

OPTISCHER SENSOR ZUR STRÖMUNGSMESSUNG IN MIKROSTRUKTUREN

OPTICAL SENSOR FOR FLOW MEASUREMENT IN MICRO STRUCTURES

H. Rauh, J. Zosel* und D. Petrak

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Maschinenbau, Strömungsmechanik
Reichenhainer Str. 70, 09126 Chemnitz
*Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg
Kurt-Schwabe-Str.4, 04720 Ziegra-Knobelsdorf

Mikroströmung, Kapillare, optischer Durchflusssensor, Ortsfilterverfahren
Microflow, capillary, optical volume flow sensor, spatial frequency filter

Zusammenfassung

Für die Innenbeschichtung von kleinen Durchgangsbohrungen stellt der konvektive Stofftransport eine maßgebliche Einflussgröße dar. Es wurde ein optischer Sensor entwickelt, der für die Messung des Durchflusses einer Flüssigkeit in einer Kapillare von 0,15 mm Innendurchmesser und einer Länge von 2 mm geeignet ist. Die Kapillare ist in eine Platte mit der Dicke 2 mm eingesetzt. Wesentliches Bauelement des Sensors ist ein differentielles faseroptisches Ortsfilter. Vorausgesetzt wird eine ausgebildete laminare Kapillarströmung. Im Beitrag sind Angaben zur Funktionserprobung und Anwendung enthalten.

Einleitung

Bei der galvanischen Herstellung elektronischer und mikromechanischer Komponenten ist eine ständige Miniaturisierung der strukturbestimmenden Abmessungen zu verzeichnen, die eine Verbesserung der bestehenden prozesstechnischen Anlagen erfordert. Elektrochemische Prozesse, wie galvanisches oder chemisches Beschichten bzw. Ätzen, in Mini- und Mikrostrukturen von Gräben bzw. Bohrungen sind zu beschleunigen und gleichförmig auf vergleichsweise großen Oberflächen zu gewährleisten (Aroyo et al. 1992, de Vogelaere et al. 2001). Ein Beispiel ist die zuverlässige Innenverkupferung von Durchgangsbohrungen mit einem Innendurchmesser von ca. 0,1 mm und einer Länge größer 0,3 mm, bei der der konvektive Stofftransport eine maßgebliche Einflussgröße darstellt. Die zu untersuchenden Mikrostrukturen sind in größere Oberflächen eingebettet und werden in ausgedehnten Bädern frei angeströmt. Bekannte optische Messmethoden wie Mikro-PIV oder Mikro-LDV sind wegen der nicht vorhandenen optischen Zugänglichkeit ungeeignet. Elektrische, thermische und elektrochemische Sensoren müssen kalibriert werden und sind in den aggressiven Medien nur eingeschränkt einsetzbar (Zosel et al. 2003).

Neu zu entwickelnde elektrochemische Anlagen für die Erzeugung von Mikrostrukturen in vergleichsweise großen Oberflächen müssen somit hydrodynamisch optimiert werden, damit während des gesamten Prozesses der konvektive Stoffaustausch in den Mikrostrukturen ein für jeden Anwendungsfall abschätzbares unteres Limit nicht unterschreitet und gleichförmige Schichtdicken resultieren. Ein wesentliches Problem für Anlagenentwickler und -betreiber

ergibt sich daraus, dass bisher keine Methoden verfügbar sind, die Strömungsmessungen in frei angeströmten Mikrostrukturen ermöglichen, die sich in komplexen prozesstechnischen Anlagen mit eingeschränkter optischer Zugänglichkeit befinden. Ziel des von uns bearbeiteten Forschungsprojektes ist daher die Entwicklung eines optischen Durchflusssensors, der bei frei angeströmten Mikrostrukturen in prozesstechnischen Anlagen eingesetzt werden kann. Als Mikrostruktur wird eine Durchgangsbohrung in einer dünnen Platte verwendet. In einem ersten Labormuster wird als Mikrostruktur eine Durchgangsbohrung in Form einer Glaskapillare mit einem Innendurchmesser $d = 0,15 \text{ mm}$ und der Länge $l = 2 \text{ mm}$ eingesetzt. In Analogie zu einer Leiterplatte befindet sich die Kapillare in einer 2 mm dicken Kunststoffplatte. Die Platte befindet sich in einem Flüssigkeitsbad und wird von einem Freistrahл der gleichen Flüssigkeit angeströmt (Abb. 1).

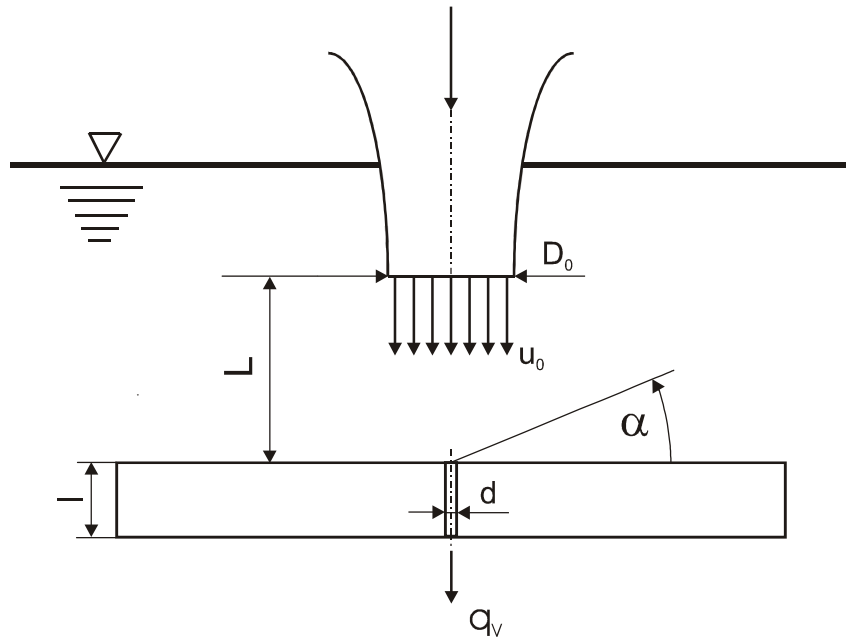


Abb. 1: Freistrahл und Platte mit Durchgangsbohrung

Der Volumenstrom q_v durch die Kapillare wird in Abhängigkeit der folgenden Parameter bestimmt: mittlere Strahlgeschwindigkeit u_0 am Düsenaustritt, Abstand L zwischen Düsenaustritt und Platte, Neigungswinkel α .

In die Platte ist der optische Durchflusssensor eingefügt. Aufgrund der geringen Kapillarlänge bzw. Plattendicke von 2 mm wurde der Durchflusssensor in Form eines faseroptischen Ortsfilters realisiert.

Messprinzip

Die Bestimmung des Volumenstroms q_v nutzt das für laminare Rohrströmungen Newtonscher Flüssigkeiten bekannte Ergebnis, nach dem die Geschwindigkeit U in Rohrmitte gleich der doppelten mittleren Geschwindigkeit u_m ist. Bei bekannter Rohrquerschnittsfläche ist der Volumenstrom gleich dem Produkt aus mittlerer Geschwindigkeit und Rohrquerschnittsfläche. Voraussetzung dabei ist die vollständige Ausbildung des laminaren Strömungsprofils, wozu bei einer Rohrzuströmung mit Kolbenprofil die sogenannte Einlaufänge l_e benötigt wird.

Die Bestimmung der Geschwindigkeiten erfolgt nach Petrak et al. 2000 mit Hilfe eines faseroptischen Ortsfrequenzfilters (Ortsfilter). In Abb. 2 ist das Messprinzip angegeben. Dargestellt ist eine Mikroströmung, die sich in einer rohrförmigen, lichtdurchlässigen Kapillare befindet. In der Flüssigkeit sind Tracerpartikel enthalten, deren Geschwindigkeit U mit Hilfe ei-

nes faseroptischen Ortsfilters gemessen wird. Dazu werden die Tracerpartikel beleuchtet, so dass der Partikelschatten auf ein faseroptisches Ortsfilter fällt. Das unmittelbar an der Außenwand der Kapillare angeordnete Ortsfilter ist ein differentielles Ortsfilter, das aus zwei identischen Ortsfiltern besteht, die um die halbe Ortsfilterkonstante g verschoben sind. Die Lichtwellenleiter (LWL) jedes einzelnen Ortsfilters werden zusammen je einer Si-Photodiode zugeführt. Danach werden die Ausgänge der zwei Photodioden mit einem elektrischen Differenzverstärker verbunden. Der sich mit der gesuchten Geschwindigkeit bewegend Partikelschatten erzeugt ein pedestalfreies Burstsinal, dessen Frequenz der gesuchten Geschwindigkeit proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die schon erwähnte Ortsfilterkonstante g . Als Tracerpartikel sind kleine Partikel geeignet, deren Dichte gleich der Dichte der untersuchten Flüssigkeit ist.

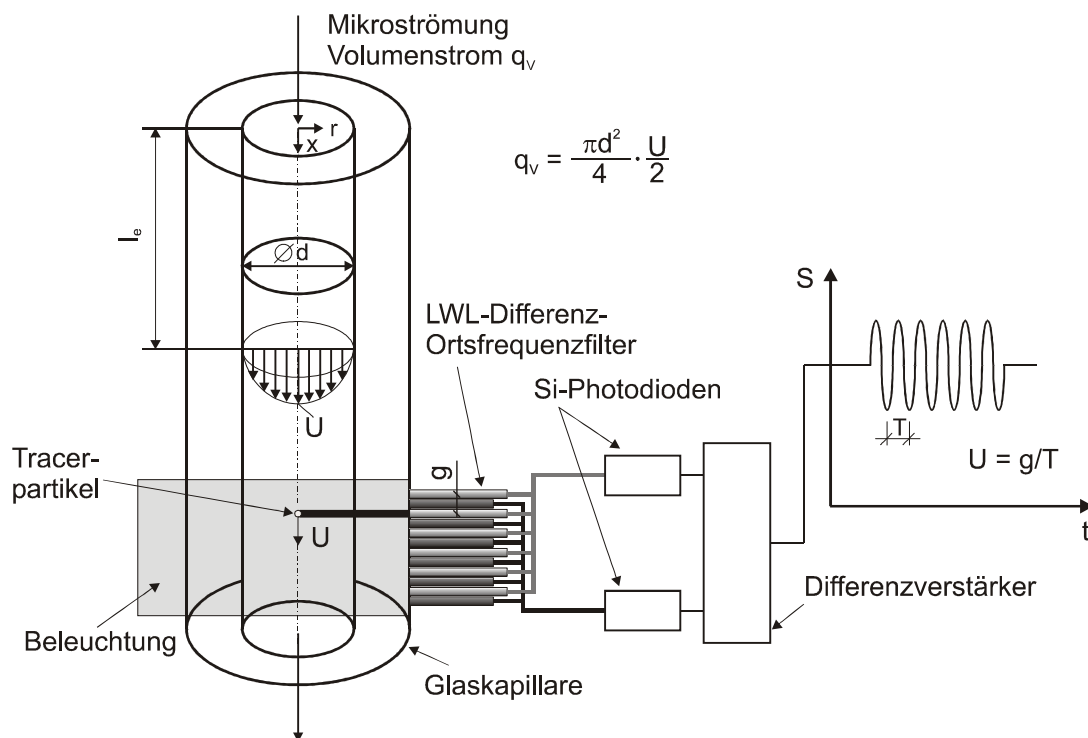


Abb. 2: Messprinzip der Kapillardurchflussmessung mittels faseroptischem Ortsfilter

Da das faseroptische Ortsfilter einen diametralen Bereich der Kapillarströmung erfasst, werden Partikelgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der radialen r -Position gemessen. Aufgabe des Signalanalyseprogramms ist neben einer Signalvalidierung vor allem das Herausfinden der maximalen Geschwindigkeit U . Die Kapillardurchflussmessung mittels faseroptischem Ortsfilter stellt ein berührungsfreies Messverfahren dar, das bei Vorliegen einer ausgebildeten, laminaren Kapillarströmung kalibrierfrei ist.

Aufbau des Sensors

Die Herausforderung beim Aufbau des Sensors bestand in der Unterbringung der optischen Komponenten des Sensors einschließlich der Glaskapillare in einer Messplatte mit den Abmessungen 100 mm x 60 mm x 5 mm. Der gewählte Aufbau ist in Abb. 3 dargestellt. Um die Bauelemente unterbringen zu können, wurde die Messplatte in Ober- und Unterplatte geteilt. Die Messplatte besitzt einen kreisförmigen Bereich mit 30 mm Durchmesser und 2 mm Dicke, in dessen Mitte die Glaskapillare mit dem Innendurchmesser $d = 0,15$ mm und der Län-

ge $l = 2 \text{ mm}$ angeordnet ist. Als Anströmseite wird die obere glatte Fläche benutzt. Als Lichtquelle dient eine LED, die mittels Lichtwellenleiter (LWL) mit einer Mikrolinse verbunden ist. Der LWL-Sensor als differentielles faseroptisches Ortsfilter wird auf zwei Koppler geführt, die ihrerseits mit zwei Lichtwellenleitern verbunden sind und den Anschluss an zwei Si-Photodioden herstellen.

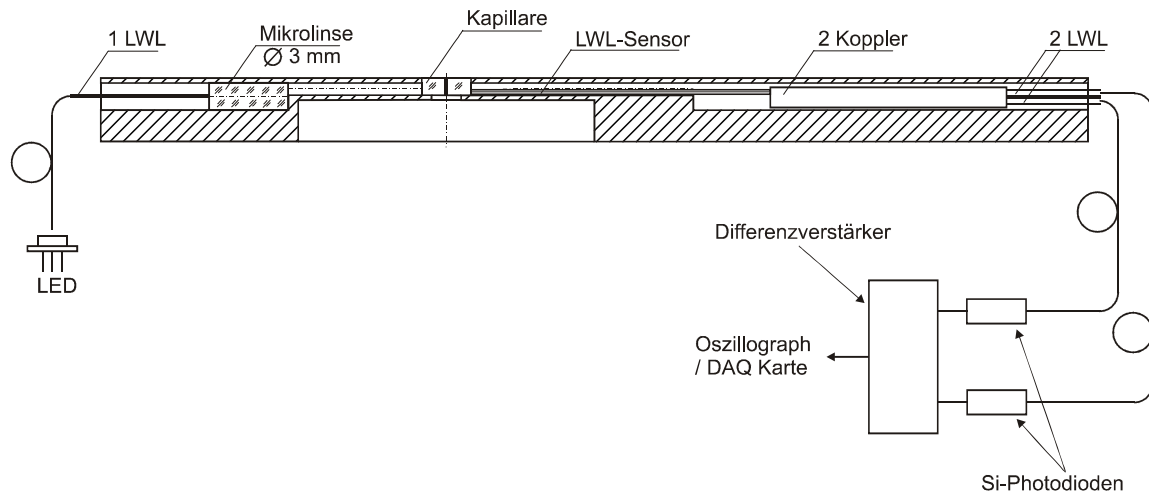


Abb. 3: Aufbau der Messplatte (Mittelschnitt) mit faseroptischem Sensor

Der Sensor weist folgende Merkmale auf:

Kapillare: Innendurchmesser: $0,15 \pm 0,01 \text{ mm}$, Außendurchmesser: $5,0 \text{ mm}$,
Wandmaterial: DURAN-Glas, Mittenrauheit $R_a: 1,5 \mu\text{m}$

Messplatte: Polykarbonat (Makrolon®, Bayer AG), Verklebung mit Elastosil N10

Beleuchtung: LED, $\lambda = 850 \text{ nm}$, 1 mW

Gradientenlinse: SELFOC Micro Lens, Durchmesser 3 mm , Länge $7,74 \text{ mm}$

Koppellichtleiter: Kabeltyp SIMPLEX mit Glasfaserkern, Stufenindexprofil, N.A. = $0,37$
Kerndurchmesser $200 \mu\text{m}$ bzw. $600 \mu\text{m}$, mit SMA 905-Steckverbinder

faseroptisches Differenzgitter: 2×6 LWL-Stufenindex Multimod mit $64 \mu\text{m}$ Kerndurchmesser, N.A. = $0,22$, $g = 174,2 \mu\text{m} \pm 1,4 \mu\text{m}$

Die Daten werden über eine DAQ Scope-Karte 5102 von National Instruments mit 12 Bit und max. 5 MHz erfasst. Mit LabVIEW erfolgt die Weiterverarbeitung und Auswahl der brauchbaren Daten. Hierfür wurden spezielle Auswahlkriterien, die vom Benutzer festgelegt werden können, implementiert. So kann die Signalgüte über SNR-Wert, Anzahl der Perioden, Periodenabweichung und Analyse des ersten Nebenmaximums im Frequenzspektrum eingestellt werden. Zur Kontrolle wird ein Oszillograph Tektronix TDS 410A eingesetzt.

Untersuchungen zur Funktion des Sensors, Messbereich und Einlauflänge

Zum Funktionstest zählen Untersuchungen zur Signalgüte in Abhängigkeit von den eingesetzten Tracerpartikeln, zum Einfluss von mechanischen Störungen und zur Dichtheit der gesamten Messplatte. Um diese Untersuchungen durchführen zu können, musste die mit Tracerpartikeln versehene Flüssigkeit definiert der Messplatte zugeführt werden. Bekannte Volumenströme wurden mittels Kolbenpumpe in Form einer Spritzenpumpe Typ Perfusor compact S von Braun erzeugt. Mit der Spritzenpumpe kann ein Volumenstrom q_V von $0,01 \text{ ml/h}$ bis 200 ml/h mit einer Genauigkeit von $2,5 \%$ eingestellt werden. Es wurde ein

spezielles Anschlussstück über der Kapillare positioniert und mit der Spritzenpumpe verbunden. Messplatte und Anschlussstück wurden mit dem Kleber Elastosil N10 gegeneinander abgedichtet. Die Strömungskonfiguration ist in Abb. 4 angegeben.

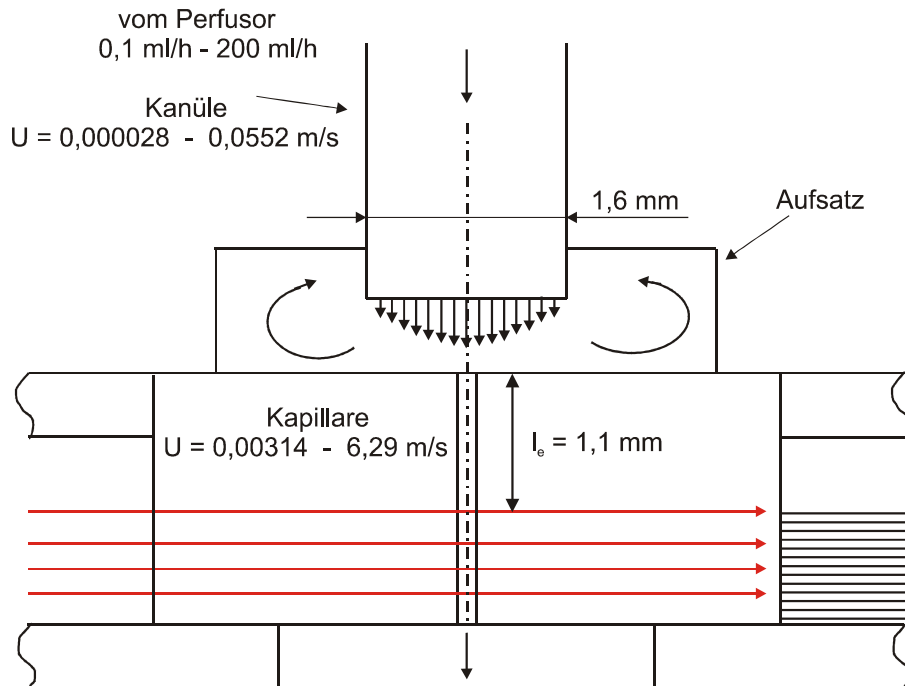


Abb. 4: Strömungskonfiguration mit Aufsatzteil und Kapillare

Aus dem Metallröhrchen mit 1,6 mm Durchmesser tritt ein laminarer Freistrahel mit parabolischem Geschwindigkeitsprofil aus, der senkrecht auf die Kapillarscheibe zuströmt. Der Funktionstest erfolgte mit destilliertem Wasser, dem verschiedene Tracerpartikel zugesetzt wurden. Zum Test wurden kugelförmige Tracerpartikel eingesetzt: Polymer Microspheres mit Durchmesser $4,000 \mu\text{m} \pm 0,033 \mu\text{m}$ und Dichte 1050 kg/m^3 sowie Hohlglaskugeln mit Durchmesser $9 \dots 13 \mu\text{m}$ und Dichte 1100 kg/m^3 . Mit beiden Tracerpartikeln sind für unterschiedliche Geschwindigkeiten eindeutig auswertbare Signalmodulationen gegeben. Abb.5 zeigt zwei Messbeispiele für einzelne Hohlglaskugeln.

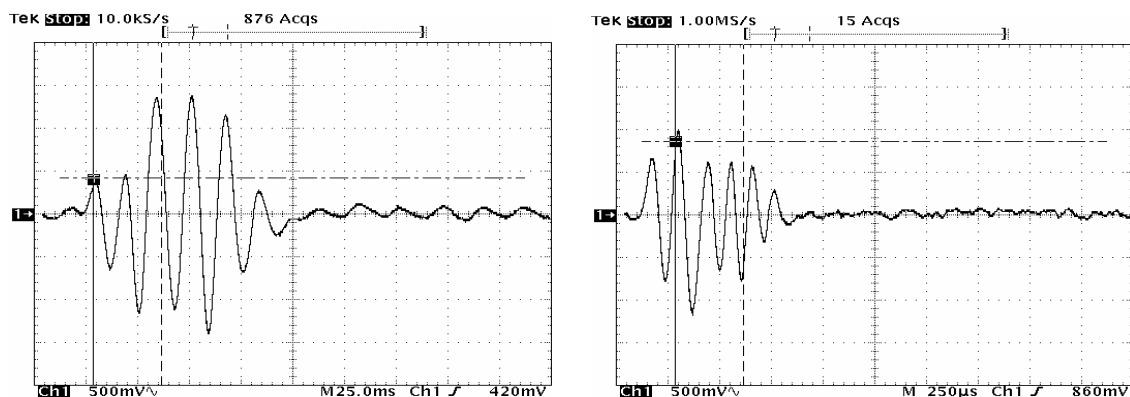


Abb. 5: Messsignale von zwei Hohlglaskugeln
a: für den Durchfluss 0,5 ml/h, b: für den Durchfluss 80 ml/h

Um die Dichtheit des faseroptischen Sensors zu überprüfen, wurde die gesamte Messplatte getaucht. Dabei wurde keine Veränderung der Messsignale und kein Eindringen von Wasser

in die Messplatte festgestellt. Mechanische Bewegungen der Messplatte sowie der Koppellichtleiter waren ebenfalls ohne Einfluss auf die Funktion des Sensors.

Die Messergebnisse zum Messbereich sind in Abb. 6 als Kennlinie dargestellt: eingestellter Volumenstrom q_V in Abhängigkeit vom gemessenem Volumenstrom $q_{V,Sensor}$. Mit zunehmendem Volumenstrom q_V wird der vom Sensor gemessene Volumenstrom $q_{V,Sensor}$ immer kleiner. Wie in Abb. 6 gezeigt, ist die Unsicherheit des gemessenen Volumenstroms kleiner als 5 % im Volumenstrombereich 1 ml/h bis ca. 50 ml/h.

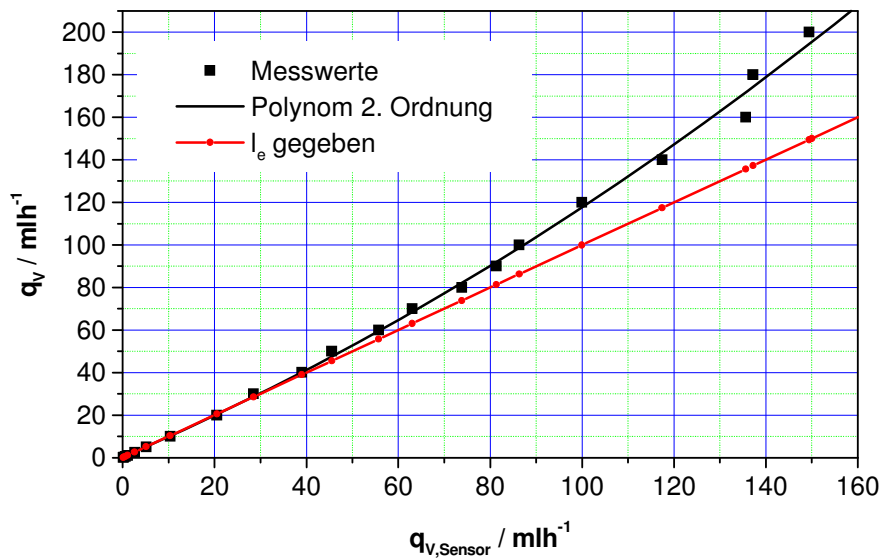


Abb. 6: Kennlinie des Sensors für vorgegebenen Volumenstrom q_V

Die Unsicherheit des gemessenen Volumenstroms bzw. die Abnahme des gemessenen Volumenstroms nimmt für Volumenströme größer als 50 ml/h proportional zum Volumenstrom zu. Diese Abnahme ist dadurch bedingt, dass für Volumenströme größer als 50 ml/h sich an der Position des Sensors das laminare Strömungsprofil noch nicht vollständig gebildet hat. Aus den Messungen lässt sich für Volumenströme größer als 50 ml/h eine Korrekturgleichung (1) ableiten, mit der der gemessene Volumenstrom $q_{V,Sensor}$ der Kapillare zu korrigieren ist:

$$q_V = 0,37764 + 0,91952 \cdot q_{V,Sensor} + 0,00254 \cdot q_{V,Sensor}^2 \quad (1)$$

Interessant ist ein Vergleich mit den Beziehungen (2) von Becker 1993 und (3) von Durst et al. 2005 zur Einlaufflänge l_e :

$$\frac{l_e}{d} = 0,03 \cdot \text{Re} \quad (2)$$

$$\frac{l_e}{d} = \left[(0,619)^{1,6} + (0,0567 \text{Re})^{1,6} \right]^{1/1,6} \quad (3)$$

Die aus der Anordnung nach Abb. 4 zur Verfügung stehende Einlaufflänge l_e beträgt 1,1 mm. Für den Volumenstrom 50 ml/h (entspricht einer Reynoldszahl von $\text{Re} = 118$) reicht diese Kapillarlänge zur Herausbildung des laminaren Strömungsprofils noch aus. Berechnet man jetzt die Einlaufflänge mit den Beziehungen (2) und (3), so ergibt sich: $l_e = 0,53$ mm nach Gleichung (2), $l_e = 1,0$ mm nach Gleichung (3). Unter Berücksichtigung der geometrisch zur Verfügung stehenden Einlaufflänge von 1,1 mm und der signifikant abnehmenden gemessenen Volumenströme für vorgegebene Volumenströme größer als 50 ml/h folgt daraus die experimentelle Bestätigung der numerisch bestimmten Berechnungsformel (3).

Messergebnisse mit Düsenfreistrah

Der aus einer Düse austretende kreisrunde Freistrah trifft in einem Abstand L auf die Messplatte. Die näherungsweise Berechnung des ebenen bzw. runden Freistrahls ist Standardwerken zur Strömungsmechanik von Schlichting 1954, Albring 1970, Becker 1993 und Bollrich 1989 zu entnehmen. Der aus einer Düse austretende Freistrah besitzt in seinem kegelförmigen Kern die ursprüngliche Düsenaustrittsgeschwindigkeit u_0 . Von außen werden Fluidpartikel vom Freistrah mitgerissen. Trifft der Freistrah senkrecht auf eine Ebene, so können nach Abb. 7 drei charakteristische Strömungsbereiche unterschieden werden: der Freistrahbereich I, der Stoß- und Umlenkbereich II und der Wandstrahlbereich III.

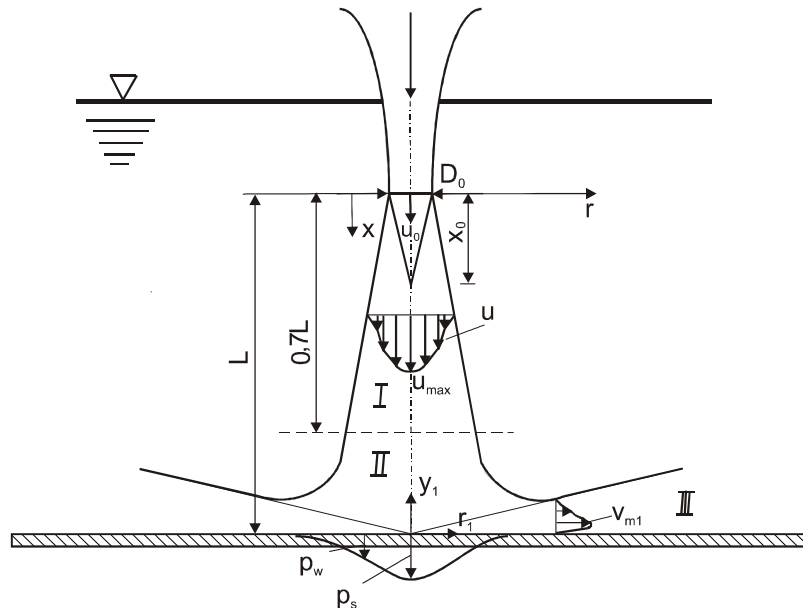


Abb. 7: Strömungskonfiguration des runden, turbulenten Freistrahls
 u_0 Düsenaustrittsgeschwindigkeit, D_0 Düsenaustrittsdurchmesser,
 x_0 Länge des Kernbereichs, L Abstand der Düse zur Platte,
 v_{m1} Strömungsgeschwindigkeit im Grenzschichtbereich der Platte in radialer Richtung r_1

Die Messplatte befindet sich in einem Kasten, der mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Sie ist um ihre Mittelachse in Längsrichtung drehbar gelagert und kann mittels Verstelleinrichtung in ihrem Winkel α zum Freistrah von 0° bis ca. 80° in Abhängigkeit vom Abstand L positioniert werden (siehe Abb. 1). Am Kastenboden befindet sich die Ansaugöffnung, die mit dem Saugstutzen einer Pumpe verbunden ist. Der Pumpendruckstutzen ist direkt mit der Freistrahldüse gekoppelt, sodass die Flüssigkeit im Kreislauf gefördert wird. Die Düsenströmung wird von einer NEMO-Exzentrerschneckenpumpe von Netzsch erzeugt, die folgende Eigenschaften besitzt: nahezu pulsationsfreie Förderung, Förderung proportional zur Wellendrehzahl, Drehzahlregelung mit Frequenzumrichter, großer Förderbereich, hohe Genauigkeit von $\pm 1\%$. Mit der verwendeten Pumpe ist ein Volumenstrom bis 1300 ml/min förderbar. Die Abhängigkeit des geförderten Volumenstroms von der Drehzahl der Förderschraube wurde gravimetrisch bestimmt. Als Düsen werden rotationssymmetrische Glasdüsen mit unterschiedlichem Austrittsdurchmesser eingesetzt. Die Düse befindet sich in einer einstellbaren Aufnahme, mit der eine Positionierung der Düse zur Kapillare vorgenommen werden kann. Der Kasten mit Düse und Messplatte ist in Abb. 8 dargestellt.

Die bei den Messungen zu variierenden Parameter sind in Abb. 7 und Abb. 1 angegeben. Es sind die Austrittsgeschwindigkeit u_0 des Freistrahls aus der Düse, der Abstand L der Düsenöffnung zur Messplatte, der Durchmesser D_0 der Düsenöffnung und der Neigungswinkel α der Messplatte bzw. der Achse der Kapillare zur vertikalen Achse des Freistrahls. Die Mes-

sungen wurden wie bei den Kolbenpumpen-Versuchen mit destilliertem Wasser durchgeführt, dem Hohlglaskugeln (10 μm) als Tracerpartikel zugesetzt wurden.

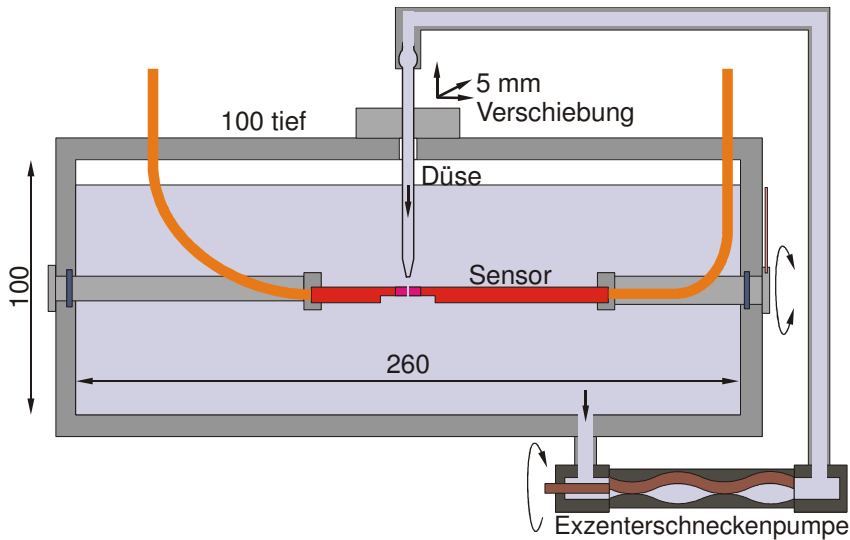


Abb. 8: Messaufbau mit einzelner Freistrahldüse

Ein Messbeispiel für eine Düse mit dem Austrittsdurchmesser $D_0 = 1,49 \text{ mm}$ beim Abstand $L = 20 \text{ mm}$ ist in Abb. 9 angegeben. Die Kernzone reicht für diese Düse bis zum Abstand $x_0 = 9,2 \text{ mm}$ vom Düsenaustritt. Wie in Abb. 9 gezeigt, wird für Plattenneigungen $\leq 20^\circ$ ein um ca. 10 % höherer Durchflusswert erreicht als für die senkrechte Anströmung bei 0° . Für Plattenneigungen $\geq 30^\circ$ nimmt der Durchfluss deutlich ab und verringert sich bei 60° auf bis zu einem Drittel des 0° -Wertes.

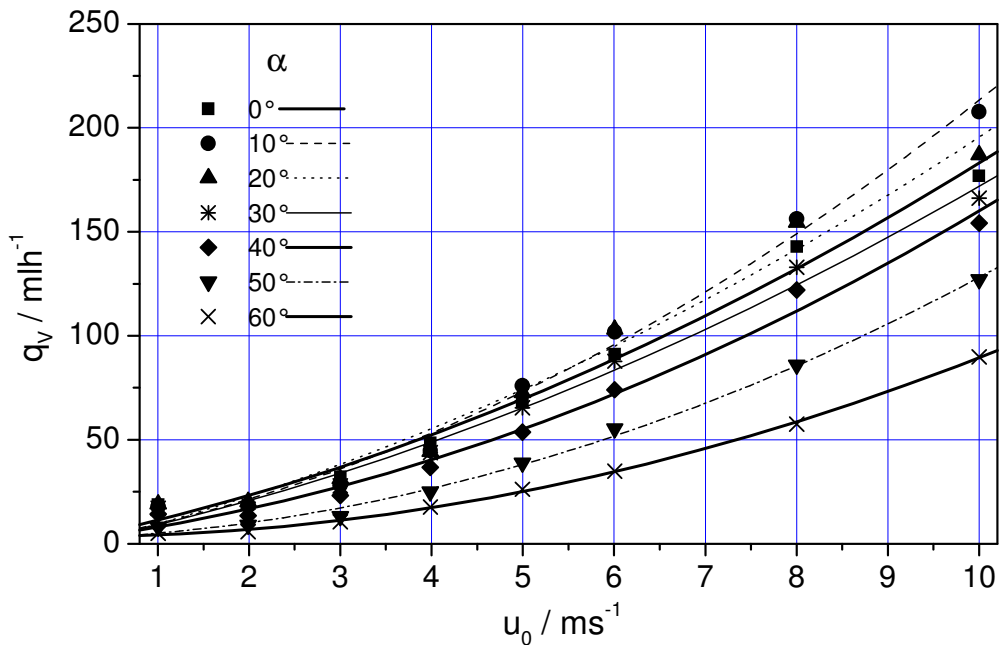


Abb. 9: Kapillardurchfluss q_V in Abhängigkeit von der Ausströmgeschwindigkeit u_0
 Symbole: Messwerte, Kurven: Polynom 2. Ordnung
 Parameter: $L = 20 \text{ mm}$, $D_0 = 1,49 \text{ mm}$, α

In Abb. 10 werden Messergebnisse mit berechneten Durchflüssen verglichen. Unter der erfüllten Voraussetzung „laminare Kapillarströmung“ wird der Durchfluss in Abhängigkeit von der gegebenen Druckdifferenz Δp an der Kapillare bestimmt. Dabei wird zum Vergleich der

Druck p_1 nach Bollrich 1989 sowie der Stossdruck, bezogen auf u_0 bzw. $u_0 \cos \alpha$, verwendet. Der Druck p_1 entspricht nach Abb. 7 dem maximalen Stossdruck p_s eines turbulenten Freistrahls an der Wand. Die Berechnung mit p_1 kann als erste Näherung zur Abschätzung des Kapillardurchflusses bei Vorliegen eines turbulenten Freistrahls verwendet werden.

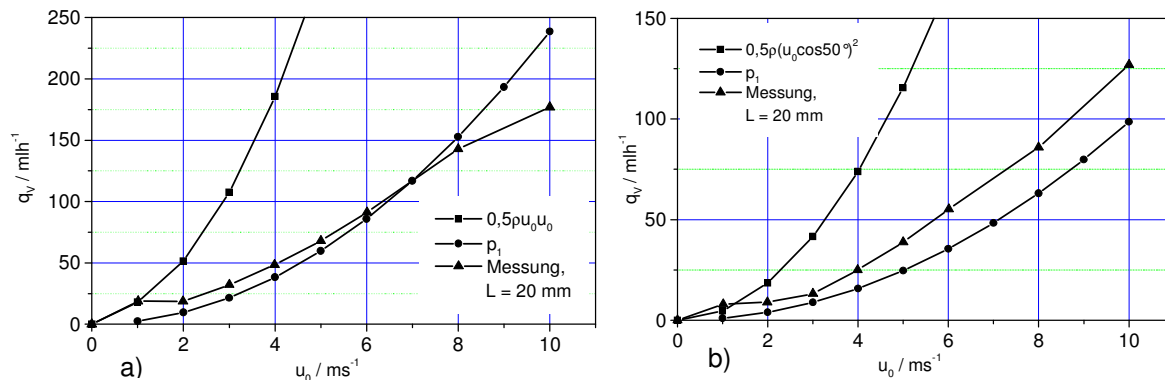


Abb. 10: Kapillardurchfluss q_V in Abhängigkeit von der Ausströmgeschwindigkeit u_0 gemessen und berechnet mit Δp aus p_1 oder mit u_0 bzw. $u_0 \cos \alpha$. Parameter; $L = 20 \text{ mm}$, $D_0 = 1,49 \text{ mm}$, $\alpha = 0^\circ$
a) $\alpha = 0^\circ$ b) $\alpha = 50^\circ$

Nach Abb. 10 stimmen für die Ausströmgeschwindigkeit u_0 von 1 m/s der gemessene Durchfluss und der mit u_0 bzw. $u_0 \cos 50^\circ$ berechnete Durchfluss überein. Für 1 m/s hat der Freistrah eine Reynoldszahl von 1500 und befindet sich damit im Übergangsbereich laminar/turbulent. Die festgestellte Übereinstimmung stützt die Aussage, dass laminare Freistrahlen eine große Eindringtiefe besitzen. Für Ausströmgeschwindigkeiten u_0 ab 2 m/s ist der Freistrah turbulent und hat infolge des Mitreißens von äußeren Fluidpartikeln eine geringere Eindringtiefe.

Danksagung

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Vorhaben wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie unter dem Kennzeichen 15070 BR/1 und 15070 BR/2 gefördert. Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) sowie der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik e.V. für die Zuwendung.

Literatur

- Albring, W., 1970: „Angewandte Strömungslehre“, Verlag Steinkopf, Dresden
- Aroyo, M., Zonev, N., 1992: „Über das Mikrostreuvermögen bei der elektrochemischen Abscheidung von glänzenden Kupferschichten aus sauren Sulfatlösungen mit Pulsstrom“, Galvanotechnik, 83, pp. 855
- Becker, E., 1993: „Technische Strömungslehre“, Teubner Studienbücher, Stuttgart
- Bollrich, G., 1989: „Technische Hydromechanik“, Bd.2, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin
- De Vogelaere M., Sommer, V., Springborn, H., Michelsen-Mohammadein, U., 2001: “High-speed plating for electronic applications”, Electrochim Acta, 47, pp. 109-116
- Durst, F., Ray, S., Unsal, B., Bayoumi, O. A., 2005: “The Development Lengths of Laminar Pipe and Channel Flows”, Journal of Fluids Engineering, 127, pp. 1154-1160
- Petrak, D., Mahr, P., 2000: „Kalibrierung des faseroptischen Ortsfilter-Einpunkt-Durchflussgebers mittels Wägewerfahren“, tm – Technisches Messen, 67, pp. 474-478
- Schlichting, H., 1954: „Grenzschichttheorie“, Verlag G. Braun, Karlsruhe
- Zosel, J., Guth, U., Thies, A., Reents, B., 2003: “Flow measurements in micro holes with electrochemical and optical methods”, Electrochim. Acta, 48, pp. 3299-3305