

ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO CRESCIMENTO DE ÓXIDOS DE ZINCO EM CHAPAS ZINCADAS COM ANTIMÔNIO OU CHUMBO¹

Tiago Brandão Costa²
Carlos Ventura D'Alkaine³
Tania Maria Cavalcanti Nogueira⁴

Resumo

O objetivo deste trabalho foi verificar a aplicabilidade do Modelo Ôhmico com resistividade iônica variável para o caso de crescimento de filmes sobre metais no estudo do crescimento voltamétrico de óxidos de zinco sobre chapas zincadas sem filme de cromatização. Essas chapas possuem duas procedências: produzidas a partir de um banho de zinco fundido contendo antimônio ou produzidas a partir de um banho fundido de zinco contendo chumbo. Esses dois tipos de chapas têm apresentado comportamento diferenciado frente à corrosão, sendo que as chapas contendo Sb se comportam melhor. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução tampão de H_3BO_3 0,3 M e $Na_2B_4O_7$ 0,15 M com pH 8,73. A aplicação do Modelo Ôhmico permite a determinação da resistência iônica variável de óxidos sobre metais durante o seu crescimento voltamétrico. Nesse estudo verificou-se que os óxidos de zinco crescidos sobre as chapas de aço zincadas contendo Sb apresentaram maiores valores de resistividade iônica em comparação com os óxidos crescidos sobre as chapas zincadas contendo Pb.

Palavras-chave: Aço zincado; Antimônio; Chumbo; Modelo Ôhmico.

VOLTAMMETRIC GROWTH OF ZNO ON GALVANIZED STEEL SHEETS CONTAINING Sb OR Pb

Abstract

The aim of this study was to verify the applicability of the Ohmic Model with variable ionic resistivity during film growth on metals in the voltammetric study of zinc oxide growth on galvanized steel sheet without chromate film. Two galvanized steel sheets were studied: one produced from a bath of molten zinc containing antimony and the other produced from a molten bath of zinc containing lead. These two types of sheets have distinct behavior against corrosion, while the plate containing Sb presents a better performance. The electrochemical experiments were performed in a buffer solution of pH 8.73 made of 0.3 M H_3BO_3 plus 0,15 M $Na_2B_4O_7$. In this study it was found that the zinc oxide grown on the galvanized steel sheet containing Sb showed higher ionic resistivities in comparison with the ionic resistivities of the oxide grown on the galvanized sheet containing Pb.

Key words: Galvanized steel; Antimony; Lead; Ohmic model.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestrando, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, UFF, RJ, Brasil.

³ Professor Doutor em Físico-Química, Grupo de Eletroquímica e Polímeros-DQ, UFSCar, SP, Brasil.

⁴ Professora Doutora em Físico-Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, UFF, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é verificar a aplicabilidade do Modelo Ôhmico com resistividade iônica variável no caso do crescimento de filmes sobre metais⁽¹⁾ no estudo do crescimento voltamétrico de filmes sobre chapas zincadas sem filme de cromatização. As chapas de aço zincadas foram produzidas por imersão em banho fundido de zinco contendo adições de antimônio ou de chumbo. O objetivo dessas adições ao banho é melhorar a sua fluidez e facilitar na superfície do aço a nucleação do depósito de zinco.^(2,3) O presente estudo buscará estabelecer se é possível por esta metodologia diferenciar chapas que foram zincadas em banhos com distintos teores de Antimônio e Chumbo.

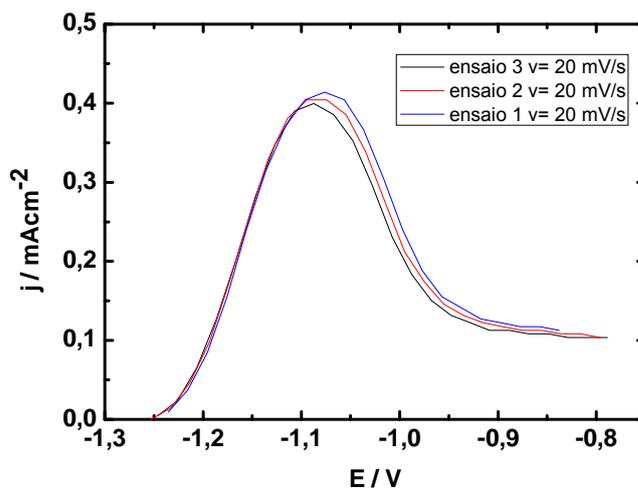
2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas como eletrodos de trabalho chapas de aço zincadas de duas procedências com o mesmo peso de revestimento de zinco. A primeira foi produzida a partir da imersão da chapa de aço em banho fundido de zinco contendo 0,095% de Chumbo. A outra foi produzida por imersão em banho de zinco fundido contendo 0,075% de Antimônio. Cabe ressaltar que antes dos ensaios as amostras zincadas foram polidas com lixa 600.

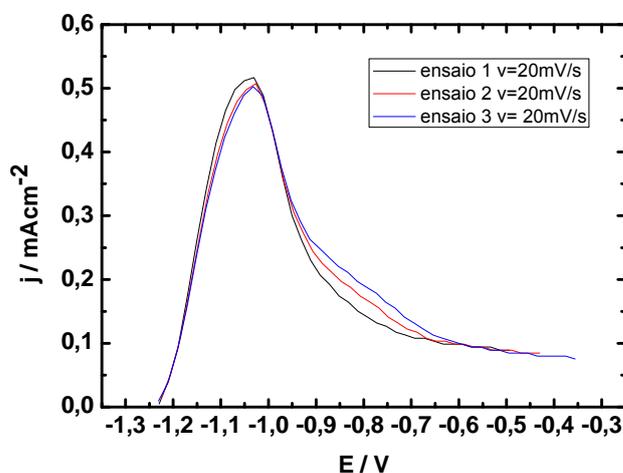
Os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução tampão ácido bórico (H_3BO_3) e borato de sódio ($Na_2B_4O_7$), pH 8,73, utilizando-se um potenciostato PAR modelo 273-A.

Utilizou-se uma célula eletroquímica de acrílico, que limitava a área de estudo da amostra da chapa em contato com a solução por meio de um O-ring em $8,55\text{ cm}^2$. Esta grande área eletrodica tinha como objetivo diminuir a um mínimo os problemas de bordas. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano em KCl 1,0 M e o contra-eletrodo um fio de platina embutido em vidro de chumbo. Todas as densidades de corrente e de carga são fornecidas em termos da área geométrica da superfície da amostra estudada.

Para os estudos foram realizadas voltametrias anódicas nas velocidades de: 2 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 70 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 300 mV/s e 400 mV/s, todas sempre sobre a mesma superfície. Para isso, entre voltametria e voltametria o filme de óxido crescido na voltametria anterior era reduzido a um potencial catódico constante (potencial de tratamento) e igual a -1,4 V durante 8 min para assegurar não só que ocorresse a redução do filme colado à superfície, mas também do disrupto aderido a mesma por forças de tensão superficial.⁽⁴⁾ Durante este tempo a corrente catódica chegou a estabilizar-se em torno de $0,076\text{ mA/cm}^2$. Após este tratamento os voltamogramas obtidos a uma mesma determinada velocidade de varredura sempre se reproduziam (Figura 1). Isto indicava que estávamos recuperando e reproduzindo sempre a mesma superfície em termos de área superficial.



(a)



(b)

Figura 1. Voltamogramas anódicos a 20 mV/s de chapas zincadas em solução tampão bórico/borato em pH 8,73, após a utilização do eletrodo em uma dada medida e após tratamento de redução catódica a -1,4 V. (a) Chapa zincada contendo antimônio; e (b) chapa zincada contendo chumbo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Amostras com Adição de Sb no Zincado

Os primeiros resultados a serem mostrados são referentes às voltametrias anódicas para o crescimento de óxidos de zinco sobre as chapas zincadas contendo no banho fundido só antimônio (0,075%). Esses dados podem ser observados na Figura 2.

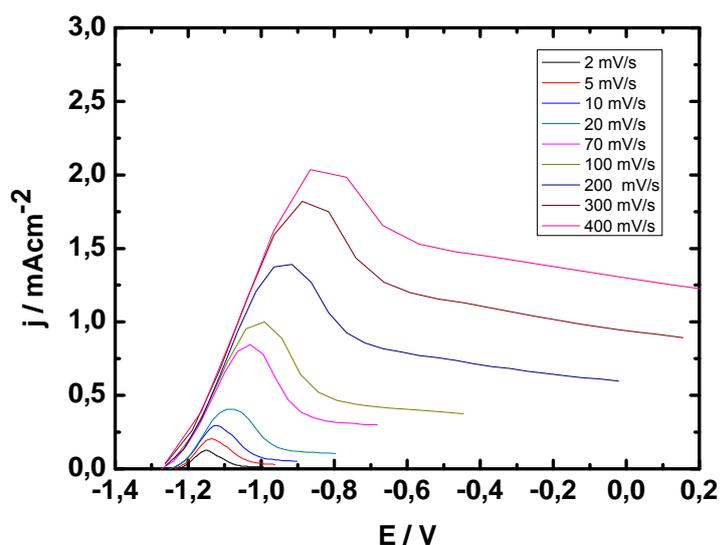


Figura 2. Voltamogramas para o crescimento de óxidos de zinco sobre chapas zincadas contendo só Sb (0,075%), para diferentes velocidades de varredura. Solução eletrolítica 0,3 M H_3BO_3 + 0,15 M $Na_2B_4O_7$, eletrodo de referência de Calomelano em KCl 1,0 M; $E_i = -1,30$ V. Entre medida e medida se procedia à recuperação potenciostática catódica do eletrodo segundo descrito na parte experimental.

A partir dos voltamogramas da Figura 2 os valores de sobrepotencial no filme no pico ($\eta_{f,p}$) foram calculados para a construção da curva densidade de corrente versus o potencial na interface metal/filme, curva $i_{m/f} \times E$, obtida após a correção pela queda ôhmica $\eta_{f,p}$ de acordo com o modelo Ôhmico com resistência iônica variável.⁽¹⁾

Para isso se considera a Equação 1.

$$\eta_{f,p} = \frac{v}{j_p} (q_0 + q_{f,p}) \quad (1)$$

Onde q_0 é a densidade de carga do filme no potencial inicial; E_i calculada por recorrência (ver a seguir); v é a velocidade de varredura; j_p densidade de corrente de pico; e $q_{f,p}$ a densidade de carga na condição de pico. Para o cálculo de q_0 por recorrência são atribuídos valores de q_0 até encontrar-se um valor para o qual se obtenha uma zona linear na representação $\ln i_p$ versus $(E_p - \eta_{f,p})$ que corresponda à reta de Tafel para interface metal/filme, pois a queda ôhmica através do filme foi corrigida. Esta zona linear deve ser esperada só para as altas velocidades de crescimento (cujas zonas de valores de velocidade dependerá do sistema), pois às baixas velocidades se faz presente a reação inversa e, como em qualquer Tafel, esta se afasta da linearidade.

Na Figura 3 se apresentam as curvas $E \times \ln i_{m/f}$ para $q_0 = 0$ C/cm² e para $q_0 = 0,55$ mC/cm² que foi o valor de q_0 que melhor se ajustou para dar uma zona linear. Na Figura 4 se observa só a curva para $q_0 = 0,55$ mC/cm² ampliada o que permite determinar o E_F , o potencial de Flade do sistema chapa zincada/ZnO/solução de trabalho, que resultou ser de $-1,195$ V; a tangente de Tafel que resultou ser de 53 mV década⁻¹ e a densidade de corrente de troca para a interface Zn/ZnO que resultou ser de $1,252$ mA cm⁻².

A partir do valor de 53 mV década⁻¹, dado que ele é dado por $(RT/\alpha_{m/f}F)$ sendo $\alpha_{m/f}$ o coeficiente de transferência (β_z , com β o coeficiente de simetria da barreira de

ativação) da reação na interface Zn/ZnO, se pode calcular $\alpha_{m/f}$. Este resultou ser ($RT/\alpha_{m/f}F = 0,060/2,303\alpha_{m/f} = 0,053$) de 0,49. Como a carga que passa é o Zn^{2+} significa que o íon Zn^{2+} saiu da superfície do metal de um quarto de seu raio quando chega ao complexo ativado.

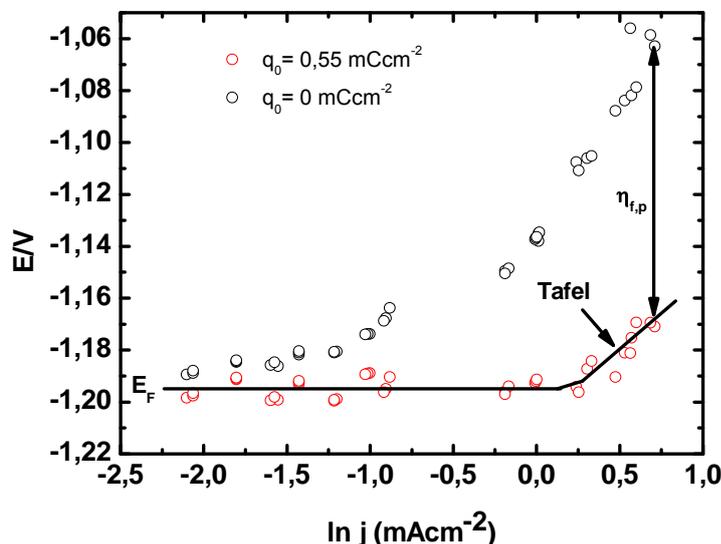


Figura 3. Representações de Tafel na interface metal/filme para interface Zn/ZnO (contendo o filme Sb) e testando diferentes q_0 . Se mostram os dados para $q_0 = 0 \text{ mC cm}^{-2}$ e $q_0 = 0,55 \text{ mC cm}^{-2}$. Solução eletrolítica 0,3 M H_3BO_3 + 0,15 M $Na_2B_4O_7$, eletrodo de referência de Calomelano em KCl 1,0 M.

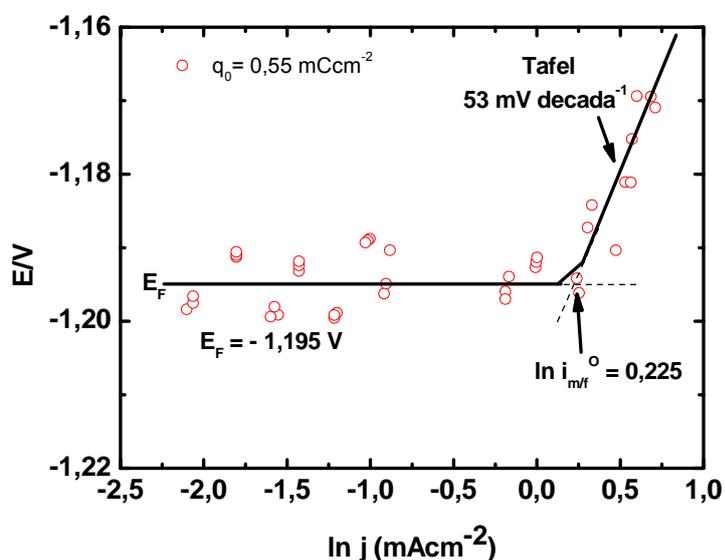


Figura 4. Representações de Tafel expandida na interface metal/filme para interface Zn/ZnO (contendo o filme Sb) usando $q_0 = 0,55 \text{ mC cm}^{-2}$. E_F Potencial de Flade; $i_{m/f}^0$ densidade de corrente de troca na interface metal/filme e tangente de Tafel. Solução eletrolítica 0,3 M H_3BO_3 + 0,15 M $Na_2B_4O_7$, eletrodo de referência de Calomelano em KCl 1,0 M.

A Figura 5 apresenta a relação entre a densidade de carga do filme no pico e as diferentes velocidades de varredura.

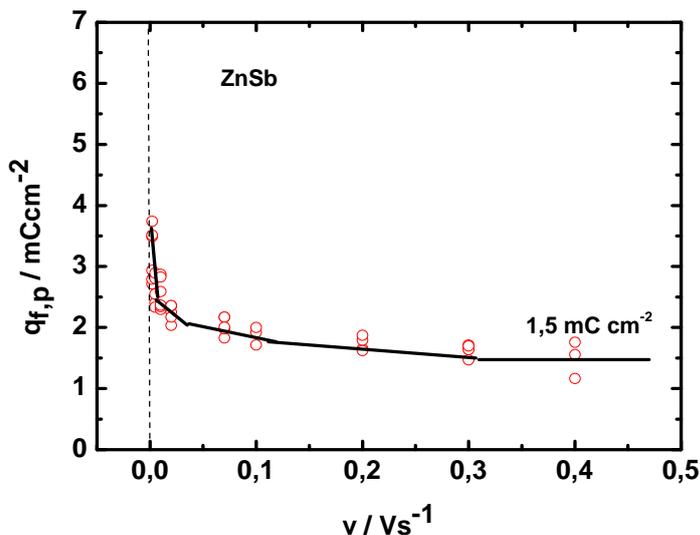


Figura 5. Densidade carga de pico ($q_{f,p}$) vs. velocidade de varredura incluído o valor $q_0 = 0,55 \text{ mCcm}^{-2}$. Solução eletrolítica $0,3\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,15\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, eletrodo de referência de Calomelano em KCl $1,0 \text{ M}$; $E_i = -1,27 \text{ V}$.

Na Figura 5 pode notar-se que para valores de velocidade algo maiores que $0,2 \text{ V/s}$ (zona onde na Figura 4 aparecia a linearidade de Tafel), a carga requerida para o crescimento do filme permanece constante. Isto significa que para altas velocidades, no potencial de pico, os parâmetros do filme são independentes das condições de crescimento tal como encontrado para o zinco puro, por C.V.D'Alkaine e colaboradores.⁽¹⁾ Isto indica a presença de um estado estacionário que ocorre para todos os filmes de passivação até agora estudados quando crescidos sobre distintos metais a altas velocidades de varredura.

3.2 Amostras com Adição de Pb no Zincado

As voltametrias anódicas em diferentes velocidades de varredura para as amostras de chapa zincada, contendo agora chumbo ($0,095\%$), são mostradas na Figura 6. Estas curvas devem ser comparadas com as da Figura 5 para amostras com adição de Sb. A comparação mostra claramente que as cargas envolvidas são maiores no caso da presença de Pb. Isto pode ser devido a um aumento da rugosidade do Zn durante o processo de zincagem (fenômeno metalúrgico), a um aumento da espessura do filme de passivação formado na voltametria, indicando um efeito do Pb sobre a cinética de crescimento do filme (fenômeno eletroquímico) ou a ambos. Estudos futuros sobre a rugosidade dos dois tipos de amostra de zincagem (com Sb ou com Pb) permitirão resolver qual é a explicação correta.

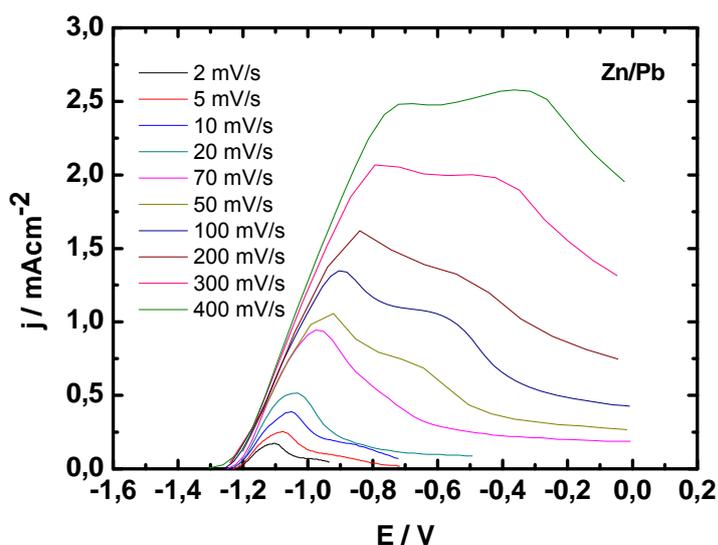


Figura 6. Voltamogramas para o crescimento de óxidos de zinco sobre chapas zincadas (contendo Pb), para diferentes velocidades de varredura. Solução eletrolítica 0,3 M H_3BO_3 + 0,15 M $Na_2B_4O_7$, eletrodo de referência de Calomelano em KCl 1,0 M; $E_i = -1,30$ V.

Seguindo a mesma apresentação que para as amostras contendo Sb, na Figura 7 são apresentadas as curvas $(E_p - \eta_{f,p}) \times \ln i_{m/f}$ para $q_0 = 0$ C/cm² e para $q_0 = 0,75$ mC/cm² valor para o qual se encontrou a melhor reta a altas velocidades de crescimento. Nesta figura se observa que, quando comparada com a Figura 3, as zonas de Tafel e de potencial de Flade apresentam diferenças.

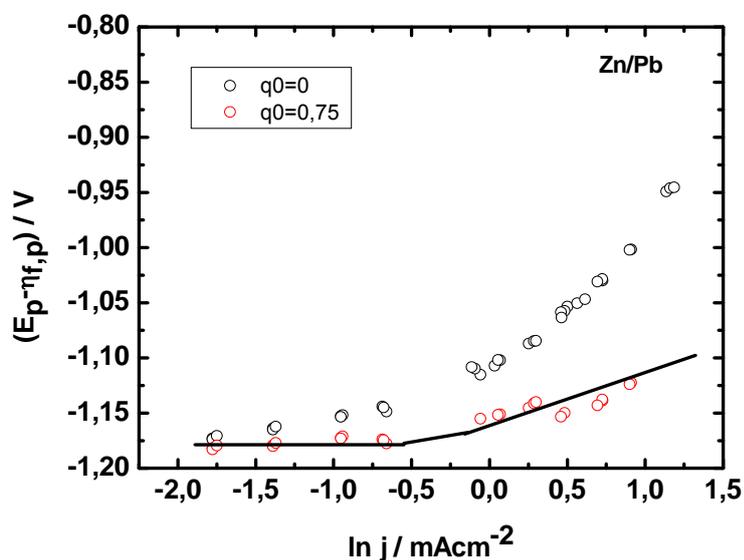


Figura 7. Representações de Tafel para interface Zn/ZnO (contendo Pb) usando $q_0 = 0$ e 0,75 mCcm⁻² (que deu a melhor reita de Tafel). Solução eletrolítica 0,3M H_3BO_3 + 0,15M $Na_2B_4O_7$, eletrodo de referência de Calomelano em KCl 1,0 M.

Para poder estudar melhor essas diferenças, na Figura 8 se apresenta com a presença de Pb como aditivo na zincagem, a figura equivalente da Figura 4 com Sb como aditivo, mas só contendo a zona de potenciais para $q_0 = 0,75$ mC/cm².

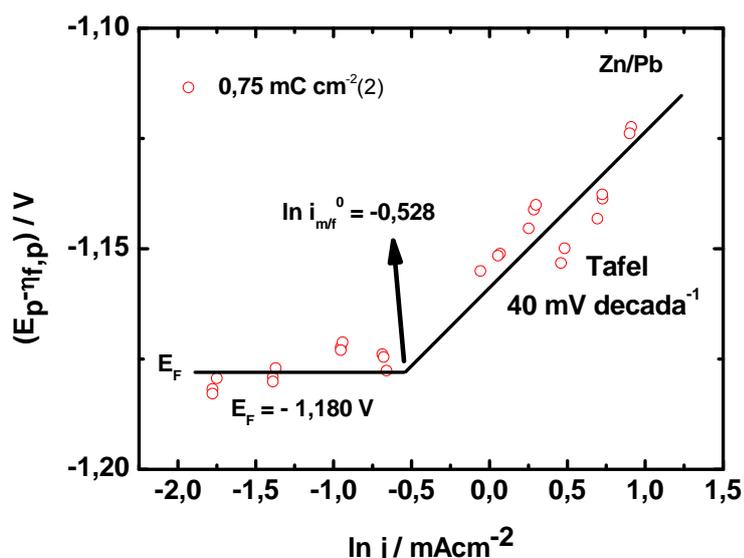


Figura 8. Reta de Tafel para interface Zn/ZnO (contendo Pb) usando $q_0 = 0,75 \text{ mC cm}^{-2}$. E_F : Potencial de Flade; i_{mf}^0 : densidade de corrente de troca na interface Zn/ZnO e tangente de Tafel. Solução eletrolítica $0,3\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0,15\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, eletrodo de referência de Calomelano em KCl $1,0 \text{ M}$.

O potencial de Flade neste caso resultou ser de $-1,18 \text{ V}$, razoavelmente perto do E_F na presença de Sb ($-1,195 \text{ V}$), quase dentro do erro experimental, indicando que o E_F não parece ser afetado de forma significativa pela presença de Sb ou de Pb na liga de Zn da zincagem o que era previsível pois a concentração de defeitos pontuais (da qual depende o E_F) não deve variar.

A partir da Reta de Tafel e do potencial de Flade foi possível (Figura 8) determinar o valor de densidade de corrente de troca na interface Zn/ZnO, i_{mf}^0 . O valor de i_{mf}^0 resultou ser igual a $0,590 \text{ mA/cm}^2$ o que resulta um valor um pouco menor, mas de igual ordem de magnitude, que o obtido para o caso da zincagem com presença de Sb, em vez de Pb. Isto mostra que a presença do Sb ou do Pb não altera significativamente nem E_F nem o i_{mf}^0 o que, dado o nível possível de contaminação em Sb ou Pb no filme de ZnO, parece um resultado previsível.

Finalmente, a partir da tangente de Tafel (Figura 8) foi possível calcular o coeficiente de transferência para a reação de oxidação na interface Zn/ZnO no caso de presença de Pb. O valor resultou ser de um α_{mf} de $0,65$ confirmando uma vez mais que a barreira de energia de ativação da reação de oxidação na interface Zn/ZnO está deformada para o lado do metal e o complexo ativado se encontra mais próximo da fase metal que da fase ZnO (para que se encontrasse no centro deveria ter dado $1,0$).

A Figura 9 apresenta a relação entre a densidade de carga do filme no pico com as diferentes velocidades de varredura para o caso de zincagem com adição de Pb e deve comparar-se com os dados da Figura 5 com adição de Sb.

Da comparação de ambas as figuras (como já se podia adiantar da comparação das Figuras 2 e 6) as cargas envolvidas quando há presença do Pb (Figura 9) são maiores que as correspondentes quando há presença do Sb (Figura 4). Isso se vê mais claramente no caso das altas velocidades, onde ambos os sistemas atingem uma condição de estado estacionário ($1,5 \text{ mC/cm}^2$ (Figura 4) para o caso com Sb, e $2,60 \text{ mC/cm}^2$ para o caso com Pb). Este resultado, tendo em conta que em relação à interface Zn/ZnO não foram obtidas grandes diferenças, deve ser atribuído ao próprio filme. Isto significaria que os filmes de ZnO na presença de Sb são diferentes

dos com a presença de Pb, indicando então que tanto o Sb como o Pb se incorporam e modificam o filme de passivação de ZnO. Tudo isto pressupõe que não temos tido entre os dois tipos de corpo de prova variações significativas na rugosidade, coisa que será estudada em um próximo trabalho.

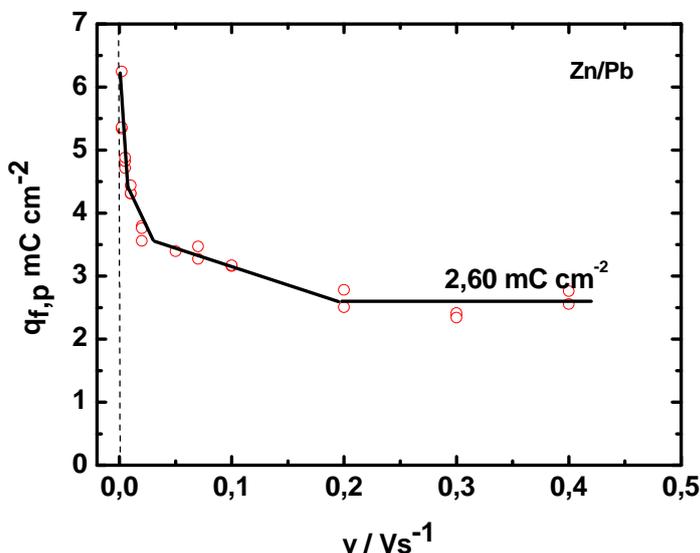


Figura 9. Densidade carga do filme no pico ($q_{f,p}$) vs. velocidade de varredura. Incluído o valor $q_0 = 0,75 \text{ mC cm}^{-2}$. Solução eletrolítica $0,3 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,15 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, eletrodo de referência de Calomelano em KCl $1,0 \text{ M}$.

Se a diferença esta no filme seria importante determinar alguma propriedade específica do mesmo. A teoria desenvolvida para o Modelo Ôhmico⁽¹⁾ permite determinar a resistividade iônica do filme para cada estágio de crescimento do mesmo, e não só para as condições de pico. É o que analisaremos a seguir para os dois casos, com presença de Sb ou Pb.

Dos valores de potencial de queda ôhmica ($E_{p-n_{f,p}}$) e $\log i_p$ nas Figuras 4 e 8, pode ser construída a curva $i_{m/f} / (E_{p-n_{f,p}})$ para ambos os casos, com Sb ou com Pb (Figuras 10 e 11). Para fins de comparação foram colocados também os respectivos voltamogramas. A partir destes gráficos é possível calcular o sobrepotencial no filme (η_f) para qualquer valor de carga ou de densidade de corrente no filme, fora das condições de pico, a partir da diferença em potencial para uma da corrente entre a curva $i_{m/f}/E_{m/f}$ e a respectiva curva a uma dada v do voltamograma. Assim pode-se determinar a resistividade iônica (ρ_f) durante o crescimento de um filme a partir da Equação 2.

$$\rho_f = \frac{\eta_f}{V_f \cdot q_f \cdot i} \quad (2)$$

Onde, η_f é o sobrepotencial do filme, V_f o volume por unidade de carga do filme, ρ_f resistividade iônica do filme, q_f a densidade de carga do filme e j a densidade de corrente.

Vale ressaltar que o volume por unidade de carga é dado pela Equação 3.

$$V_f = \frac{M}{nF\delta} \quad (3)$$

Onde M é a massa molar do filme, n a carga necessária para a formação de um mol de filme, F a constante de Faraday e δ a densidade do filme ZnO igual a $6,06 \text{ g/cm}^3$.

O cálculo de cada η_f para cada i durante uma voltametria se faz a partir das diferenças entre as curvas nas Figuras 10 e 11, como já assinalado. A partir daí, sabendo o correspondente q_f e i se calcula o ρ_f (usando o V_f calculado para o ZnO) e a Equação 2.

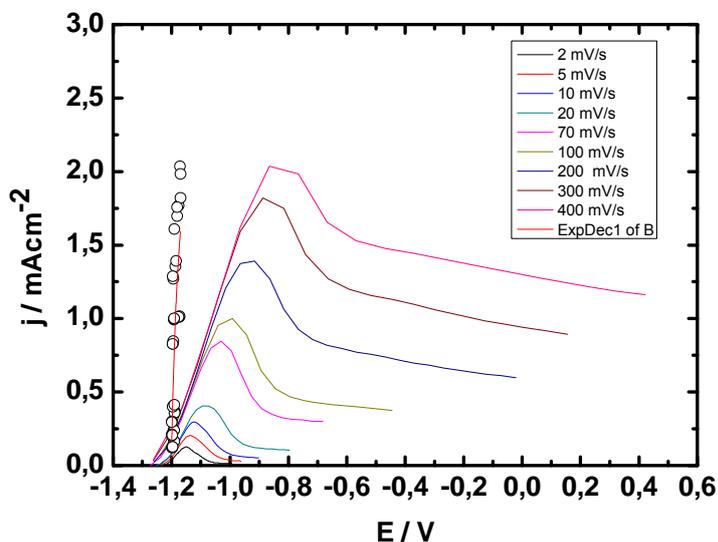


Figura 10. Voltametrias para o crescimento de ZnO sobre o revestimento de Zinco com Sb, plotado junto com a relação i_{mf} vs $(E-\eta_{f,p})$. Solução eletrolítica 0,3 M H_3BO_3 + 0,1 M + 0,15 M $Na_2B_4O_7$, eletrodo de referência de Calomelano em KCl 1,0 M.

Das figuras acima foi então calculado para os dois casos (com Sb e com Pb) a variação da resistividade iônica durante o crescimento dos respectivos filmes. Esses resultados se encontram na Figura 11 para o caso das amostras com Sb e da Figura 12 para o caso das amostras com Pb.

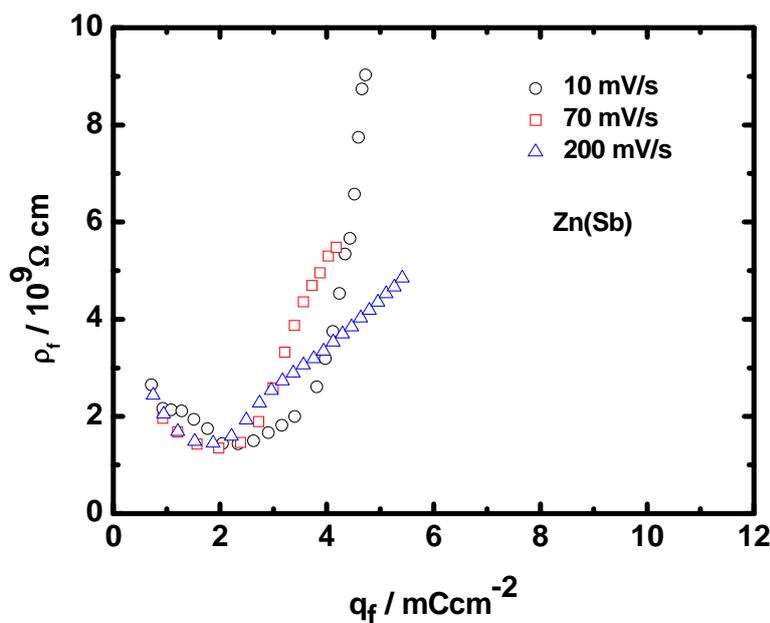


Figura 11. Resistividade iônica no filme vs. densidade de carga. Amostras de zinco com Sb. 0,3 M H_3BO_3 +0,15 M $Na_2B_4O_7$. Eletrodo de referência de Calomelano em KCl 1,0 M.

Se vê, em primeiro lugar, que em todos os casos das Figuras 11 e 12 a resistividade iônica dos filmes passa por um mínimo (justificando o máximo em densidades de correntes). Isto é explicado na teoria porque a passagem de corrente no filme inicial de espessura q_0 gera a injeção de defeitos pontuais e, conseqüentemente, a diminuição da resistividade iônica (inversamente proporcional à concentração de defeitos pontuais). Por outro lado, o aumento de defeitos pontuais recombinantes (intersticiais e vacâncias catiônicas) no filme, termina gerando a reação de recombinação (cátion intersticial + vacância catiônica \rightarrow rede catiônica) e fazendo com que a resistividade iônica volte a aumentar, passando por um mínimo (e a densidade de corrente, por um máximo).^(1,5)

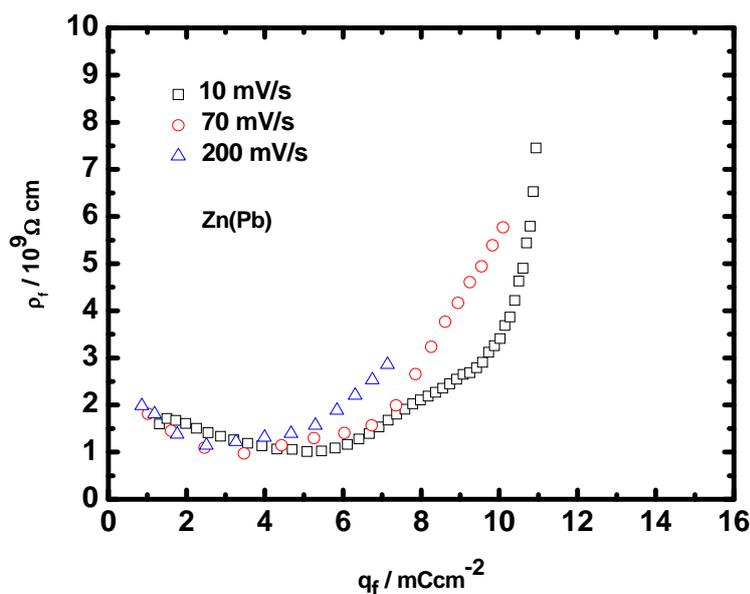


Figura 12. Resistividade iônica no filme vs. densidade de carga. Amostras de zinco com Pb. 0,3 M H₃BO₃+0,15 M Na₂B₄O₇. Eletrodo de referência de Calomelano em KCl 1,0 M.

Em segundo lugar, e explicando que os sistemas no caso da zincagem com Sb sofram menos a corrosão que no caso da zincagem com Pb, na Figura 12 para as mesmas velocidades as resistividades iônicas são maiores que no caso das amostras da zincagem com Pb (Figura 13).

4 CONCLUSÕES

Em ambos os casos observa-se um comportamento análogo ao do zinco puro. Se pode determinar que na interface Zn/ZnO o processo de oxidação em ambos os casos de zincagem, com Sb ou com Pb, seguem um processo que pode ser descrito por uma reação de Tafel e, tanto o potencial de Flade quanto o seu coeficiente de transferência, ambos não dependem da presença de Sb ou Pb. Por outro lado, a corrente de troca nessa interface (Zn/ZnO) é para o caso do sistema contendo Sb quase a metade daquela que corresponde às amostras contendo Pb, o que é uma primeira indicação de que a presença de Sb com relação ao Pb gera um filme mais anticorrosivo. Este dado se confirma pelos dados do cálculo da resistividade iônica dos filmes.

No caso do cálculo da resistividade iônica dos filmes se comprova não só que eles seguem as leis normais dos filmes de passivação, mas o mais importante, que os filmes das amostras com presença de Sb apresentam uma resistividade iônica maiores que aquelas com a presença de Pb, confirmando que a maior

anticorrosividade das amostras com Sb se deve a modificação que este produz nos filmes de passivação e, como consequência, na corrente de troca da interface Zn/ZnO.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica – UFF, pela oportunidade de realizar este trabalho, disponibilizando o laboratório de Eletroquímica.

A amiga Gláucia Domingues pela sua contribuição na realização dos experimentos e as longas discussões a respeito do assunto.

REFERÊNCIAS

- 1 D'ALKAINE, C.V.; TULIO, P.C.; BERTON, M.A.C.; *Quantitative Ohmic model for transient growths of passivating films. The voltamétrico case*. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 1989 – 1997.
- 2 SERÉ, P.R., CULCASI, J.D., ELSNER, C.I., DI SARLI, A.R., *Relationship between texture and corrosion resistance in hot – dip galvanized steel sheets*. *Surface and Coatings Technology* 122 (1999) 143.
- 3 CAMERON, D.I., HARVEY, G.J., ORMAY., *The spangle of galvanized iron*. *J. Australian Institute of Metals* 10 (1965) 225.
- 4 D'ALKAINE, C.V; GARCIA C.M., BRITO G.A.O., PRATTA, P.M.P, FERNANDES, F.P.; *Disruption process in films grown and reduced electrochemically on metals*. *Journal Solid State Electrochemistry* 11 (2007) 1575 -1583.
- 5 D'ALKAINE, C.V; SANTANNA M.A.; *Passivating films on nickel in alkaline solutions II. Ni (II) anodic film growth: quantitative treatment and the influence of the OH⁻ concentration*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 457 (1998) 13-21.