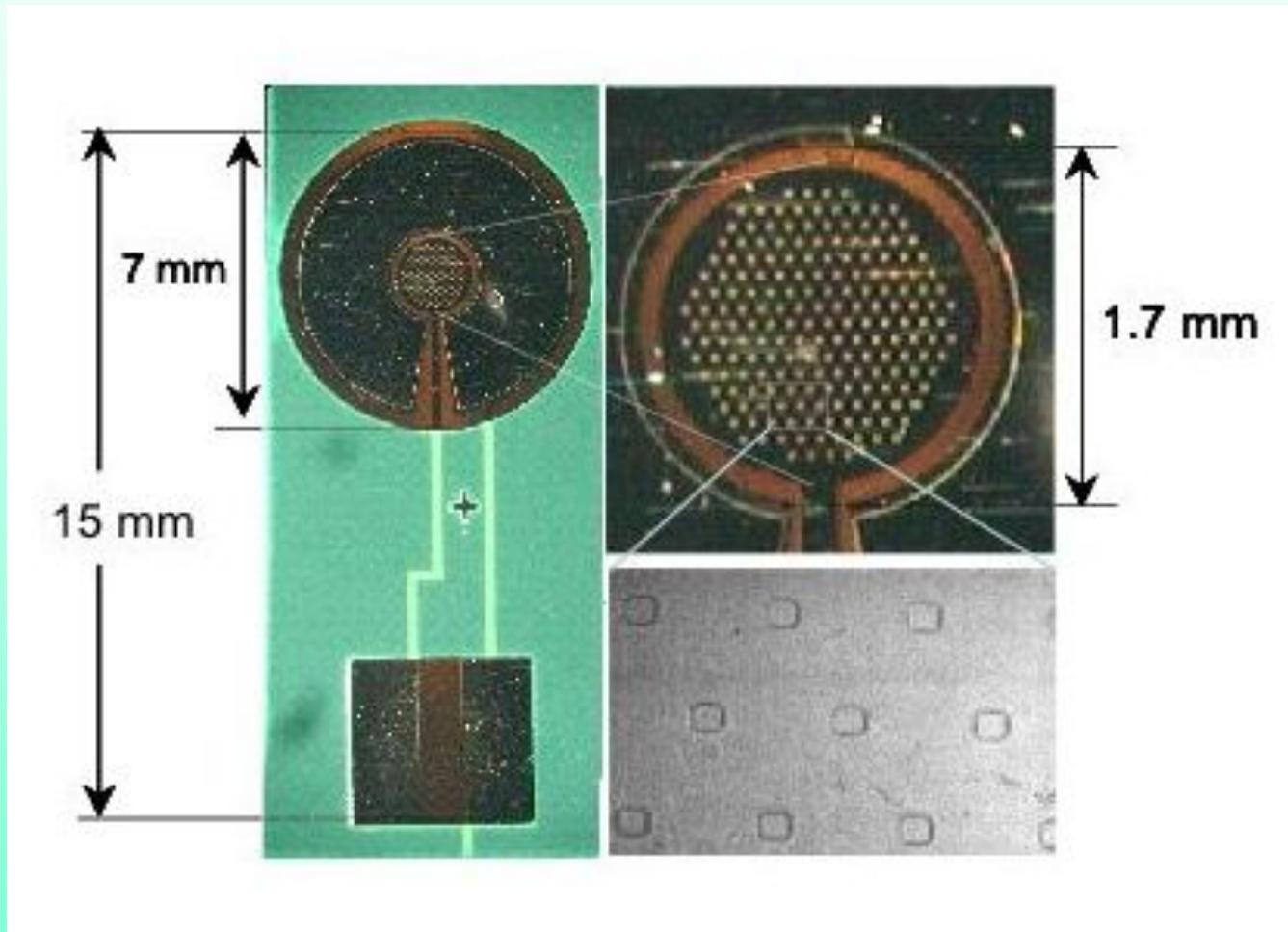
НИЗКИЕ ВЕЛИЧИНЫ
тока



системы микроэлектродов

диффузия аналита

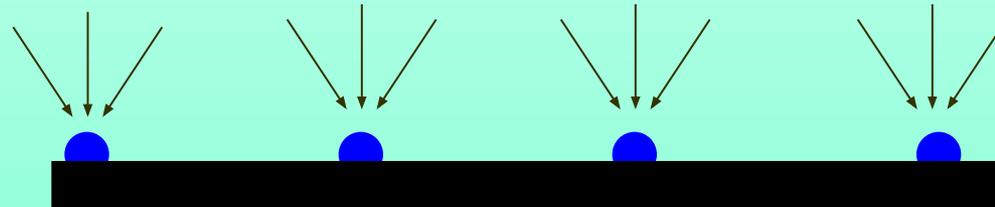




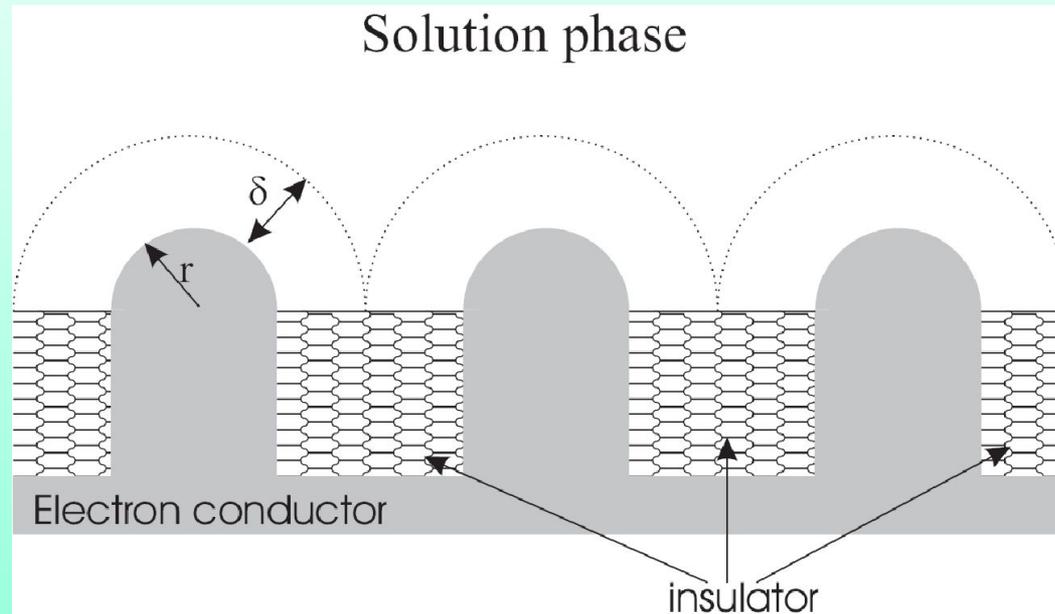
Системы *нано*-электродов



Нано-структурирование электро-
катализатора на инертной подложке



Оптимальная конфигурация полу-сферических microelectrode arrays



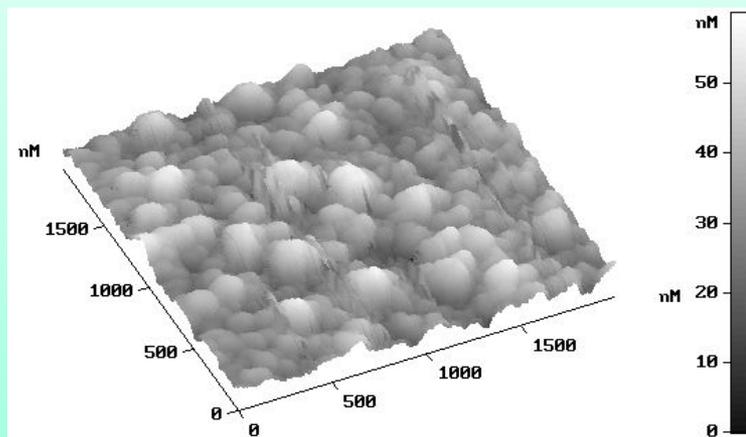
$$2\pi nFDCr = I_{ss} = \frac{nFADC}{\delta}$$

$$r = \delta$$

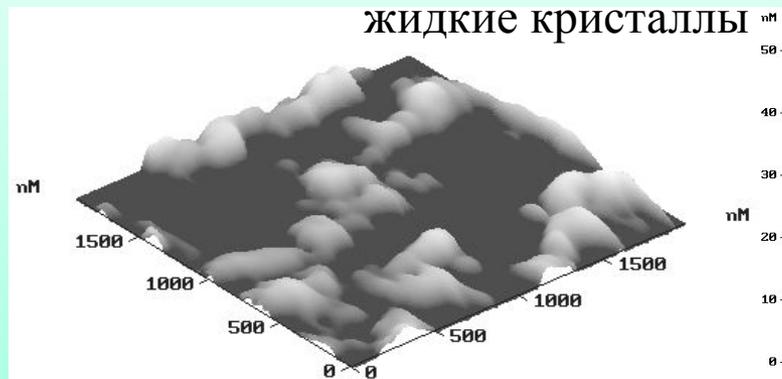


АСМ-изображения Берлинской лазури

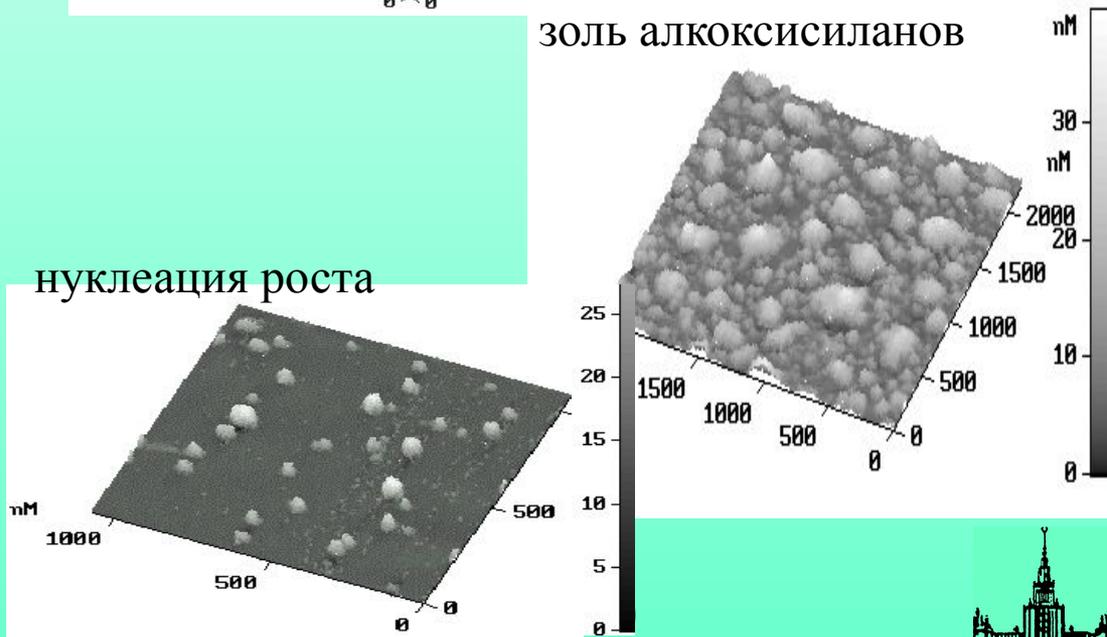
обычная



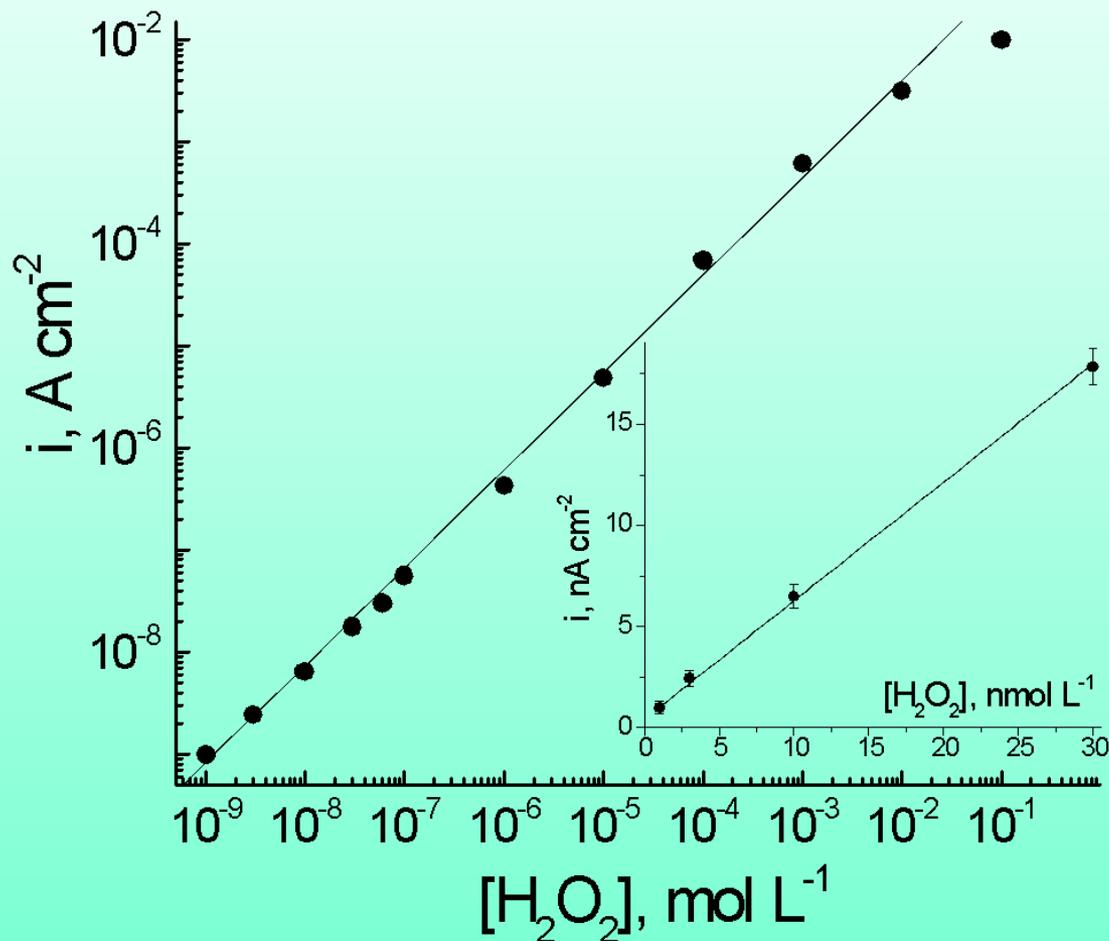
нано-структурированная



ЗОЛЬ АЛКОКСИСИЛАНОВ



Рекордный сенсор на основе системы нано-электродов



A.A. Karyakin, E.A. Puganova, I.A. Bolshakov, E.E. Karyakina
Angewandte Chemie **46** (2007) 7678-80

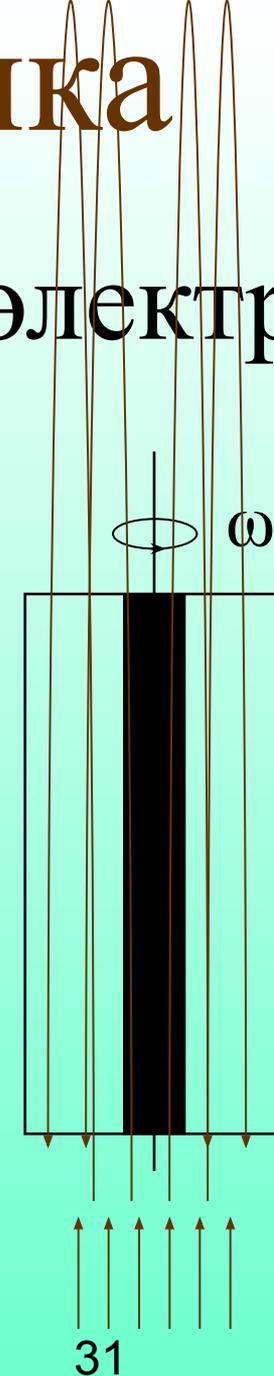


Гидродинамика

Вращающийся дисковый электрод

Уравнение Левича:

$$i_l = 0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C$$



Гидродинамика

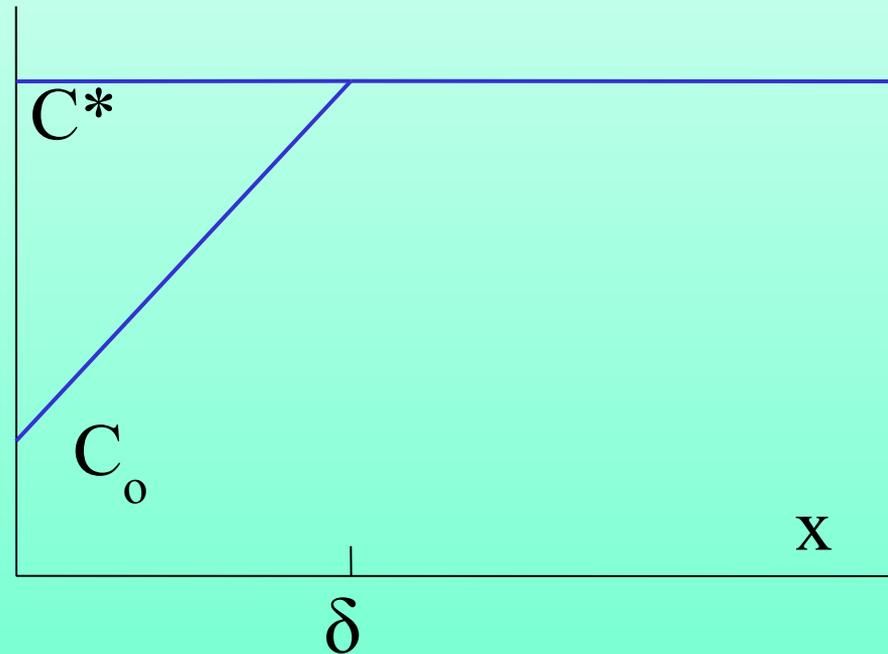
Вращающийся дисковый электрод

Уравнение Левича:

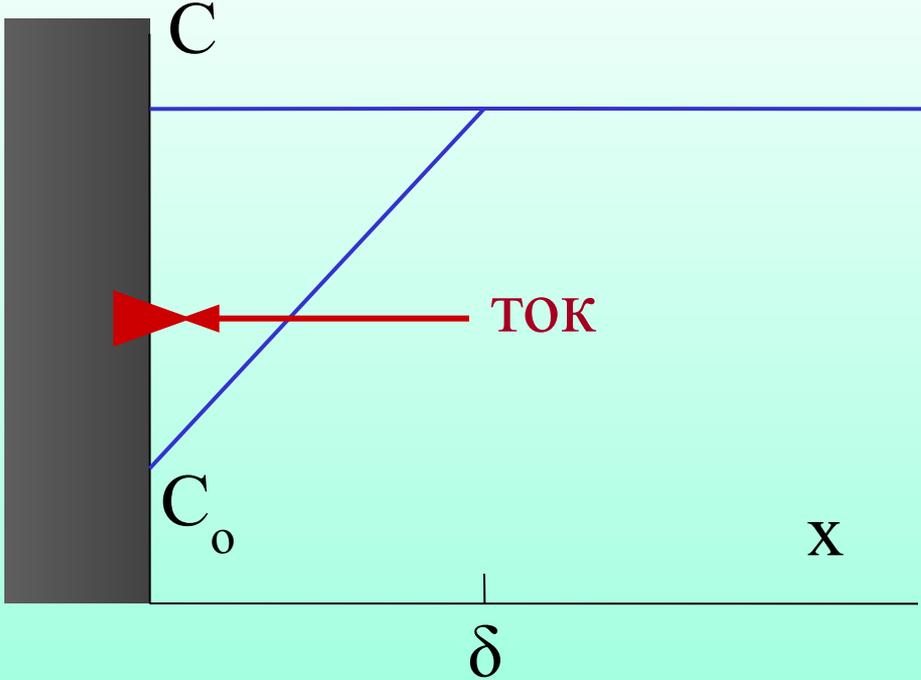
$$i = 0.620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C$$

$$i = nFA\left(\frac{D}{\delta}\right)C$$

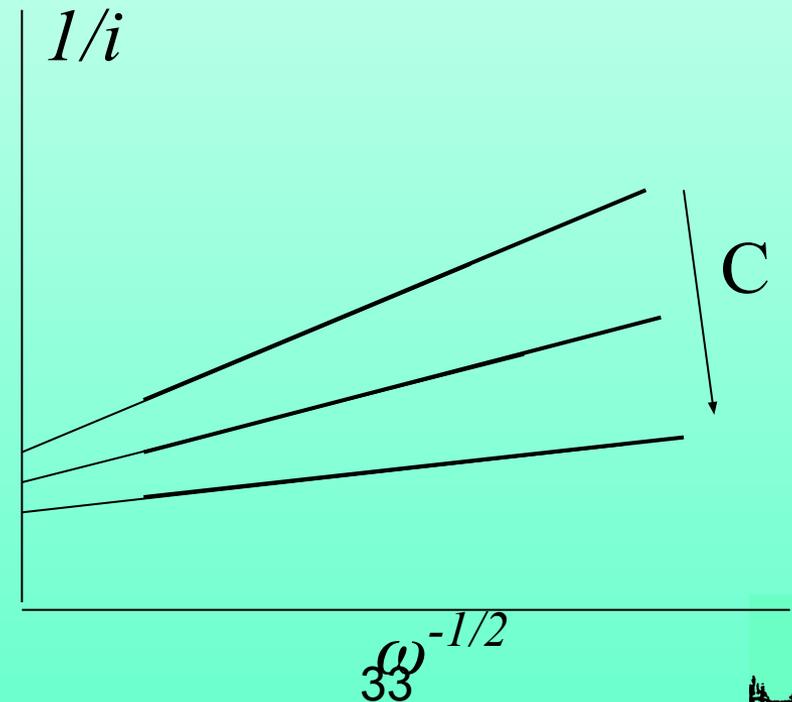
$$\delta = 1.61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}$$



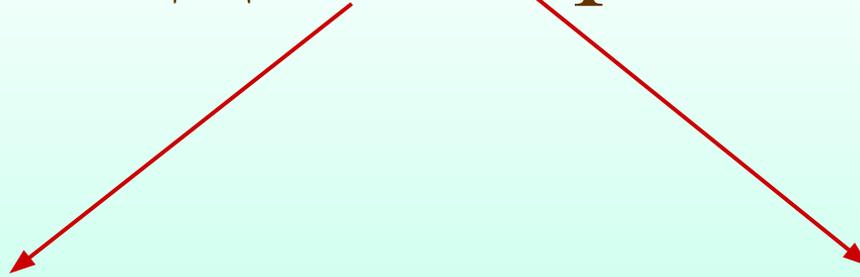
Уравнение Коутецкого-Левича



$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\text{диф}}} + \frac{1}{i_{\text{кин}}}$$



Детекторы



Жидкостная хроматография

Проточно-инжекционный
анализ

- ТОНКОСЛОЙНЫЕ;
- wall-jet.



Тонкослойные проточные электроды

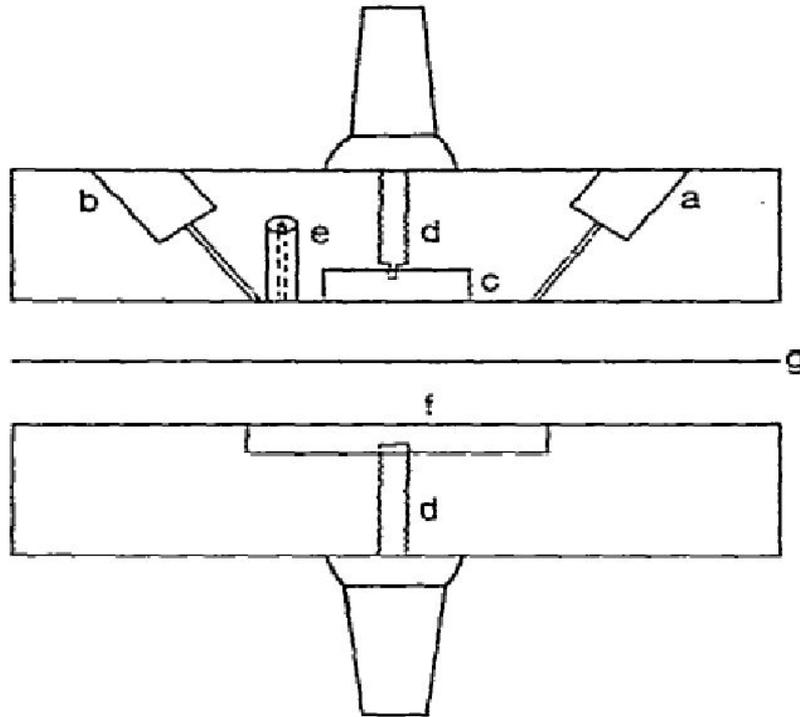
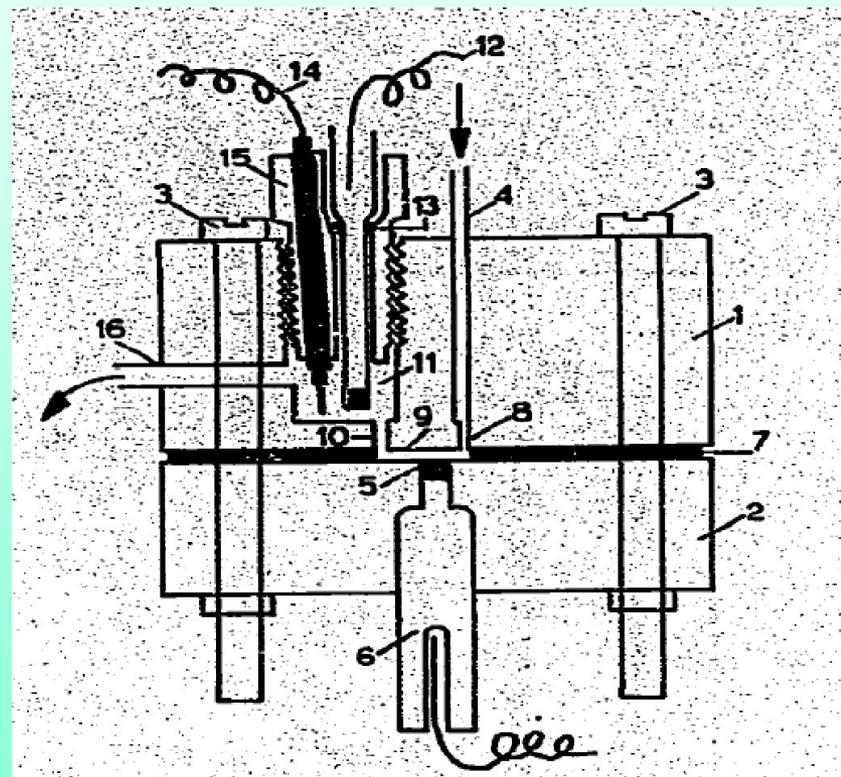
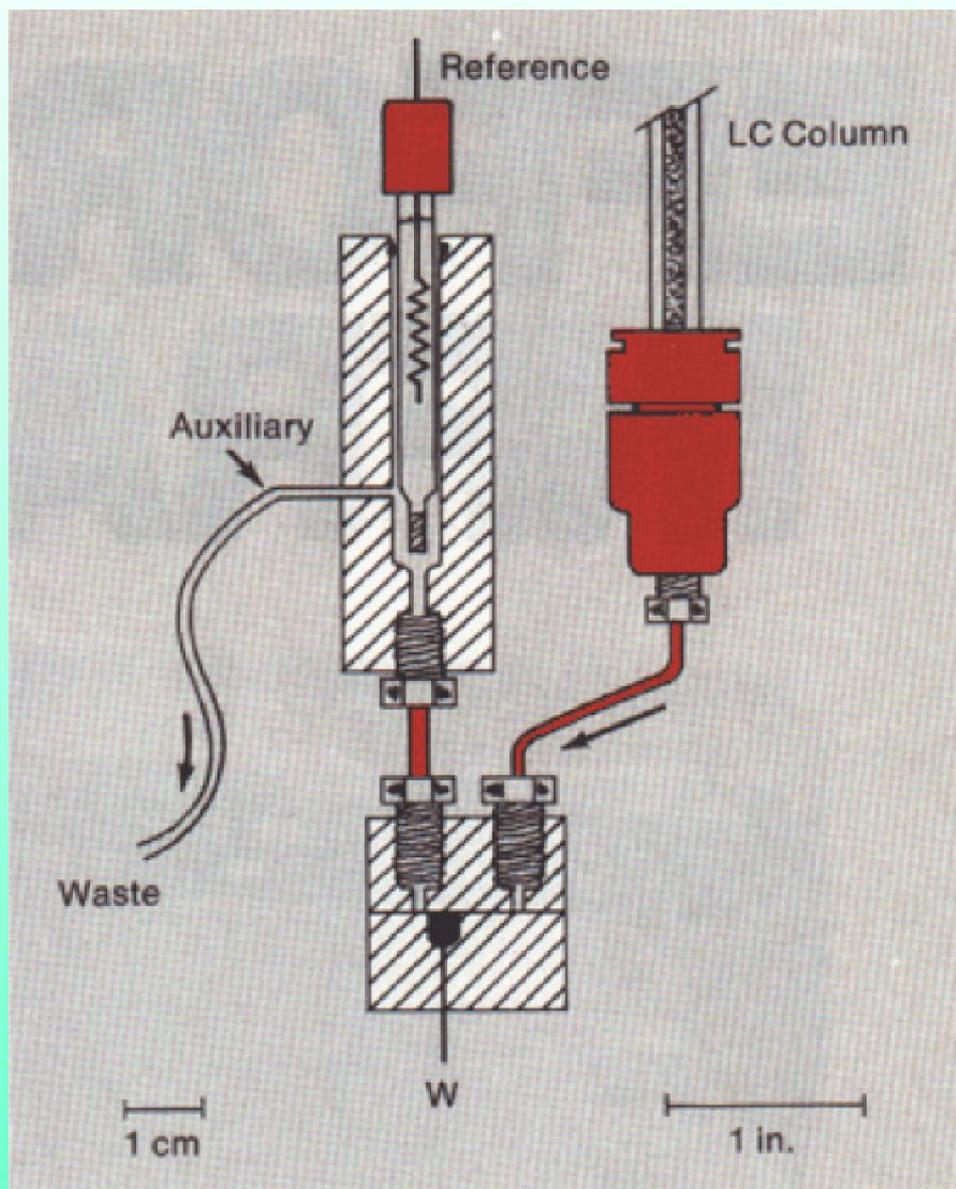


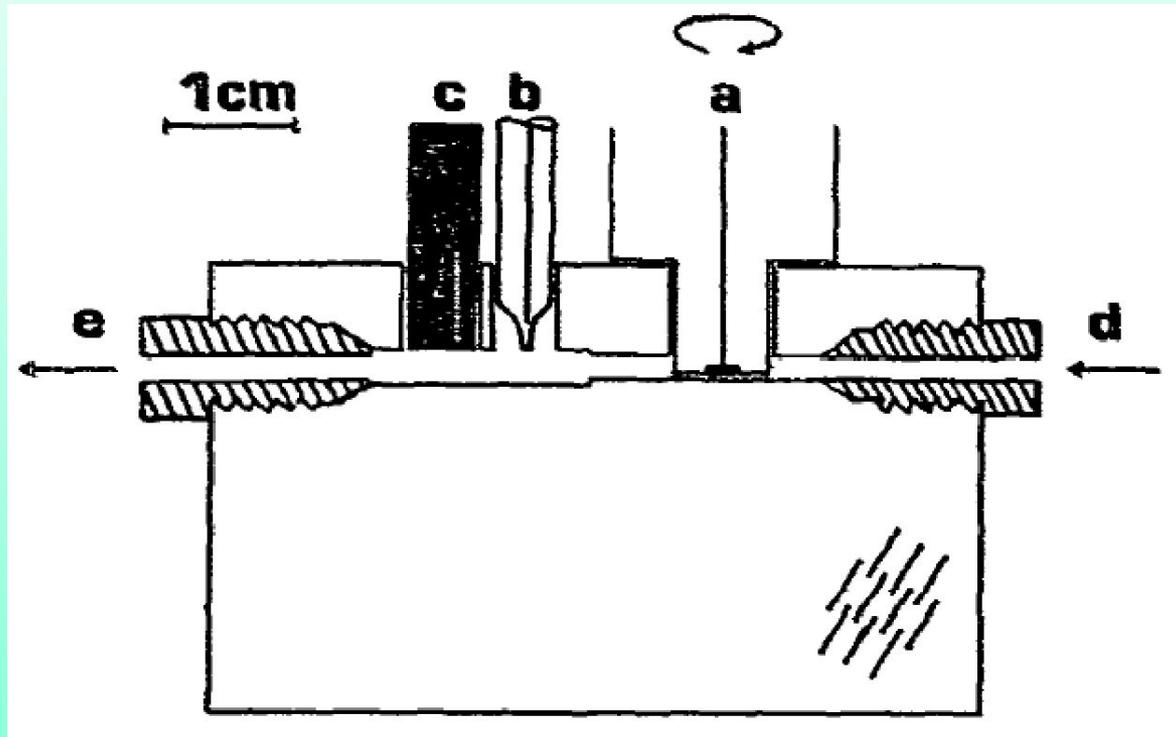
Fig. 3. The cell used. (a) Entry port; (b) exit port; (c) trough for carbon paste; (d) electrical connection to the carbon paste; (e) Ag wire holder; (f) stainless steel counter electrode; (g) PTFE spacer. The cell is assembled with 6 bolts, one at each corner and one on each of the long sides.



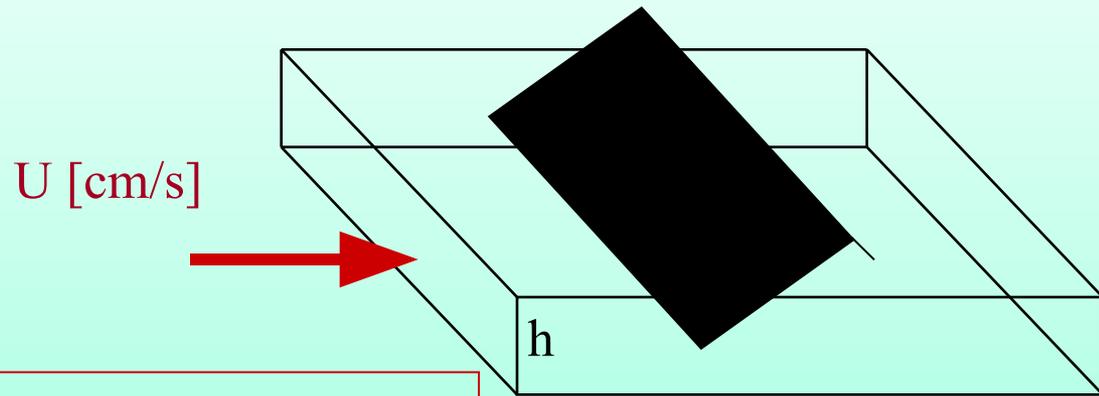
Тонкослойные проточные электроды



Тонкослойные проточные электроды



Гидродинамика тонкослойных проточных электродов



$$I = K \cdot nF \frac{A}{L^{1/3}} D^{2/3} C \left(\frac{U}{h} \right)^{1/3}$$

$$\delta = \frac{D^{1/3} L^{1/3} h^{1/3}}{K \cdot U^{1/3}}$$

$$i = nFA \left(\frac{D}{\delta} \right) C$$



Гидродинамика тонкослойных проточных электродов

$$i \propto U^{1/2}$$

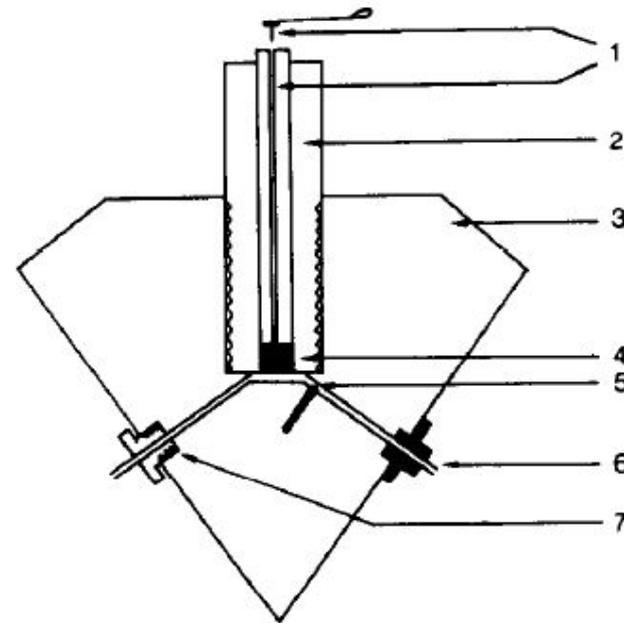
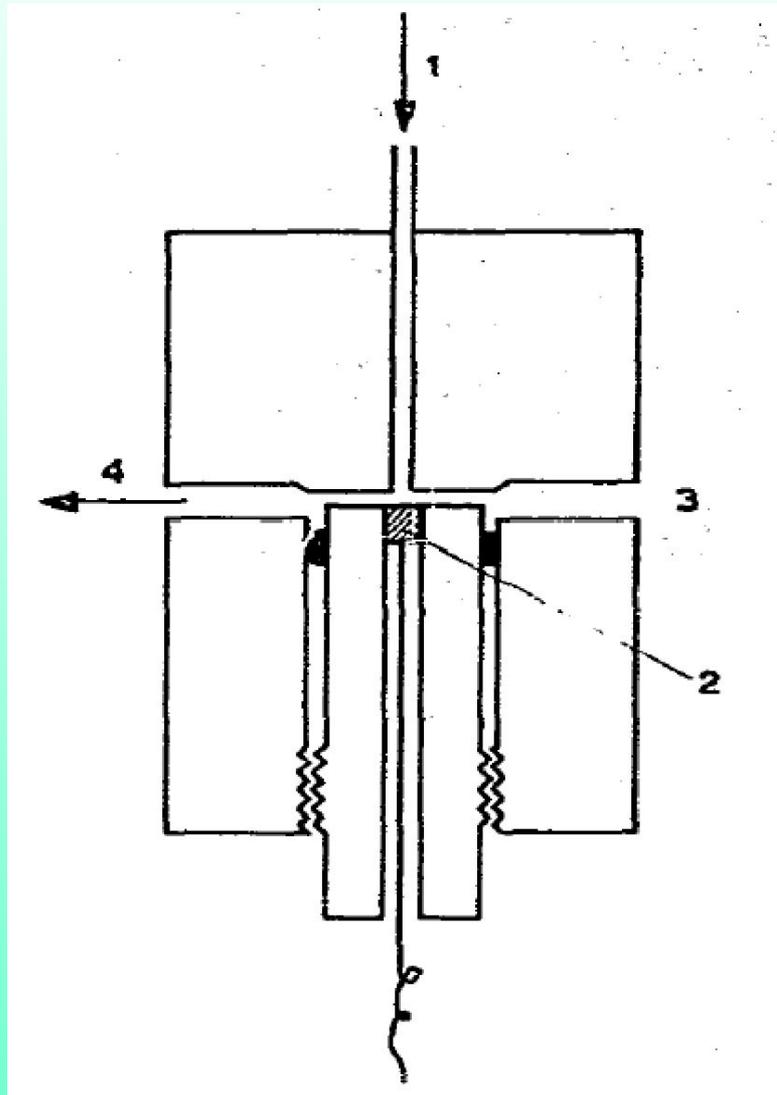


Fig. 1. Electrochemical flow-through cell. 1, Brass screws; 2, "Teflon" holder; 3, "Perspex" box; 4, glassy carbon electrode; 5, reference electrode (Ag/AgCl); 6, outlet with Swagelok connector (auxiliary electrode); 7, inlet.

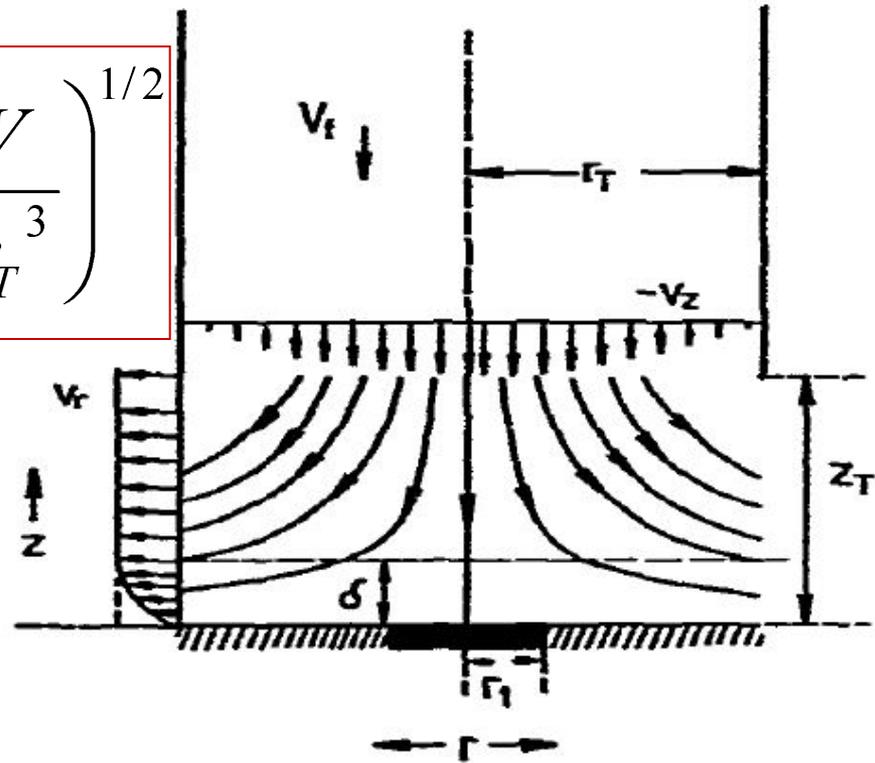


Wall-jet электроды



Гидродинамика wall-tube электродов

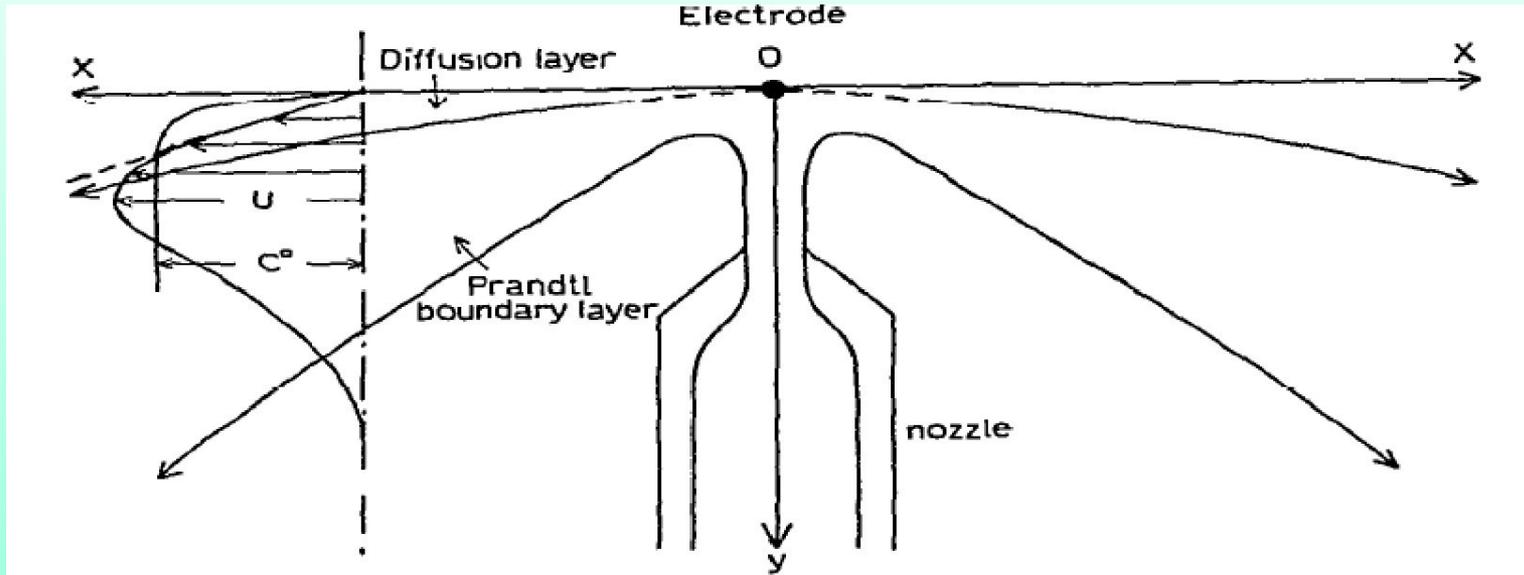
$$i = 0.61nFAD^{2/3}v^{-1/6}C\left(\frac{V}{r_T^3}\right)^{1/2}$$



W.J. Albery, S. Bruckenstein *J. Electroanal. Chem.* **144** (1983) 105-12



Гидродинамика wall-jet электродов



$$i = 1.38nFR^{3/4} D^{2/3} \nu^{-5/12} CV^{3/4} a^{-1/2}$$



Гидродинамика wall-jet электродов

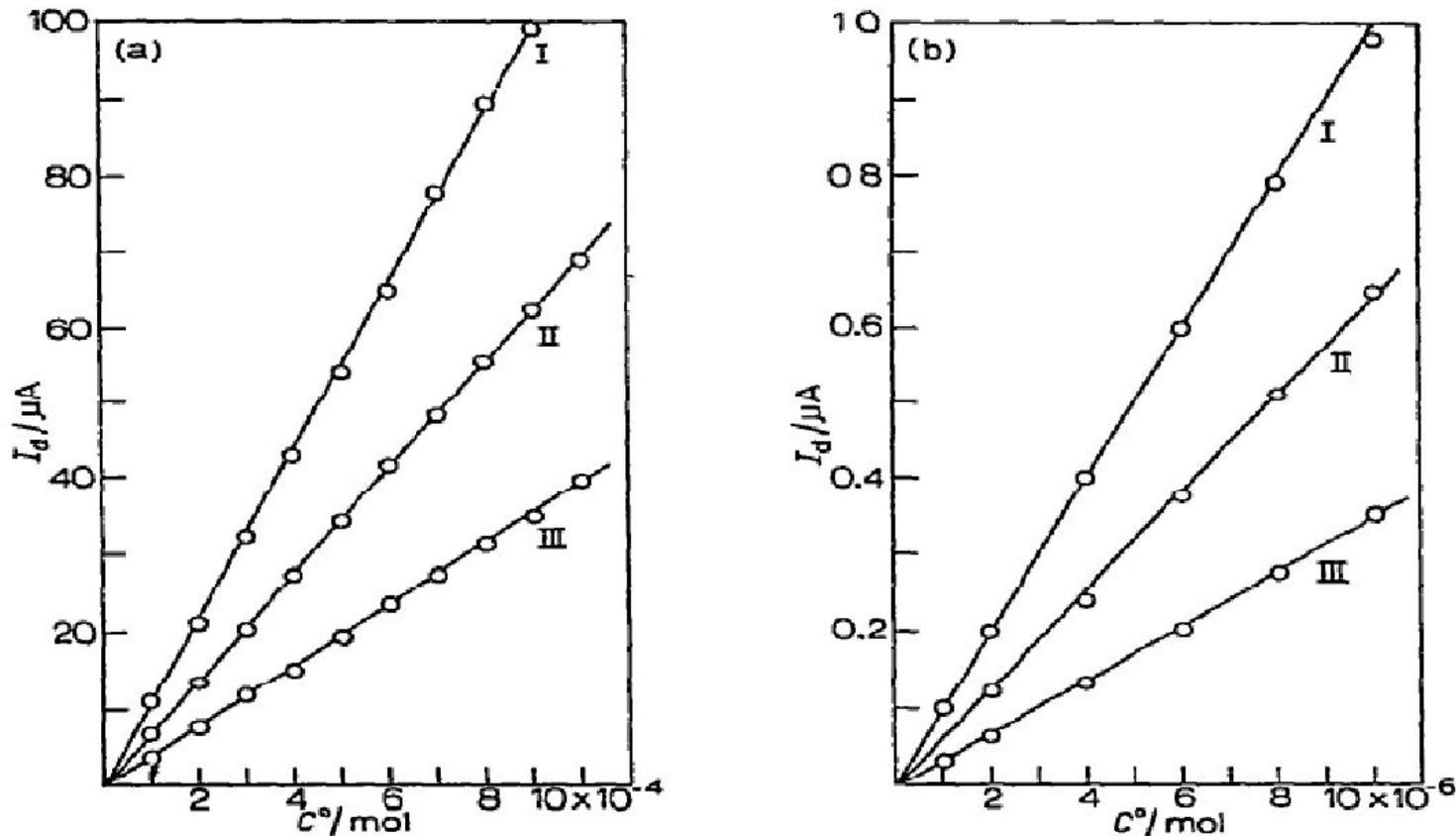


Fig 5. Dependence of the limiting diffusion current on the bulk concentration, C^0 . $R=2.0$ mm. (I) $V=0.109$ ml s^{-1} , $a=0.3$ mm; (II) $V=0.0545$ ml s^{-1} , $a=0.3$ mm; (III) $V=0.0327$ ml s^{-1} , $a=0.5$ mm.

$$i = 1.38nFR^{3/4}D^{2/3}v^{-5/12}CV^{3/4}a^{-1/2}$$



Гидродинамика wall-jet электродов

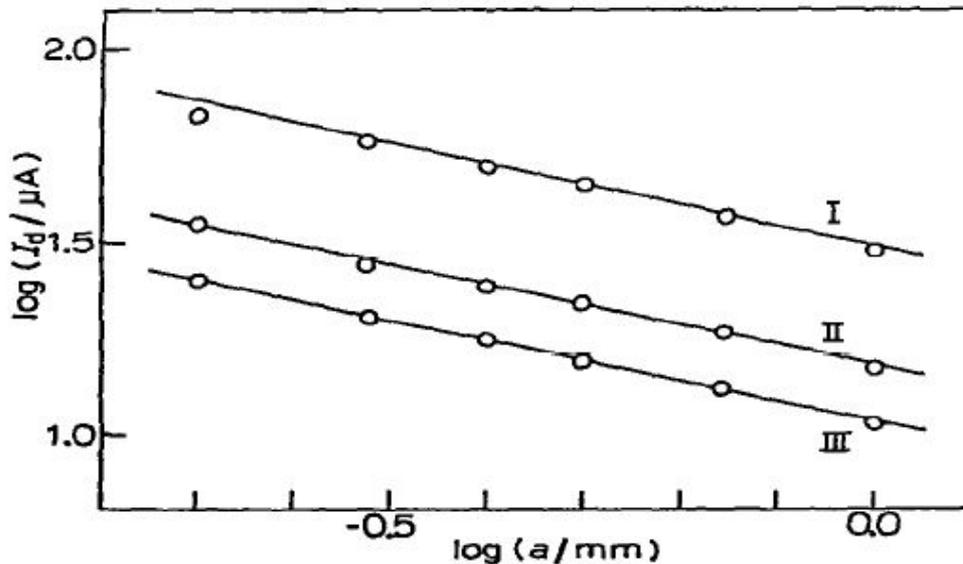


Fig. 8. Dependence of the limiting diffusion current on the diameter of the nozzle, a . $C^0=0.4$ mM; $R=2.0$ mm. (I) $V=0.164$ ml s⁻¹; (II) $V=0.0545$ ml s⁻¹; (III) $V=0.0327$ ml s⁻¹.

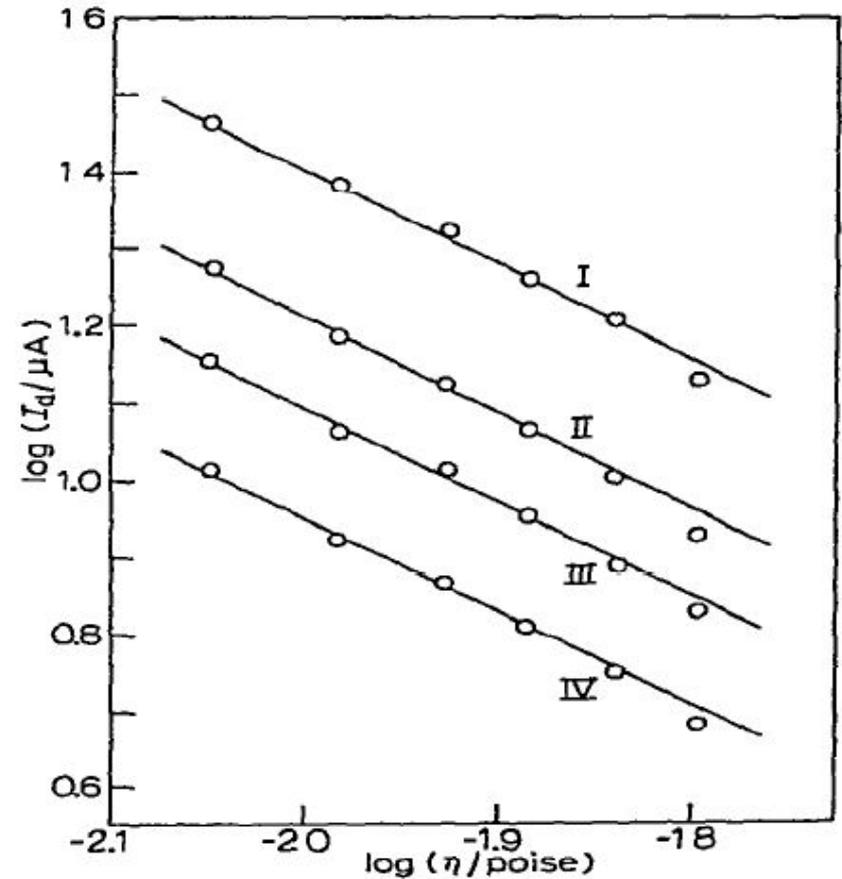


Fig. 9. Dependence of the limiting diffusion current on the viscosity of the solution, η . $C^0=0.2$ mM; $R=2.0$ mm; $a=0.3$ mm. (I) $V=0.164$ ml s⁻¹; (II) $V=0.0818$ ml s⁻¹; (III) $V=0.0545$ ml s⁻¹; (IV) $V=0.0327$ ml s⁻¹.

$$i = 1.38nFR^{3/4}D^{2/3}v^{-5/12}CV^{3/4}a^{-1/2}$$



Гидродинамика wall-jet электродов

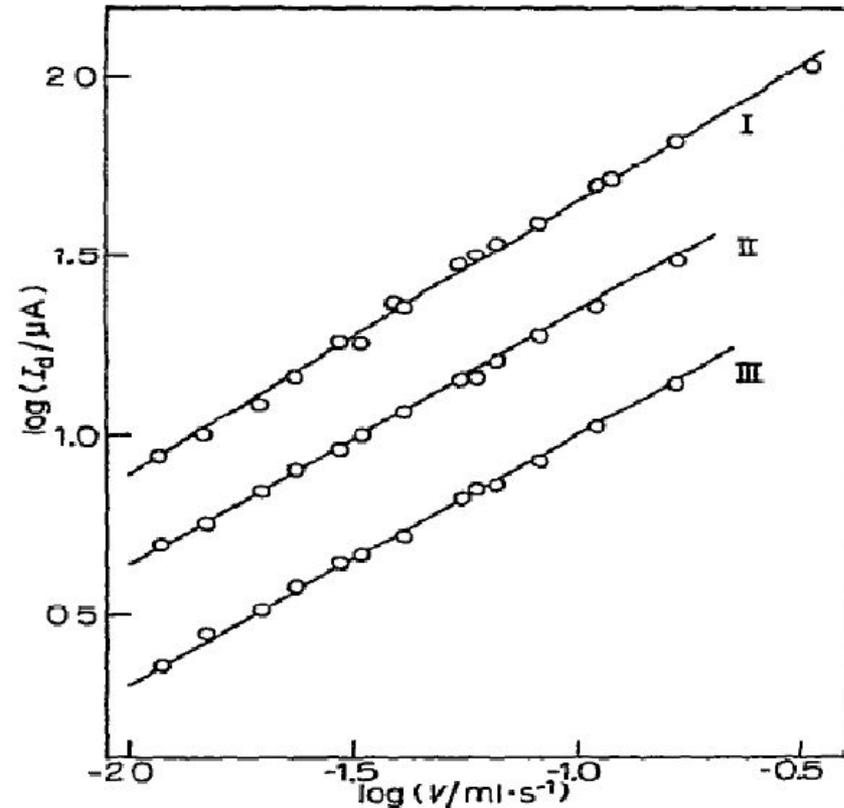


Fig 6 Dependence of the limiting diffusion current on the volume flow rate, V (I) $C^0=0.2$ mM, $R=50$ mm, $a=0.3$ mm, (II) $C^0=0.2$ mM, $R=2.0$ mm, $a=0.3$ mm; (III) $C^0=0.1$ mM, $R=2.5$ mm, $a=0.5$ mm .

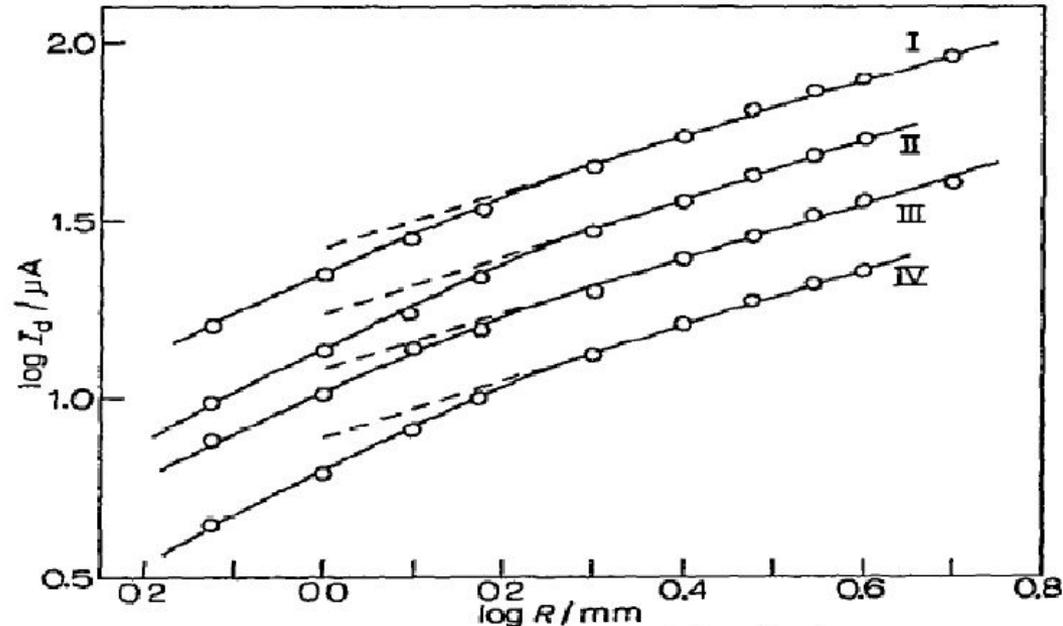


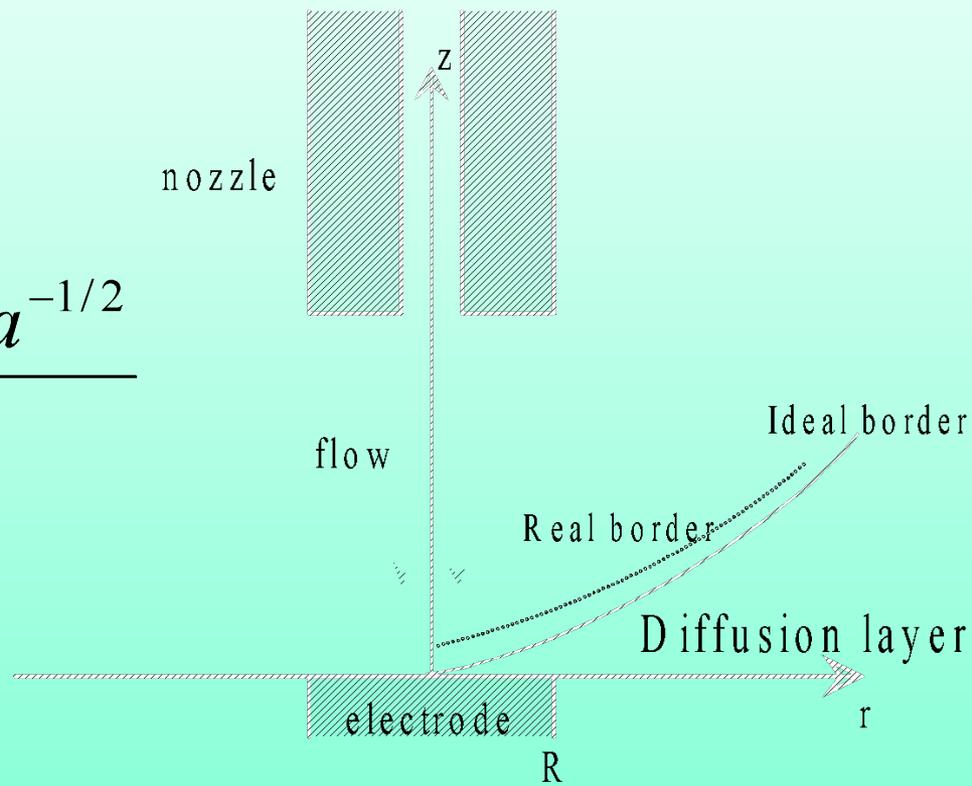
Fig 7. Dependence of the limiting diffusion current on the radius of the disk electrode, R . $C^0=0.4$ mM (I) $V=0.109$ ml s⁻¹, $a=0.3$ mm, (II) $V=0.109$ ml s⁻¹, $a=0.7$ mm, (III) $V=0.0327$ ml s⁻¹, $a=0.3$ mm; (IV) $V=0.0327$ ml s⁻¹, $a=0.7$ mm

$$i = 1.38nFR^{3/4} D^{2/3} v^{-5/12} CV^{3/4} a^{-1/2}$$



Гидродинамика реальных wall-jet электродов

$$i = 1.38nF \frac{R^2 D^{2/3} \nu^{-5/12} C V^{3/4} a^{-1/2}}{(\underbrace{\bar{\theta} V^{1/4}}_{\oplus} + R^{5/4})}$$



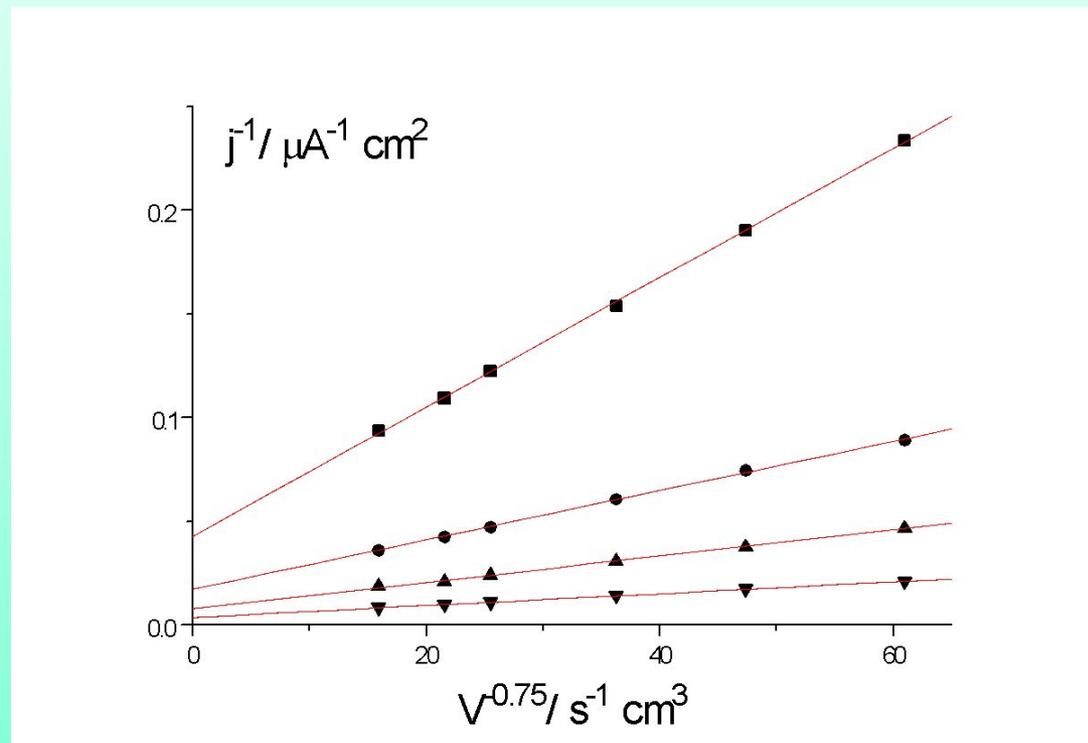
$\theta / \text{mm}^{5/4}$

a/mm	0.3	0.7
$V/\text{ml s}^{-1}$		
0.0327	0.25	0.36
0.109	0.30	0.46



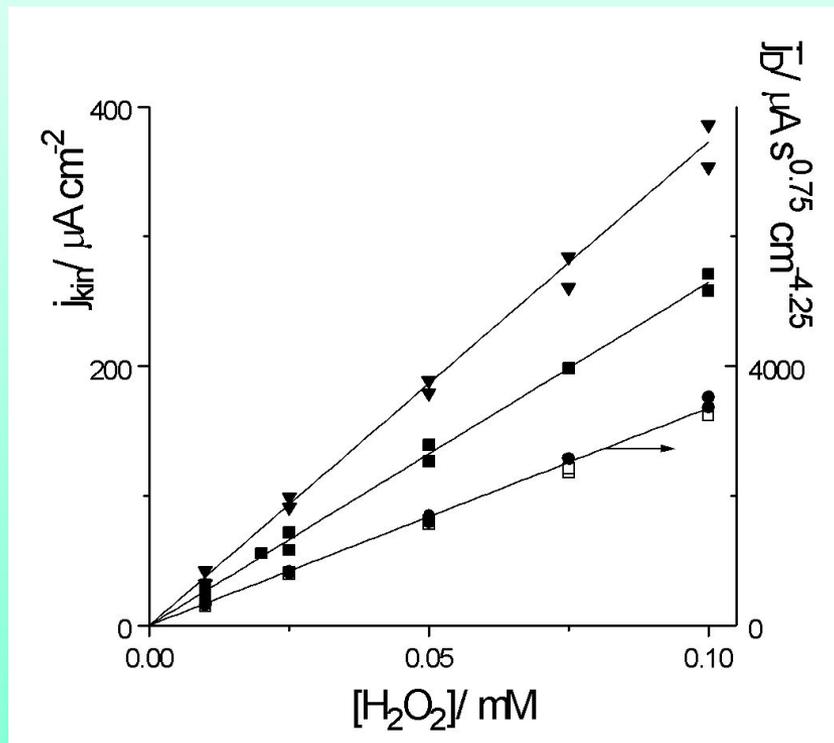
Определение кинетических параметров на wall-jet электродах

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nFc_o} \cdot \left(\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k} \right)$$

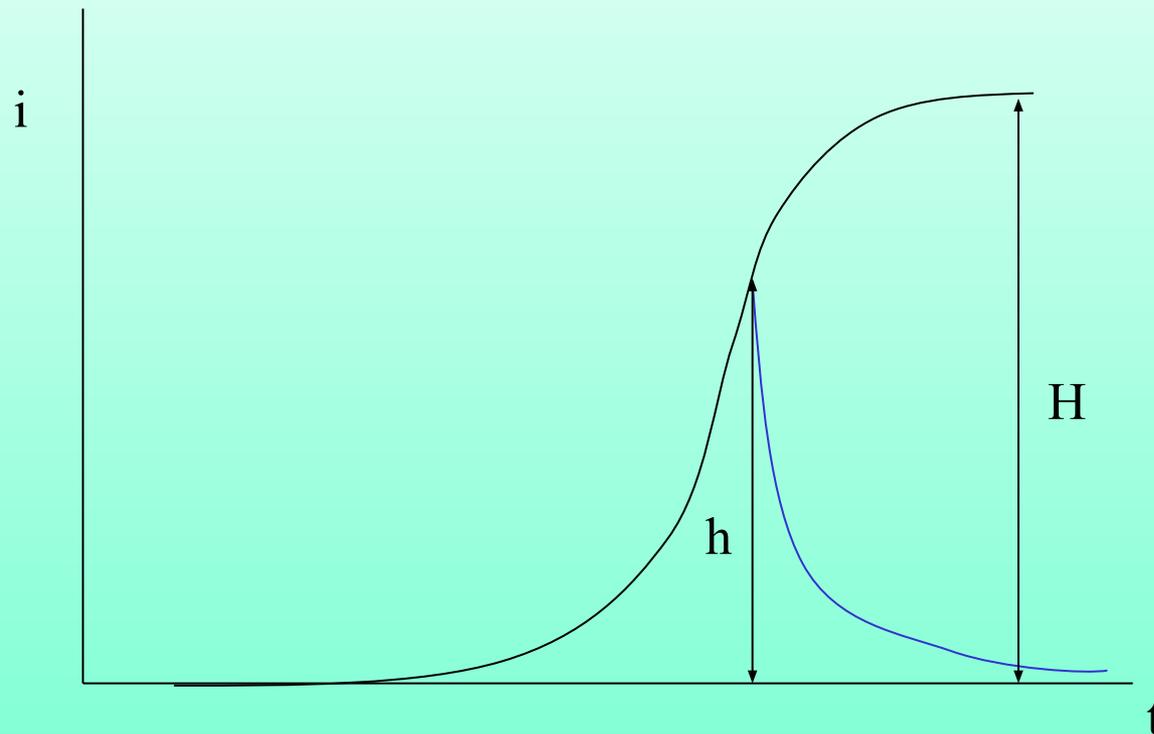


Определение кинетических параметров на wall-jet электродах

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nFc_o} \cdot \left(\frac{1}{k_D} + \frac{1}{k} \right)$$



Проточно-инжекционный анализ



Коэффициент дисперсии: $D=H/h$



Проточно-инжекционный анализ

