

Analiza składu mieszaniny metodą woltamperometryczną

Rafał Lazar

Spis treści

Spis tablic	5
Spis rysunków	7
Rozdział 1. Wstęp	9
Rozdział 2. Cel i zakres pracy	11
2.1. Cele oraz stawiane wymagania	11
2.2. Zakres projektu	12
Rozdział 3. Teoria	13
3.1. Analiza chemiczna	13
3.2. Woltamperometria	16
3.2.1. Techniki woltamperometryczne	21
3.2.2. Elektroda Clarka	23
3.2.3. Aparatura do miareczkowania amperometrycznego	26
3.2.4. Zastosowanie woltamperometrii	27
3.3. Elektrody	28
3.3.1. Elektroda wskaźnikowa	29
3.3.2. Elektroda referencyjna	33
3.3.3. Elektroda pomocnicza	34
Rozdział 4. Potencjostat	35
4.1. Projektowanie i budowa potencjostatu	36
4.2. Zasada działania	38
Rozdział 5. Analiza woltamperometryczna	41
5.1. Program do akwizycji danych	41
5.2. Skład elektrod pracujących	41
5.3. Woltamogramy	42
Rozdział 6. Wnioski z pracy	51

6.1. Podsumowanie	51
6.2. Propozycja dalszego rozwoju	51
Rozdział 7. Załączniki	53
Bibliografia	55

Spis tablic

2.1	Parametry wzmacniaczy operacyjnych	11
3.1	Techniki woltamperometryczne i polarograficzne [11]	21
3.2	Zakresy polaryzacji elektrod w różnych środowiskach	32

Spis rysunków

3.1	Układ pomiarowy trzelektrodowy z potencjostatem	17
3.2	Zależność natężenia od przyłożonego potencjału [10]	18
3.3	Krzywa I-U krzywa wzorcowa przy pomiarach amperometrycznych	19
3.4	Przekrój elektrody Clarka	24
3.5	Charakterystyka prądowo napięciowa dla stężenia tlenu w mieszaninie	25
3.6	Układ pomiarowy do woltamperometrii cyklicznej	26
3.7	Krzywa polaryzacji elektrody rtęciowej	29
3.8	Elektrody rtęciowe	30
3.9	Elektroda z pasty grafitowej	32
3.10	Schemat elektrody chlorosrebrowej	33
3.11	Elektroda platynowa	34
4.1	Potencjostat FD(fully-differential)	35
4.2	Schemat potencjostatu (Eagle)	36
4.3	Schemat płytki drukowanej potencjostatu (Eagle)	37
4.4	Układ zasilania potencjostatu	37
4.5	Wzmacniacz operacyjny	38
4.6	Układ potencjostatu	38
4.7	Wzmacniacz nieodwracający	39
4.8	Wtórnik napięcia	40
4.9	Konwetrer prąd-napięcie	40
5.1	Panel czołowy	41
5.2	Woltamogram dla elektrody modyfikowanej(roztwór kofeiny)	43
5.3	Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w wodzie kranowej	43
5.4	Woltamogram dla elektrody modyfikowanej w wodzie kranowej	44

5.5	Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w roztworze z kofeiną	44
5.6	Woltamogram dla elektrody modyfikowanej w roztworze z kofeiną	45
5.7	Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w roztworze z kofeiną	45
5.8	Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w roztworze z kofeiną	46
5.9	Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w wodzie destylowanej	46
5.10	Woltamogram dla elektrody modyfikowanej w wodzie destylowanej	47
5.11	Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w roztworze z kofeiną	47
5.12	Woltamogram dla elektrody modyfikowanej w roztworze z kofeiną(1k Ω)	48
5.13	Porównanie woltamogramów	48
5.14	Woltamogram dla elektrody nie modyfikowanej w roztworze z kofeiną dla amplitudy 2 V	49

Rozdział 1

Wstęp

Analiza chemiczna stała się niezbędna w wielu dziedzinach. W skutek szybkiego rozwoju przemysłu wzrasta także zapotrzebowanie na coraz to szybsze i dokładniejsze metody pomiaru. Jest to dziedzina rozwijająca się na potrzeby przemysłu chemicznego, metalurgicznego, przy badaniu produktów, analizie półproduktów, w diagnostyce medycznej. Ważny jest nie tylko zakres kontroli, ale także jakość informacji analitycznej. Do tych celów stosowane są różne metody analizy, takie jak: optyczne, elektrochemiczne, chromatograficzne, termiczne. Sensor chemiczny jest definiowany jako urządzenie przetwarzające chemiczną informację, począwszy od stężenia określonego składnika próbki, po ogólny skład matrycy, na sygnał użyteczny analitycznie [9]. Sensory te rozpoczęły swoją historię od przypadkowego odkrycia czułości jednego z typów szkła na pH, które miało miejsce na początku XX wieku [5].

W analizie składu chemicznego substancji pomocne i szeroko stosowane są metody elektrochemiczne. Sensory elektrochemiczne są największą i najstarszą grupą. W zależności od sposobu działania dzielą się na:

- potencjometryczne (pomiar napięcia),
- konduktometryczne (pomiar przewodnictwa),
- woltamperometryczne (pomiar natężenia).

Automatycy jednak nie zajmują się samą analizą elektrochemiczną, ale skupiają swoją uwagę na dostarczeniu chemikom urządzenia przydatnego do ich badań. W tym przypadku będzie to potencjostat do pomiarów woltamperometrycznych.

Rozdział 2

Cel i zakres pracy

Celem pracy jest zbudowanie potencjostatu do badania składu mieszaniny metodą woltamperometryczną. W zakres pracy wejdzie zaprojektowanie i skonstruowanie potencjostatu, a także zaprogramowanie odpowiedniego oprogramowania do rejestrowania danych na ekranie komputera.

2.1. Cele oraz stawiane wymagania

Potencjostat do pomiarów woltamperometrycznych zostanie porównany ze skonstruowanym wcześniej potencjostatem. Oczekuje się, że druga wersja potencjostatu będzie osiągała lepsze wyniki. Aby tego dokonać zostaną zastosowane wzmacniacze o lepszych parametrach.

TABLICA 2.1. Parametry wzmacniaczy operacyjnych

parametry	AD8669	LM2902
napięcie niezrównoważenia	30 μV	2 mV
prąd niezrównoważenia	0,2 pA	45 nA
prąd polaryzacji	0,3 pA	5 nA

Tabela powyżej przedstawia parametry wzmacniaczy operacyjnych, użytych do budowy dwóch wersji urządzeń. Wcześniejsza wersja potencjostatu posiada układ wzmacniaczy LM2902. Do budowy drugiej wersji potencjostatu został użyty układ AD8669, w którym napięcie niezrównoważenia jest ok. 66,6 razy mniejsze, prąd niezrównoważenia aż 225000 razy mniejszy, a prąd polaryzacji ok. 16666 razy mniejszy od użytego do budowy poprzedniego potencjostatu.

2.2. Zakres projektu

Praca obejmuje skonstruowanie potencjostatu od podstaw, łącznie z projektem płytki jak i wykonaniem, doborem elektrod, dostosowanie istniejącego programu w LabVIEW, a także porównanie z wcześniej zrobionym urządzeniem.

Rozdział 3

Teoria

3.1. Analiza chemiczna

Analiza chemiczna angażuje specjalistów z różnych dziedzin, w zależności od jej zastosowania i rodzaju. W udoskonalaniu i automatyzacji tej dziedziny miernictwa mają udział automatycy jak i chemicy. Warto więc, w celu lepszego zrozumienia tematu, przybliżyć tę dziedzinę pod kątem chemii. Podstawowy podział analizy chemicznej to podział na [2]:

- analizę ilościową - pozwala na określenie ilości substancji w analizowanych próbkach;
- analizę jakościową - pozwala na określenie, jaka substancja jest w badanej próbce, nie dając wartościowych wyników o ilości tej substancji.

Przy doborze sensorów chemicznych, oprócz standardowych parametrów dokładności i powtarzalności, możemy wyróżnić następujące parametry [3]:

- czułość (ang. sensitivity) - nachylenie krzywej odpowiedzi sensora wyrażonej jako wartość sygnału na jednostkę stężenia;
- granica oznaczalności (ang. detection limit) - stężenie w którym średnia wartość mierzonego sygnału jest równa wartości dwóch odchyłeń standardowych;
- zakres dynamiczny (ang. dynamic range) - zakres stężeń w którym czułość jest większa od zera;
- selektywność (ang. selectivity) - zdolność sensora do pomiaru stężenia jednego składnika chemicznego w obecności innych;
- czas odpowiedzi (ang. response time) - czas w którym wyjściowy sygnał sensora osiąga 63% ($1/e$) wartości końcowej w odpowiedzi na skokową zmianę stężenia oznaczonej substancji: w praktyce częściej używa się wartości $t_{95\%}$ tj. czasu, po którym wyjściowy sygnał osiągnie 95% wartości stanu ustalonego;
- czas użycia (ang. life time) - okres czasu poprawnie działającego sensora z zaznaczeniem trybu stosowania [8].

Podstawowymi pojęciami używanymi w elektrochemii są [13]:

- jon - cząsteczka posiadająca ładunek dodatni lub ujemny;
- dysocjacja elektrolityczna - proces rozpadu cząsteczek związków chemicznych na jony pod wpływem rozpuszczalnika, np. $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$;
- anion - jon o ładunku ujemnym;
- kation - jon o ładunku dodatnim;
- katoda - elektroda na której zachodzi proces redukcji (pobierania elektronów z elektrody);
- anoda - elektroda na której zachodzi utlenianie (dostarczanie elektronów do elektrody);
- depolaryzator - substancja w której zachodzi proces utleniania i redukcji;
- prąd graniczny(I) - składają się na niego poszczególne natężenia prądu $I = I_d + I_m + I_k + I_r + I_p$;
 - prąd dyfuzyjny(I_d) - powstający w skutek różnych stężeń depolaryzatora;
 - prąd migracyjny(I_m) - powstający w skutek uporządkowanego ruchu jonów w kierunku spolaryzowanych elektrod. Można go wyeliminować poprzez dodanie elektrolitu podstawowego o stężeniu co najmniej 1000 razy większym od stężenia oznaczanego depolaryzatora, który przyjmuje na siebie całe przewodnictwo;
 - prąd konwekcji(I_k) - wywołany mieszaniem roztworu;
 - prąd szczątkowy(I_r) - wywołany zanieczyszczeniami;
 - prąd pojemnościowy(I_p) - powstaje na skutek przyłożonego potencjału;
- elektrolit - medium w którym zachodzi proces przewodnictwa jonowego;
- elektroliza - zjawiska zachodzące w czasie elektrolizy na granicy faz, pomiędzy elektrolitem a przewodnikiem metalowym, podczas przepływu prądu przez elektrolit. Zjawiska te określają prawa Faraday'a:
 - I prawo Faradaya Masy substancji (m) wydzielonych podczas elektrolizy na elektrodach są wprost proporcjonalne do wielkości ładunku elektrycznego (Q), który przepłynął przez elektrolit.
 - II prawo Faradaya Jednakowe ładunki elektryczne (Q) wydzielają z różnych elektrolitów masy substancji (m) proporcjonalne do ich równoważników chemicznych (Eq).

Elektrochemia opiera się na procesach zachodzących na elektrodach, a mianowicie na przenoszeniu ładunków. Ładunki mogą być przenoszone elektronowo, jonowo lub w sposób mieszany. W części przetwornikowej ładunek przenoszony jest za pomocą elektronów. Procesy elektrochemiczne dzieli się na następujące procesy cząstkowe [1]:

- reakcje przejścia, czyli przenoszenie ładunków na granicy faz, z fazy pierwszej (przewodnika elektronów) do fazy drugiej (roztworu elektrolitu);
- bezpośrednie procesy transportowe w elektrolicie (do tych procesów należą transport depolaryzatorów w kierunku elektrod. Depolaryzator jest to substancja, która ma za zadanie zniwelować negatywny wpływ substancji niepożądanych);
- adsorpcja (zmiana stężenia na granicy faz, związana z powierzchniowym łączeniem się ładunków);
- przeskok wraz z orientacją ładunków.

3.2. Woltmperometria

Jedną z metod analizy elektrochemicznej jest woltamperometria, którą stosuje się do jakościowego jak i ilościowego badania próbki. Zasada działania tej metody opiera się na pomiarze prądu (I) przepływającego przez elektrodę pracującą, którego natężenie zależy od stężenia elektrodoaktywnej substancji. Potencjał elektrody pracującej jest stały w czasie. W woltamperometrycznych metodach pomiaru mamy do czynienia z pomiarem natężenia dyfuzyjnego prądu granicznego jako funkcji stężenia substancji elektrodowo czynnej.

$$I = f(c) \quad (1)$$

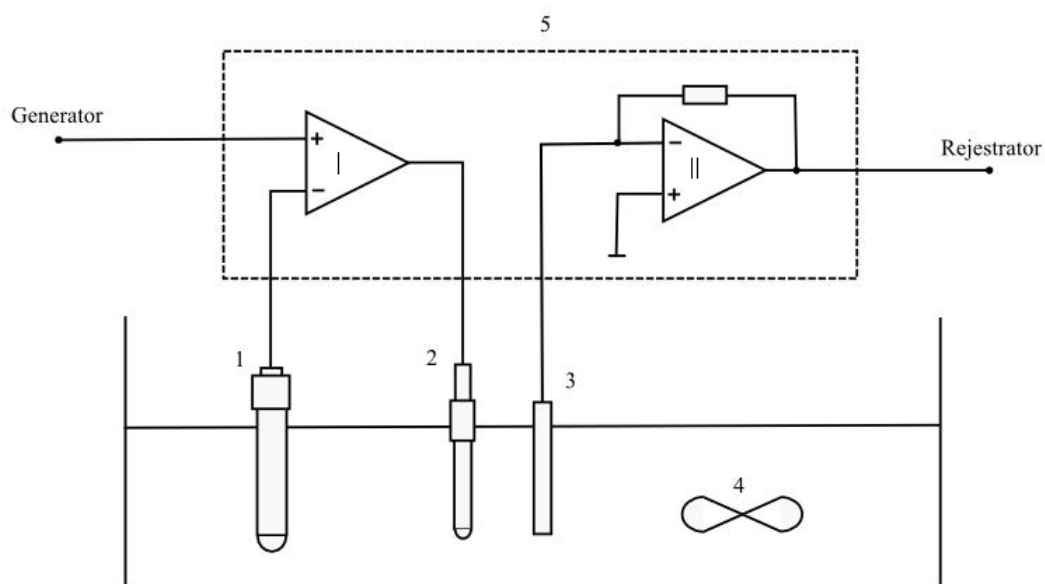
c - stężenie substancji badanej,

I - prąd dyfuzyjny.

Istotną kwestią jest dobór odpowiednich warunków, ponieważ tylko wtedy mierzony prąd będzie odzwierciedlał ilość substancji, która nas interesuje, a nie substancji przeszkadzających.

Elektroda pracująca (WE), zwana też wskaźnikową, jest elektrodą polaryzowaną. Powinna mieć jak najmniejszą powierzchnię, gdyż mierzone prądy mogą wpłynąć na stężenie mierzonej substancji. Przy małej elektrodzie możemy założyć, że przy wielokrotnie powtarzanym pomiarze nie dojdzie do znacznej redukcji analitu mającej wpływ na pomiary. Wcześniej wymieniona elektroda współpracuje z elektrodą odniesienia (RE). Jest to elektroda niepolaryzowalna, a jej powierzchnia powinna być duża, aby przepływający przez nią prąd nie powodował zmiany potencjału [14].

Stosuje się też trzecią elektrodę, która wraz z potencjostatem używana jest, gdy nie można spełnić poprzedniego warunku. Trzecia elektroda to elektroda pomocnicza (CE) i przepływa przez nią prąd. W zależności od obranej techniki, potencjał elektrody pracującej zmienia się w określony sposób. Natężenie prądu przedstawiane jest na wykresie zwanym woltamogramem lub polarogramem. Jest on zależnością prądu na elektrodzie pracującej od przyłożonego napięcia. W roztworze badanym, oprócz substancji oznaczanej, obecny jest celowo dodany elektrolit podstawowy zapewniający przewodnictwo roztworu [2]. W technice, w której polaryzuje się elektrodę pracującą tylko napięciem ujemnym, aby nie doszło do procesu redukcji, należy usunąć tlen z badanej próbki. Dlatego metoda polaryzowania napięciem o przebiegu trójkątnym ma przewagę nad techniką stałoprądową. Na rysunku 3.1 przedstawiono układ pomiarowy trzelektrodowy z potencjostatem.

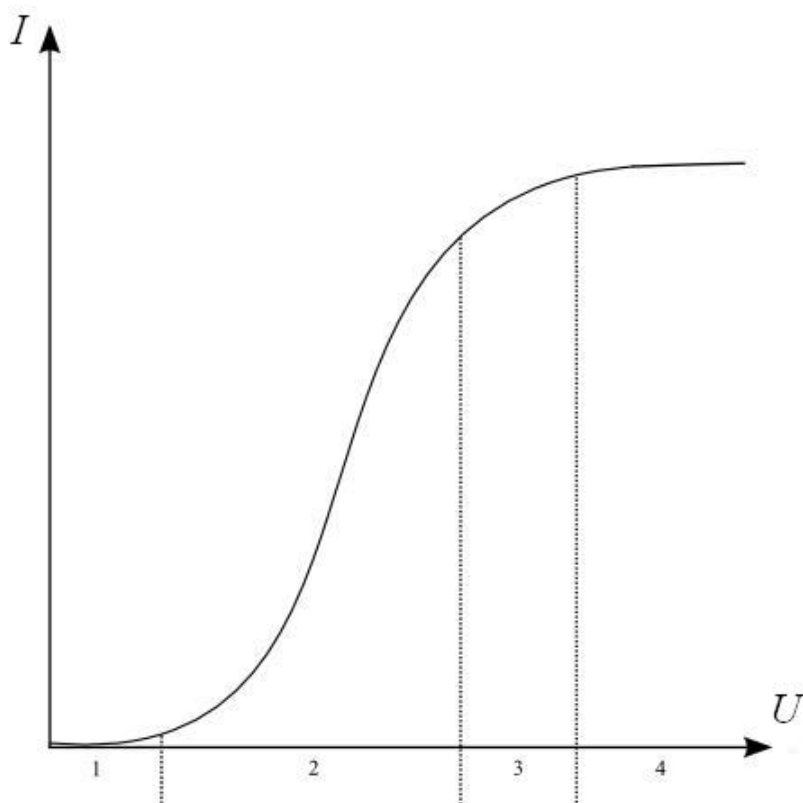


RYSUNEK 3.1. Układ pomiarowy trzelektrodowy z potencjostatem

Elementy widoczne na rysunku 3.1. to kolejno:

- (1) elektroda odniesienia (ang. reference electrode),
- (2) elektroda pomocnicza (ang. counter electrode),
- (3) elektroda wskaźnikowa (ang. working electrode),
- (4) mieszadło,
- (5) potencjostat.

Wzmacniacz operacyjny drugi, połączony na wejściu odwracającym (oznaczonym symbolem -) z elektrodą wskaźnikową, pracuje jako przetwornik prądowo - napięciowy, aby sygnałem wyjściowym był sygnał napięciowy. Podłączono do jednego toru oscyloskopu napięcie z generatora wyprowadzonego z wejścia nieodwracalnego (oznaczonego symbolem +), a do drugiego toru napięcie z wyjścia drugiego wzmacniacza operacyjnego. W ten sposób można na oscyloskopie otrzymać woltamogra. Proces ten, powinien zachodzić w celu uniknięcia przekłamań w medium z równo rozłożonym składnikiem, który będzie oznaczany. W tym celu stosuje się mieszadło.



RYSUNEK 3.2. Zależność natężenia od przyłożonego potencjału

Wyróżniamy następujące fazy zmiany natężenia względem przyłożonego napięcia przedstawiono je na rysunku 3.2 [10]:

- faza (1) - nie występuje przepływ prądu, spowodowany jest to zbyt małym napięciem, które nie jest większe niż wymagana siła elektromotoryczna – SEM;
- faza (2) - duży przyrost wartości natężenia prądu, spowodowany jest intensywnymi procesami zachodzącymi w trakcie reakcji elektrolizy. Nie ma przebiegu liniowego;
- fazie (3) - opóźnienia zachodzące w procesie transportu, spowodowane większą szybkością zachodzenia reakcji elektrodowych niż szybkość dyfuzji i migracji;
- faza (4) - obserwuje się prąd graniczny.

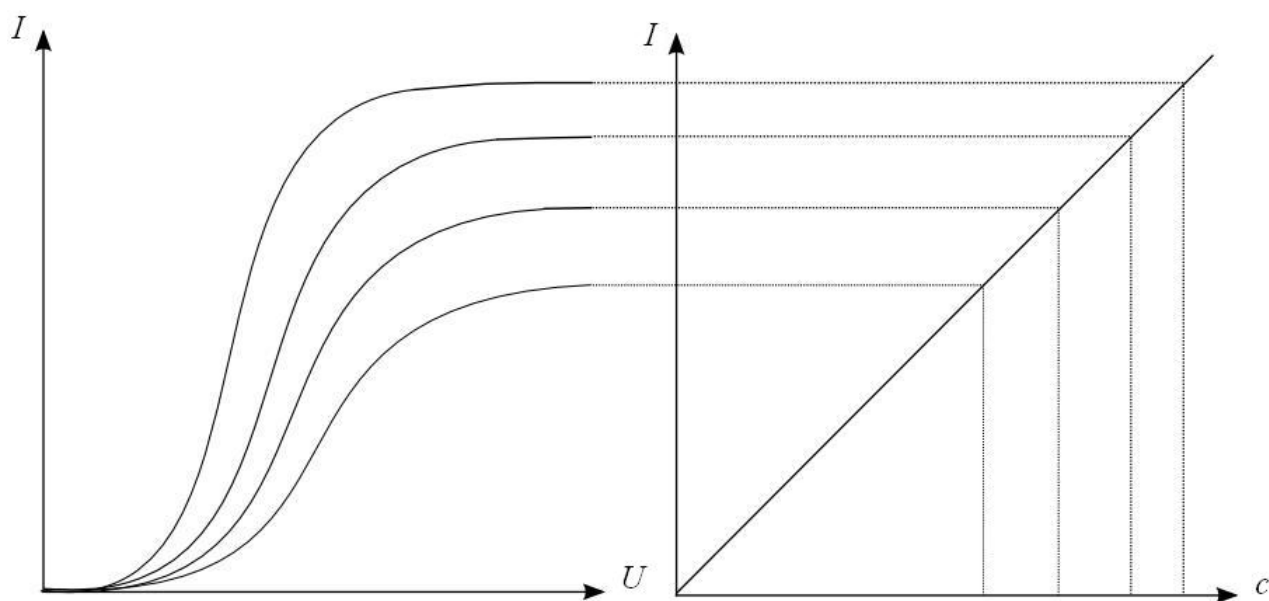
Rysunek 3.3 przedstawia opracowaną graficznie uproszczonego równania Ilkovic, które odwzorowuje krzywą widoczną na woltmogramach [7].

$$c = kI_d \quad (2)$$

I_d - natężenie prądu dyfuzyjnego,

k - stała zależna od warunków dyfuzji,

c - stężenie substancji.



RYSUNEK 3.3. Krzywa I-U krzywa wzorcowa przy pomiarach amperometrycznych

Na wartość wielkości natężenia tego prądu mają wpływ następujące czynniki:

- wielkość elektrody,
- współczynnik dyfuzji,
- temperatura badanego roztworu,
- współczynnik dyfuzji,
- lepkość roztworu.

Wyróżnia się następujące metody szacowania stężenia [2]:

- Metoda krzywej wzorcowej – polega na badaniu zależności między natężeniem dyfuzyjnym prądu, a stężeniem substancji oznaczonej, W tym celu bada się w warunkach odniesienia próbki o różnej znanej ilości substancji. Aby określić zależność prądu od stężenia, znając tą zależność można określić stężenie próbki badanej;

$$c_1 = \frac{h_1 V_2 c_2}{(h_2 - h_1)(V_1 - V_2) + h_1 V_2} \quad (3)$$

c_1 - stężenie oznaczonego składnika,

c_2 - stężenie dodawanego wzorca,

V_1 - objętość próbki oznaczonej,

V_2 - objętość wprowadzonego wzorca,

h_1 - wysokość fali polarograficznej po dodaniu wzorca,

h_2 - wysokość fali polarograficznej przed dodaniem wzorca.

- Pomiar bezwzględny – w tej metodzie wykorzystuje się wzór Ilkowica [8];

$$I_d = 607nD^{\frac{1}{2}}cS^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}} \quad (4)$$

I_d - natężenie prądu dyfuzyjnego,

607 - współczynnik obejmujący wielkości stałe w temperaturze $25^{\circ}C$,

n - liczba elektronów biorąca udział w reakcji,

D - współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej,

c - stężenie substancji,

S - szybkość wypływu rtęci z elektrody kroplowej,

t - czas trwania kropli.

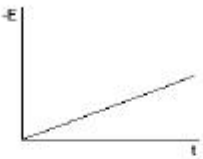
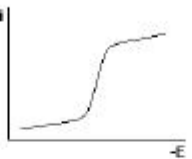
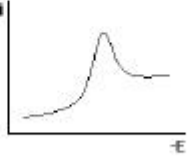
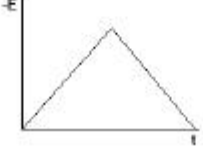
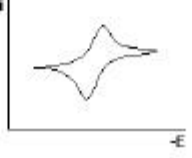
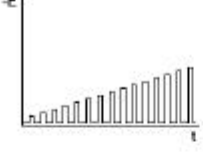
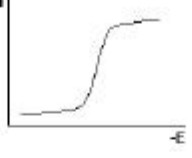
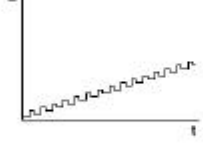
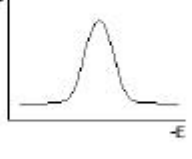
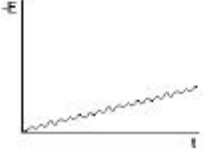
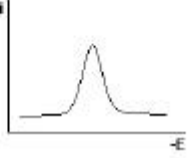
gdzie $607nD^{\frac{1}{2}}$ jest przyjmowana jako stała wartość dla danej substancji

- Metoda wzorca wewnętrznego – polega na pomiarze względnej wartości natężenia dyfuzyjnego prądu roztworów o takim samym stężeniu, ale innym składzie. Badania powinny być wykonane w stałej temperaturze. Jeden z badanych roztworów przyjmujemy za wzorcowy i kalibrujemy za pomocą jego kapilarę. Z kapilary korzystamy do oznaczania pozostałych substancji;
- Metoda dodania wzorca – polega na mierzeniu natężenia dyfuzyjnego próbki i ponownym jego badaniu po dodaniu znanej ilości składnika oznaczonego.

3.2.1. Techniki woltamperometryczne

Obmyślanie nowych technik miało za zadanie obniżenie granicy oznaczalności i poprawienie czułości, poprzez zmniejszenie wpływu szumu.

TABLICA 3.1. Techniki woltamperometryczne i polarograficzne [11]

Technika	Polaryzacja	Krzywa	Równanie
Stałoprądowa (dc)			$i_d = knD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6}$ <i>k</i> - stała równa 607 (prąd średni; $t = t_w$) lub 708 (prąd chwilowy) [Ilkovic]
Woltamperometria liniowa (lsv)			$i_p = kn^{3/2}AD^{1/2}V^{1/2}C$ <i>k</i> - stała 269000 [Randles - Sevcik]
Woltamperometria cykliczna (cv)			$i_p = kn^{3/2}AD^{1/2}V^{1/2}C$ <i>k</i> - stała 269000 [Randles - Sevcik]
Impulsowa normalna (NP)			$i_l = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$ [Cottrell]
Impulsowa różnicowa (DP)			$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right)$ $\sigma = \exp\left(\frac{nF}{RT} \cdot \frac{\Delta E}{2} \right)$
Zmiennoprądowa (ac)			$i_p = kn^2ACD^{1/2}\Delta E\omega^{1/2}$ <i>k</i> - stała $F^2/4RT$

C - stężenie depolaryzatora,

A - powierzchnia elektrody,

t - czas,

D - współczynnik dyfuzji,
 V - szybkość polaryzacji,
 ΔE - amplituda napięcia,
 T - temperatura,
 F - stała Faradaya,
 R - stała gazowa,
 n - liczba moli gazu.

Woltamperometria cykliczna jest techniką używaną w tej pracy. Pierwsze opracowania teoretyczne na ten temat, opublikowane przez Randlesa i Sevčikiego, pochodzą z 1948 roku. Ze względu na polaryzację liniowo zmieniającym się potencjałem (napięcie o przebiegu trójkątnym) istnieją warunki do zajścia procesu odwracalnego.

Warunki procesu odwracalnego:

- transport depolaryzatora odbywa się tylko w skutek dyfuzji,
- musi zachodzić przejście z procesu utleniania do redukcji i na odwrót,
- muszą istnieć obok siebie dwie stabilne formy depolaryzatora: zredukowana i utleniona.

W woltamperometrii cyklicznej, choć nie w sposób idealny (co widać po niesymetrycznym kształcie woltamogramu), spełniane są te warunki.

Równanie Randlesa i Sevčikia

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C \quad (5)$$

i_p - prąd pikowy,
 A - powierzchnia elektrody,
 v - szybkość polaryzacji,
 C - stężenie jonów w głębi roztworu.

3.2.2. Elektroda Clarka

Prostym przykładem na wytłumaczenie idei amperometrii jest elektroda Clarka. Amperometria jest szczególnym przypadkiem woltamperometrii, w której napięcie polaryzacji jest stałe. Elektroda wypełniona jest ciekłym elektrolitem. Do produkcji membrany używa się polimerów, które przepuszczają tlen i zatrzymują inne pierwiastki. Anoda jest to elektroda chlorosrebrowa, a katoda jest metalem szlachetnym np: platyna, złoto.

Klasyczna elektroda Clarka służy do oznaczenia tlenu w roztworze. Najczęściej stosowanymi są elektrody z ciekłym elektrolitem, w postaci wodnego roztworu chlorku potasowego. Anoda jest wykonana ze srebra, a katoda z metalu szlachetnego (platyna, złoto) [6].

Czujnik Clarka przedstawiony na rysunku 3.4. może analizować zawartość tlenu w czasie rzeczywistym. Wcześniejszy chaotyczny ruch jonów po przyłożeniu napięcia zaczyna przebiegać w sposób uporządkowany. Jony o ładunku dodatnim zaczynają przemieszczać się w stronę katody, a jony o ładunku ujemnym w stronę anody, która ma dużą powierzchnię, by zapewnić czujnikowi dobrą stabilność podczas pracy i zabezpieczyć przed zmianami koncentracji elektrolitu. Przy katodzie dochodzi do procesu redukcji a przy anodzie do procesu utleniania. W procesie redukcji elektroda oddaje elektrony, a w procesie utleniania pobiera elektrony. Tworzy się w ten sposób układ zamknięty dla ładunku elektrycznego, gdzie w cieczy przenosi się za pomocą jonów, a w elektrodach i dalej w układzie za pomocą elektronów. Napięcie polaryzacji, które zazwyczaj wynosi $0,7 - 0,8V$, powoduje wzbudzenie się prądu. Na początku jego wartość jest bardzo mała, jest to prąd szczątkowy. Później dochodzi do wzrostu prądu w skutek przyspieszenia procesów elektrochemicznych, aż do poziomu prądu granicznego. Prąd graniczny ma stałą wartość, ponieważ występuje, gdy stężenie cząsteczek elektrodowo aktywnych przy elektrodzie nie występuje. Wartość tego prądu w określonych warunkach jest proporcjonalny do ilości depolaryzatora [6]:

$$i_{gr} = c_1 \frac{SD}{lT} p c_i \quad (6)$$

c_1 - stała,

S - powierzchnia dyfuzji,

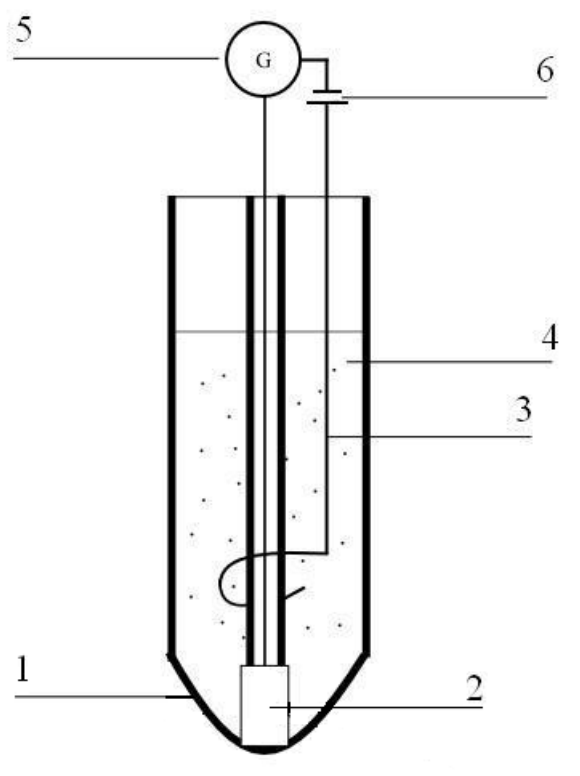
l - grubość bariery dyfuzyjnej,

c_i - koncentracja badanego gazu,

D - współczynnik dyfuzji gazu przez barierę,

p - ciśnienie całkowite gazu,

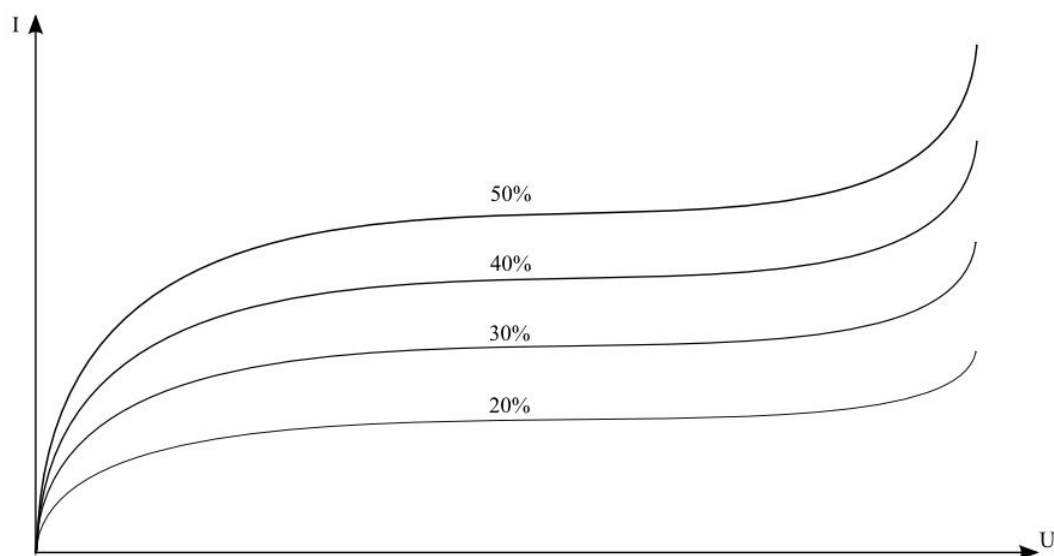
T - temperatura elektrolitu.



RYSUNEK 3.4. Przekrój elektrody Clarka

- (1) membrana teflonowa,
- (2) platyna,
- (3) elektroda Ag/AgCl,
- (4) elektrolit KCl,
- (5) źródło napięcia,
- (6) galwanometr.

Za pomocą elektrody Clarka po drobnych modyfikacjach można badać różne składniki o ile zachodzi w nich proces utleniania i redukcji. Są to np. H_2S , NO , NO_2 , CO , itp. Przykładową charakterystykę przedstawiono na poniższym rysunku.

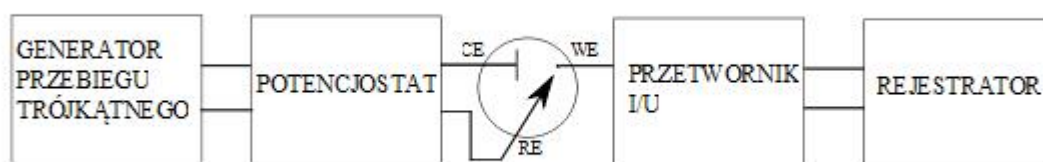


RYSUNEK 3.5. Charakterystyka prądowo napięciowa dla stężenia tlenu w mieszaninie

3.2.3. Aparatura do miareczkowania amperometrycznego

Ne aparaturę potrzebną do wykonania analizy składają się:

- generator,
- potencjostat - jest także przetwornikiem I/U,
- elektrody - stosuje się układy dwuelektrodowe z wykorzystaniem elektrody pracującej i odniesienia, przy założeniu że elektroda odniesienia ma powierzchnię znacznie większą od elektrody pracującej, lub układ trójelektrodowy z dodatkową elektrodą pomocniczą,
- mieszadełko,
- pojemnik - materiał pojemnika zależy od agresywności badanej mieszaniny, zazwyczaj stosuje się szklane, kwarcowe lub z masy plastycznej.



RYSUNEK 3.6. Układ pomiarowy do woltamperometrii cyklicznej

Naczynia elektrochemiczne używane do amperometrii dzielimy na [16]:

- wykorzystujące elektrodę tubularną;
- cienkowarstwowe;
- z elektrolitem doprowadzanym prostopadle lub równolegle do cienkiej drutowej elektrody pracującej;
- z elektrolitem doprowadzanym do płaskiej elektrody pracującej pod kątem prostym.

3.2.4. Zastosowanie woltamperometrii

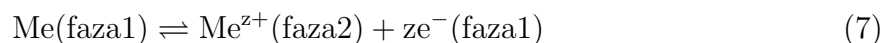
Woltamogramami można się posłużyć do analizy ilościowej jak i jakościowej. Interpretacja jakościowa polega na obserwacji położenia pików lub fali na osi potencjałów. Położenie to, określone jest przez potencjał półfali lub potencjał pików. Wielkości te, są charakterystyczne dla poszczególnych depolaryzatorów. Interpretację ilościową daje nam wysokość prądu polaryzacji.

Woltamperometria, jako metoda za pomocą której można wykryć śladowe ilości depolaryzatora, jest używana m.in. w następujących metodach chemicznych:

- analizy biologiczne;
- analizy wykonywane w celu ochrony środowiska (kontrola jakościowa wody i ścieków oraz ocena stężenia chloru w powietrzu) z zastosowaniem czujników tlenowych;
- analiza metali i rud;
- pomiar stężeń różnych rodzajów toksycznych gazów;
- pomiar stężenia tlenu;
- analiza związków organicznych (benzochinon, fenol) wymagająca zastosowania niesymetrycznego sygnału prostokątnego;
- oznaczenie trucizn;
- oznaczanie dwutlenku siarki;
- oznaczanie dopaminy, kwasu askorbinowego przy zastosowaniu porowatej elektrody węglowej;
- oznaczanie skrobi;
- oznaczenia zawartości witaminy C.

3.3. Elektrody

Elektrodą nazywamy układ dwóch stykających się ze sobą i przewodzących elektryczność faz. W jednej z faz przewodnictwo opiera się na elektronach, w drugiej odbywa się za pomocą migracji jonów. Faz może być więcej niż dwie. Reakcje te są zazwyczaj reakcjami heterogennymi. Układ z reguły stanowią metal i elektrolit. W czasie reakcji dochodzi do przejścia jonów i elektronów przez elektryczną warstwę podwójną. Reakcji tej towarzyszy prąd Faradaya [7].



Jeśli przez granicę faz nie przechodzi żaden prąd zewnętrzny, to wtedy mówi się o osiągnięciu równowagi elektrochemicznej. Od aktywności jonów zależy występujący w równowadze potencjał elektrody. Opisuje to równanie Nersta dla elektrody czulej na jony metalu.

$$\epsilon_{rown} = \epsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \quad (8)$$

ϵ^{rown} - potencjał elektrody w stanie równowagi,

ϵ^0 - standardowe napięcie Galvaniego,

R - stała gazowa,

T - temperatura w kelwinach,

F - stała Faradaya,

z - liczba wymienianych elektronów.

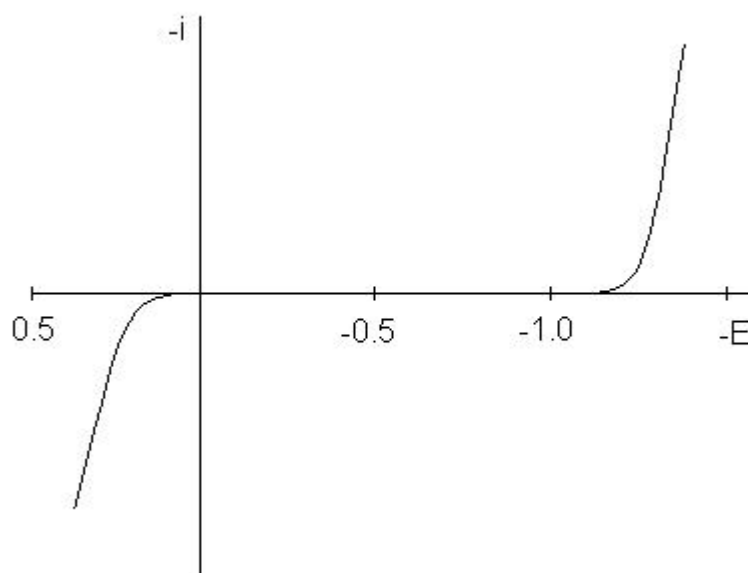
3.3.1. Elektroda wskaźnikowa

Elektroda wskaźnikowa jest elektrodą polaryzacyjną. Oznacza to, że przyjmuje potencjał zewnętrznego źródła napięcia. Dla dodatniego napięcia jest anodą, a dla ujemnego jest katodą. Elektrodami, które posiadają takie właściwości są:

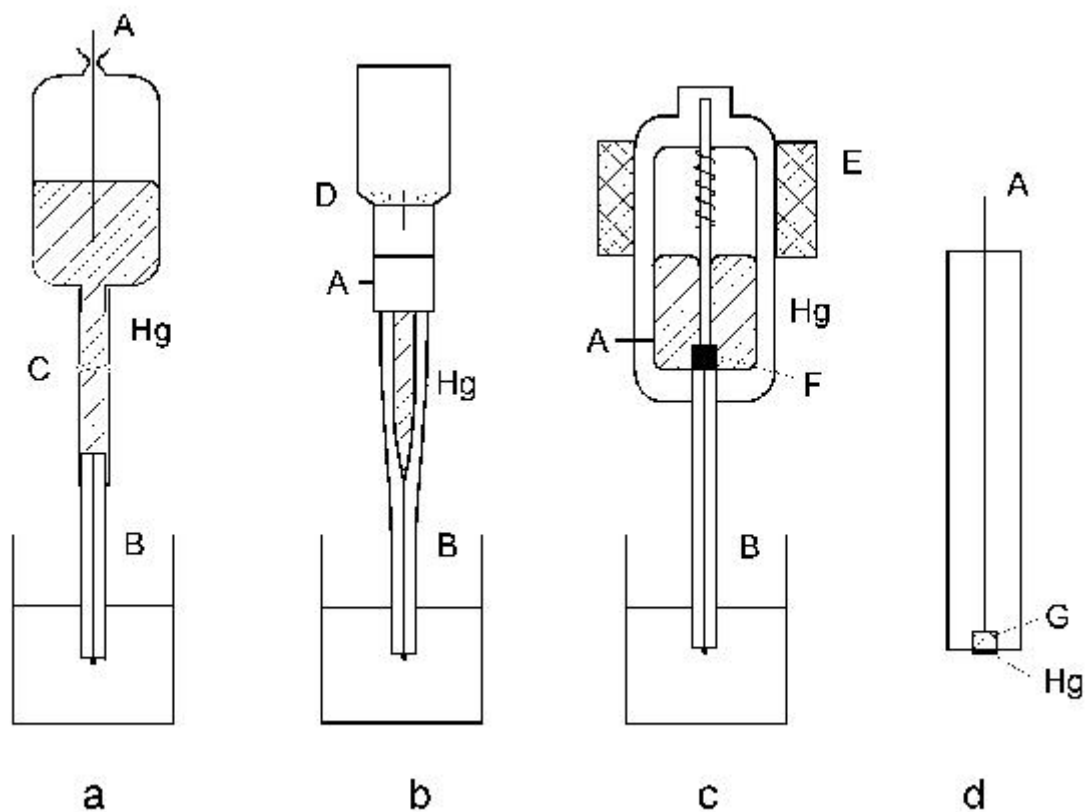
- rtęciowe,
- węglowe,
- metalowe.

Zakresy polaryzacji dla tych elektrod w różnych środowiskach przedstawiono w tabeli 3.2.

Elektrody rtęciowe charakteryzują się dobrymi właściwościami przy polaryzacji napięciem o potencjale ujemnym. Zakres polaryzacji zależy od składu i kwasowości elektrolitu podstawowego i przeciętnie wynosi $+0,2$ do $-1,5$ V, co jest widoczne na rysunku 3.7. Elektroda rtęciowa dzięki temu, że rtęć ma prawie idealnie gładką powierzchnię, jest bardzo dobrze polaryzowalna. Przy dodatnim napięciu wzbudzenia stosuje się elektrody węglowe (węgiel szklisty, grafit) albo z metali szlachetnych (Pt, Au, Ag, Ir). Elektrody te mogą mieć różny kształt, lecz najczęściej mają kształt dysków w osłonie z odpornego chemicznie tworzywa sztucznego. Ich budowę przedstawiono na rysunku 3.8.



RYСУNEK 3.7. Krzywa polaryzacji elektrody rtęciowej



RYSUNEK 3.8. Elektrody rtęciowe

- a - kapiąca elektroda rtęciowa,
- b - wisząca elektroda rtęciowa,
- c - elektroda rtęciowa z automatyczną generacją kropli,
- d - błonkowa elektroda rtęciowa,
- A - kontakt elektryczny,
- B - kapilara,
- C - elastyczny wężyk,
- D - śruba mikrometryczna,
- E - elektromagnes,
- F - zawór rtęci,
- G - dysk elektrody stałej.

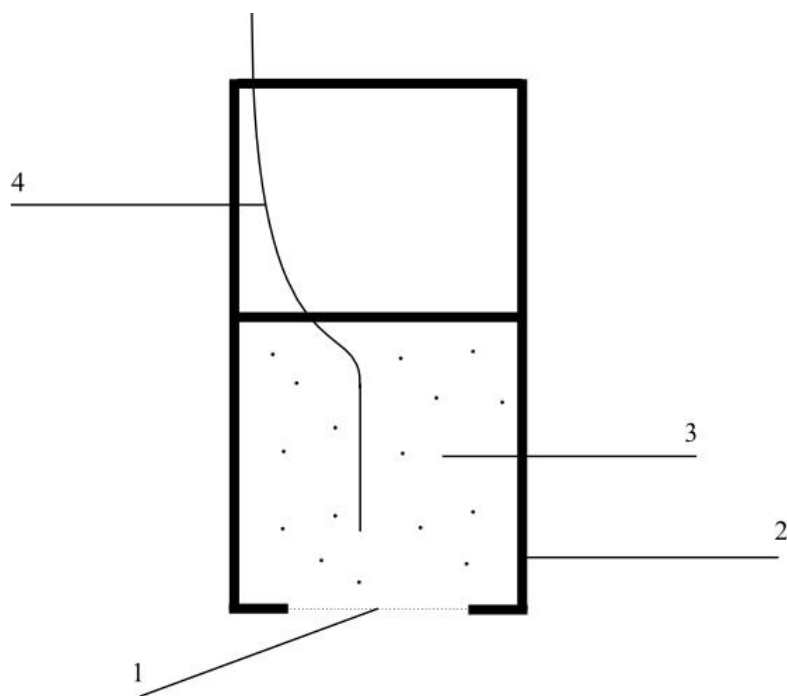
Kapiąca elektroda jest coraz rzadziej używana z powodu dużego zużycia rtęci. Jej działanie polega na tworzeniu się kropli u wylotu kapilary, pod wpływem grawitacji. Elektrode tą charakteryzuje czas życia, który trwa od pojawienia się kropli do jej oderwania. Aby w czasie trwania procesu mieć wpływ na ten czas odrywa się ją mechanicznie przed

upływem naturalnego czasu życia. Czas życia zależy od średnicy kapilary. Wisząca elektroda rtęciowa jest udoskonaleniem poprzedniej. Jest w niej umieszczony tłok, który kontroluje krople rtęci, dzięki czemu kropla jest stabilna. Elektroda rtęciowa z automatyczną generacją kropli może pracować jak elektroda kapiąca lub wisząca. Można także sterować tempem wzrostu kropli, oraz kalibrować jej wielkość. Błonkowa elektroda charakteryzuje się korzystnym stosunkiem powierzchni do objętości, co pozwala na polepszenie czułości i rozdzielczości przy zastosowaniu woltamperometrii strippingowej. Błonna w tej elektrodzie powstaje dzięki mechanicznemu lub elektrochemicznemu osadzeniu rtęci na metalu stałym np. srebrze, złocie, węglu szklistym.

Elektrody metalowe wymagają kontroli i przygotowania przed każdym pomiarem, ponieważ w czasie działania procesów elektrochemicznych na elektrodzie osadza się tlen. W zależności od potrzeb i możliwości obiera się metodę czyszczenia:

- mechaniczną,
- chemiczną,
- temperaturową.

Elektrody węglowe są dość łatwe do wykonania samodzielnie, jak widać na rys. 3.9. ma bardzo prostą budowę. Składają się ze sproszkowanego granitu połączonego z roztworami oleistymi, takimi jak: nujol, olej sylikonowy lub parafinowy. Jej zaletą są małe koszty i dość dobra dokładność. Trudność natomiast sprawia utrzymanie powierzchni czynnej elektrody odpowiednio płaskiej i gładkiej.



RYSUNEK 3.9. Elektroda z pasty grafitowej

- (1) otwór kontaktowy,
- (2) materiał izolacyjny,
- (3) pasta grafitowa,
- (4) przewód miedziany.

TABLICA 3.2. Zakresy polaryzacji elektrod w różnych środowiskach

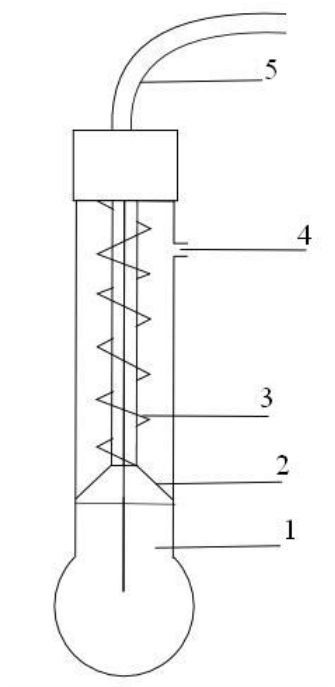
Materiał elektrody	Środowisko	Zakres potencjałów
Hg	Kwaśne	+ 0,4 do - 1,2 V
Hg	Obojętne	+ 0,2 do - 1,9 V
Hg	Zasadowe	0,0 do - 2,0 V
Pt	Kwaśne	+ 1,2 do - 0,3 V
Pt	Zasadowe	+ 0,7 do - 0,9 V
C	Kwaśne	+ 1,5 do - 0,2 V
C	Obojętne	+ 1,0 do - 1,2 V

3.3.2. Elektroda referencyjna

Elektroda referencyjna, zwana też elektrodą odniesienia, to elektroda niepolaryzacyjna. Oznacza to, że nie zmienia swojego potencjału przy przepływie prądu. Jest to elektroda niezbędna do przeprowadzenia badań woltamperometrycznych. Stosuje się trzy typy elektrod:

- chlorosrebrowa,
- kalomelowa,
- siarczanowa.

Najchętniej ostatnio stosowana jest elektroda chlorosrebrowa przedstawiona na rysunku 3.10. Stosuje się ją ze względu na zwartość konstrukcji i nieobecność rtęci. W przypadku, gdy obecność jonów chlorkowych przeszkadza w oznaczeniu, stosuje się konstrukcję elektrody z podwójnym kluczem elektrolitycznym i pośrednim elektrolitem o składzie nie przeszkadzającym w oznaczeniach [2].

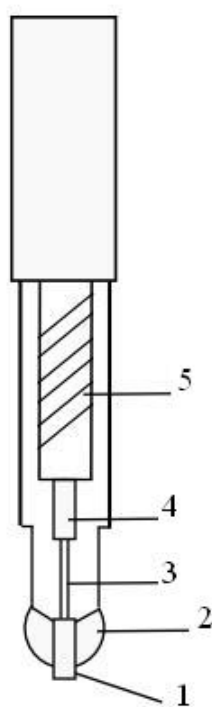


RYSUNEK 3.10. Schemat elektrody chlorosrebrowej

- (1) elektroda szklana,
- (2) łącznik elektrolityczny,
- (3) zewnętrzna chlorosrebrowa elektroda odniesienia,,
- (4) otwór do napełniania nasyconym KCl
- (5) przewód ekranowany

3.3.3. Elektroda pomocnicza

Elektrodę pomocniczą, zwaną też przeciwelektrodą, wykorzystuje się w układach pomiarowych trójelektrodowych. Pozwala nam to użyć mniejszej elektrody referencyjnej. Do wykonania odpowiednich badań poprzez elektrodę pracującą należy przepuścić prąd. Do wykonania tej czynności niezbędne jest posiadanie elektrody pomocniczej. Wykonana jest zazwyczaj z węgla szklanego lub tak jak przedstawiona na rys. 3.11. platyny. Na tej elektrodzie też zachodzą procesy chemiczne mogące zanieczyszczać roztwór badany, dlatego powinno się ją okresowo czyścić.



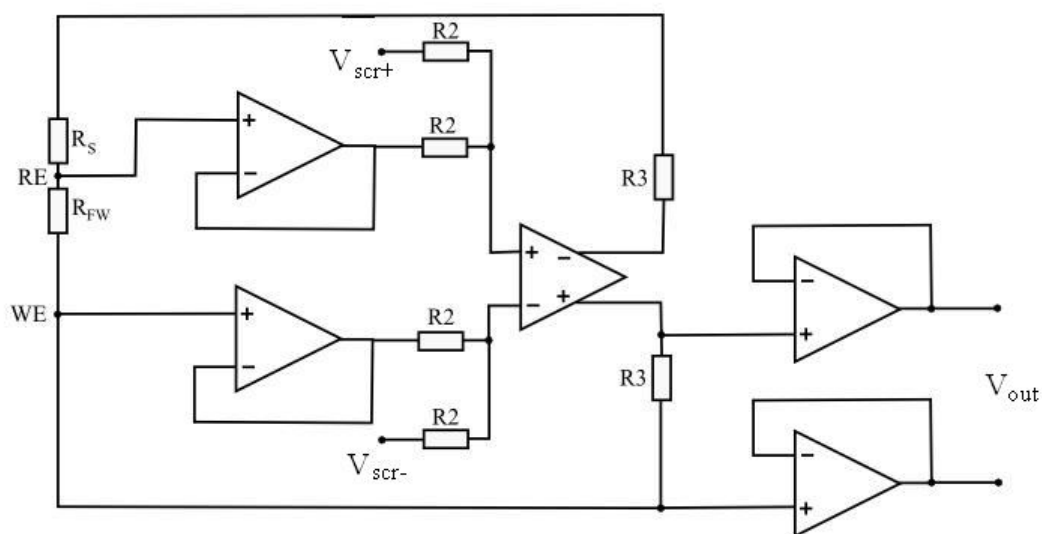
RYSUNEK 3.11. Elektroda platynowa

- (1) membrana szklana,
- (2) elektrolit wewnętrzny,
- (3) elektroda odniesienia wewnętrzna,
- (4) połączenie elektryczne,
- (5) płytka platynowa.

Rozdział 4

Potencjostat

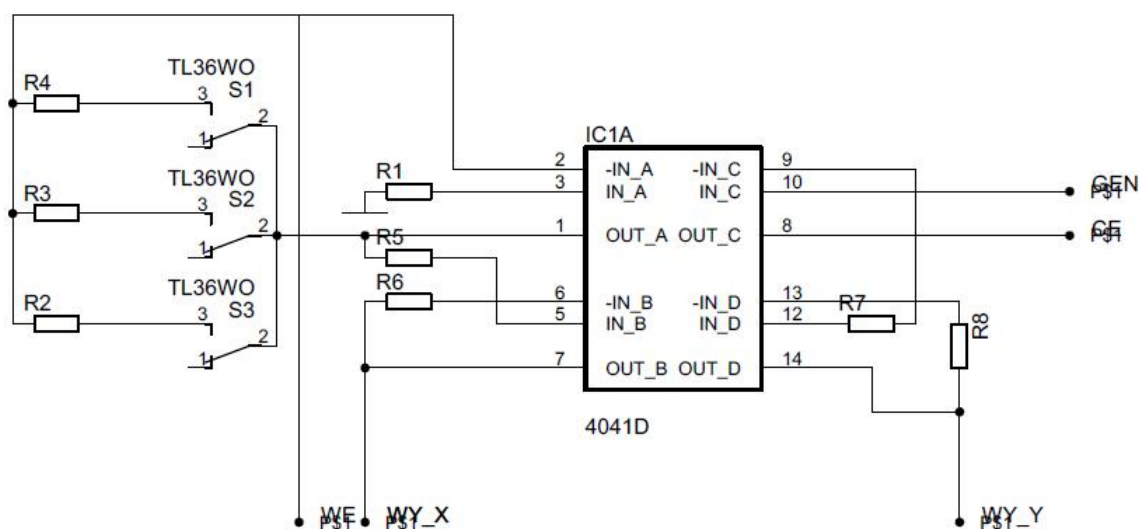
Analitików z biologicznego i ekologicznego punktu widzenia interesuje elektrochemicznie analizowanie przy użyciu potencjostatu. Amperometria znalazła szerokie zastosowanie w pomiarach stężeń tlenu, gazów toksycznych i wielu substancji organicznych, głównie glukozy. Umożliwia pomiar stężeń rzędu $10^8 - 10^9$ mol/l. Przykładowo potencjostat FD (fully-differential) przedstawiony na rys. 4.1. jest stosowany przy analizie wysokiej wydajności, wymagającej niskiego napięcia procesu. Potencjostat FD jest używany do wykrywania różnych stężeń np. dopaminy lub ołowiu. Potwierdza to jego zdolności funkcjonowania w niskich napięciach. Potencjostat FD pozwoli na wykrywanie obiektów, mimo że ich fizyka wymaga szerszego wahanía napięcia niż dostarczone przez zasilacze [12].



RYСУNEK 4.1. Potencjostat FD(fully-differential)

4.1. Projektowanie i budowa potencjostatu

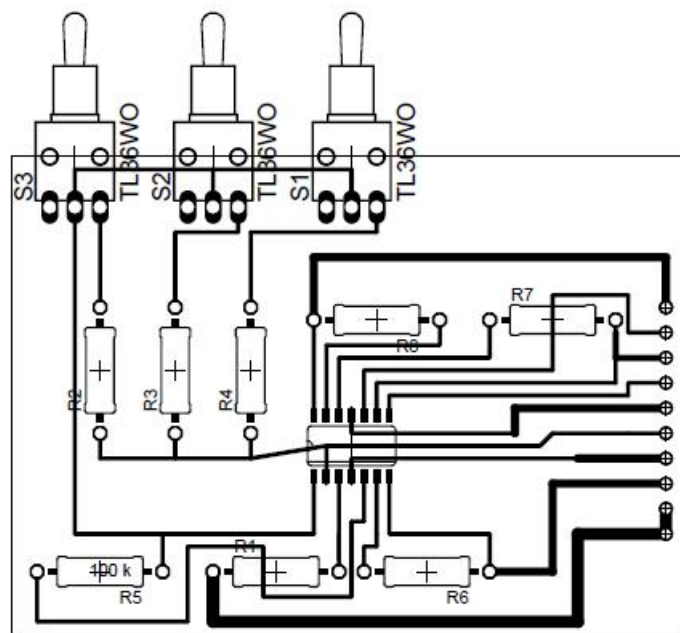
Schemat jednowarstwowej płytki drukowanej potencjostatu został wykonany w programie Eagle. Jest to CAD służący do projektowania obwodów drukowanych PCB firmy Cadsoft. Program Eagle pozwala na projektowanie wielowarstwowych płytek drukowanych, tworzenie nowych układów z kompletnymi opisami, jest on darmowy. Biblioteki tego programu nie zawierały układu AD8669, ale posiadał możliwość zaprojektowania dodatkowej biblioteki [4]. Na rysunku 4.2 przedstawiono schemat napisany w schematic, który jest początkową fazą tworzenia schematu płytki.



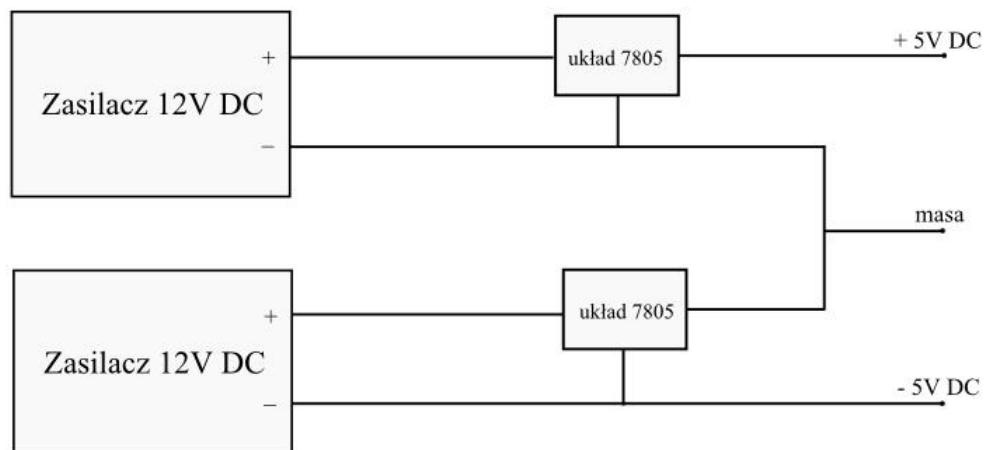
RYSUNEK 4.2. Schemat potencjostatu (Eagle)

Z panelu schematic przechodzi się do panelu board, gdzie układa się ścieżki, które widnieją na rysunku 4.3.

Układ wzmacniaczy operacyjnych AD8669 zasilany jest dwoma zasilaczami. Jako zasilacze układu zostały użyte dwie transformatorowe ładowarki do telefonu komórkowego firmy Nokia. Napięcie zasilaczy w biegu jałowym miało wartość przekraczającą 12V, układ potencjostatu okazał się niewystarczającym obciążeniem. W związku z tym napięcie na wyjściu zachowało poziom napięcia ze stanu jałowego. Dlatego dołożono układ 7805, na którego wyjściu otrzymuje się napięcie o natężeniu 5V. Sposób połączenia układu zasilającego jest pokazany na rys.4.4. Dla lepszej filtracji szumów dołożono do każdego zasilacza kondensator o pojemności 1000 μ F. Pozostałymi elementami są rezystory i przełączniki.



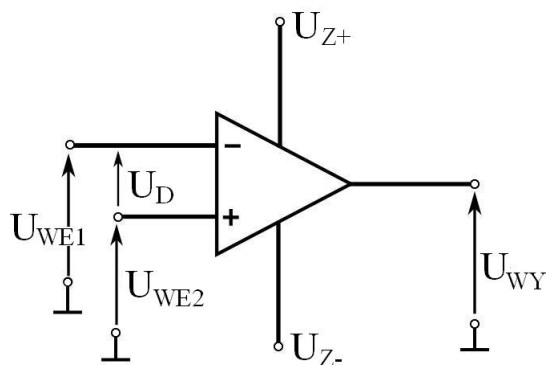
RYSUNEK 4.3. Schemat płytki drukowanej potencjostatu (Eagle)



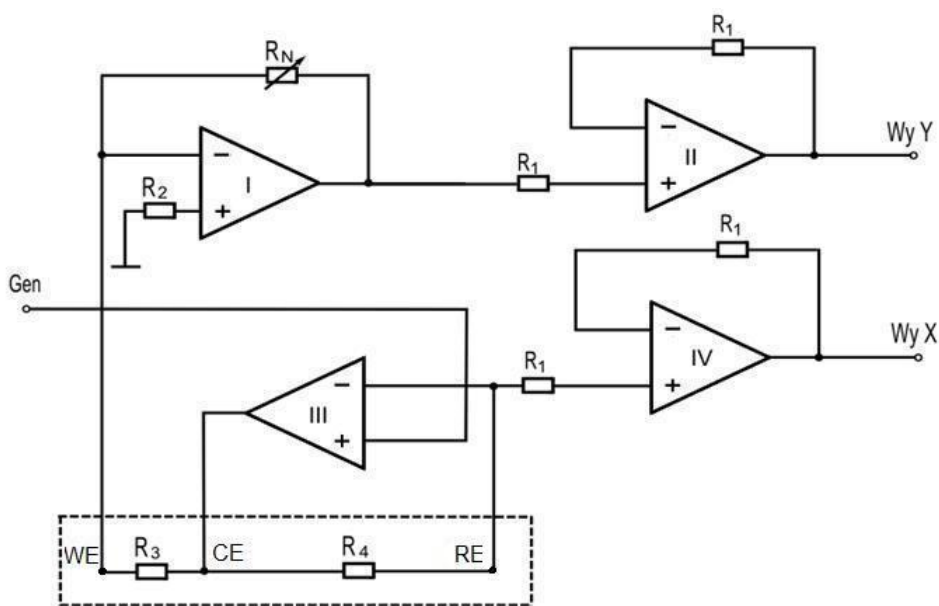
RYSUNEK 4.4. Układ zasilania potencjostatu

4.2. Zasada działania

Podstawowym elementem potencjostatu jest wzmacniacz operacyjny przedstawiony na rysunku 4.5. Decyduje on o właściwościach całego układu. Wzmacniacze operacyjne charakteryzują się bardzo dużym wzmocnieniem. Zazwyczaj pracują w układzie ze zewnętrznym sprzężeniem zwrotnym.



RYSUNEK 4.5. Wzmacniacz operacyjny



RYSUNEK 4.6. Układ potencjostatu

$$R_1=100\text{k}\Omega,$$

$$R_2=10\text{k}\Omega,$$

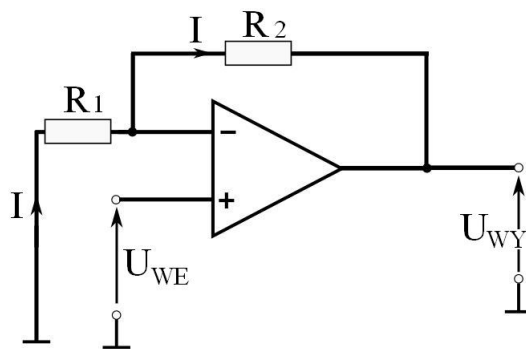
R_3 =rezystancja mieszaniiny między elektrodami pracującą a pomocniczą,

R_4 =rezystancja mieszaniiny między elektrodami odniesienia a pomocniczą,

R_n =rezystancja przełączana.

Na rysunku 4.6 przedstawiono układ skonstruowanego potencjostatu. Wzmacniacze II, III i IV pracują w układzie wtórnika napięć. Wtórnik napięciowy charakteryzuje się bardzo dużą rezystancją wejściową i wzmocnieniem równe jeden, oraz małą rezystancją wyjściową. Ze względu na swoje właściwości wtórnik napięciowy wykorzystywany jest jako buffor separujące układy elektroniczne [15].

Układ ten jest szczególną wersją wzmacniacza nieodwracającego przedstawionego na rys. 4.7. Wzmocnienie wzmacniacza nieodwracającego wylicza się ze wzorów podanych poniżej.



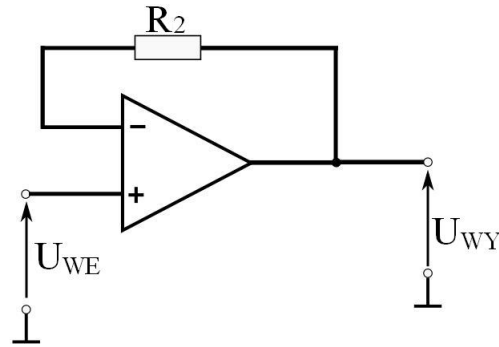
RYSUNEK 4.7. Wzmacniacz nieodwracający

$$U_{wy} = I_1(R_1 + R_2) \quad (9)$$

$$U_{we} = I_1 R_1 \quad (10)$$

$$K_u = \frac{U_{wy}}{U_{we}} = 1 + \frac{R_2}{R_1} \quad (11)$$

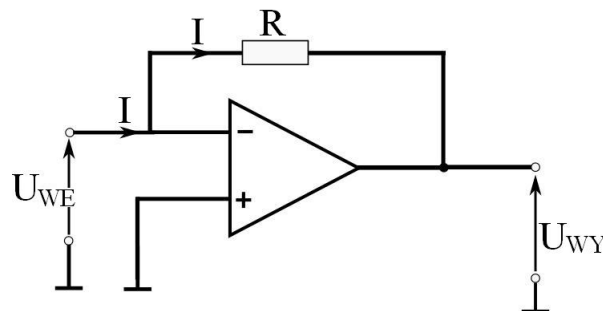
Wtórnik napięcia powstaje poprzez usunięcie rezystora R_1 , jak widać na rys 4.8. Można przyjąć, że rezystancja tego rezystora jest nieskończona, korzystając ze wzoru (11) wyliczamy, wzmocnienie tego układu równe jeden.



RYSUNEK 4.8. Wtórnik napięcia

$$K_u = \frac{U_{wy}}{U_{we}} = 1 \quad (12)$$

Wzmacniacz operacyjny numer I pracuje w układzie konwertera prąd - napięcie. Układ ten charakteryzuje się małą rezystancją wejściową. Może on współpracować tylko ze źródłami prądowymi (o dużej rezystancji wewnętrznej), ponieważ jego wejście stanowi masę pozorną. Wartość prądu wejściowego (I) nie zależy wówczas od parametrów układu konwertera, ale od źródła sygnału wejściowego. W potencjostacie dzięki przełączanym rezystancją R_n , które kolejno wynoszą $1\text{k}\Omega$, $10\text{k}\Omega$, $100\text{k}\Omega$, dokonuje się zmiany wzmocnienia. Dobór wzmocnienia zależy od rezystancji mieszanej między elektrodami pracującą a pomocniczą. Rezystancja wzmocnienia i mieszanej powinny być zbliżone, aby nie dopuścić do przekroczenia maksymalnego wzmocnienia napięciowego wzmacniacza.



RYSUNEK 4.9. Konwetrer prąd-napięcie

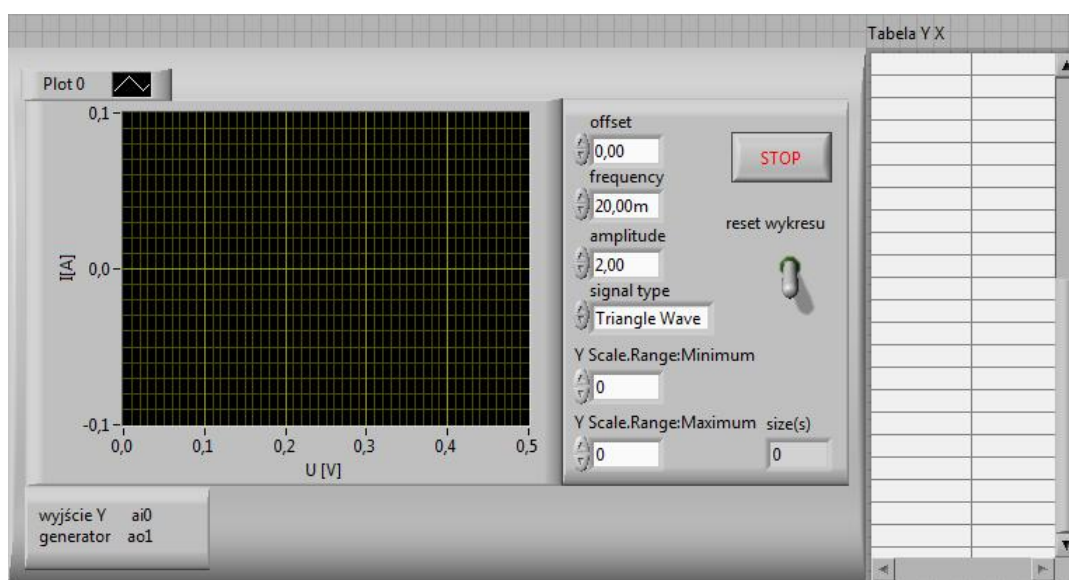
$$U_{wy} = -IR \quad (13)$$

Rozdział 5

Analiza woltamperometryczna

5.1. Program do akwizycji danych

Do zbierania danych został użyty program LabVIEW, jest to środowisko programistyczne wyprodukowane przez National Instruments. Programowanie odbywa się za pomocą graficznego języka G. Użyty program w porównaniu z wersją poprzednią, która wykonana była w poprzedniej pracy dyplomowej, posiada tabelę do obserwacji wyników i dodatkowo po zakończeniu danego badania ma możliwość zapisania wyników do pliku.



RYSUNEK 5.1. Panel czołowy

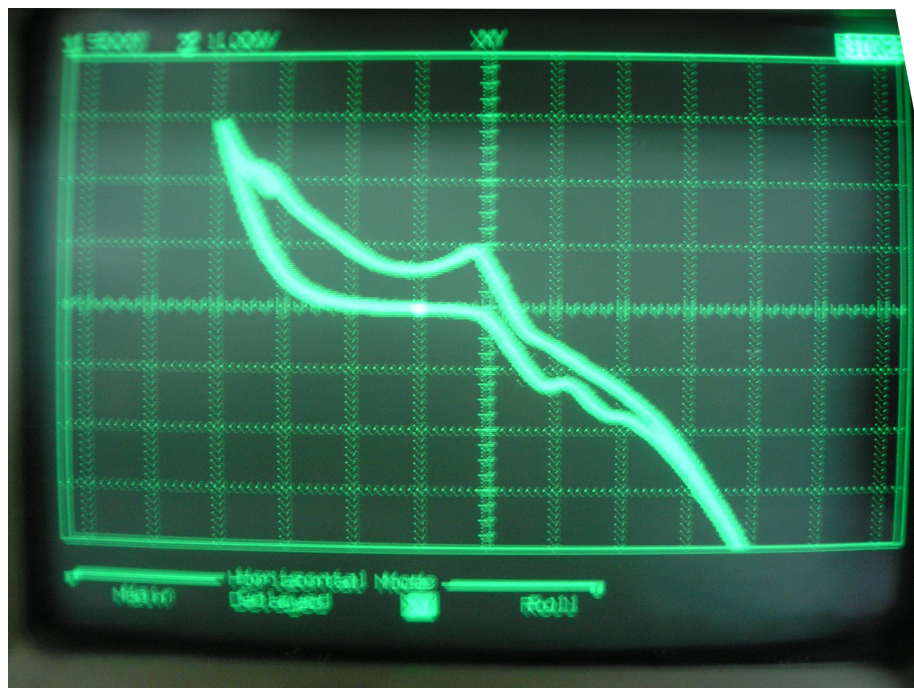
5.2. Skład elektrod pracujących

Elektrody pracujące skład

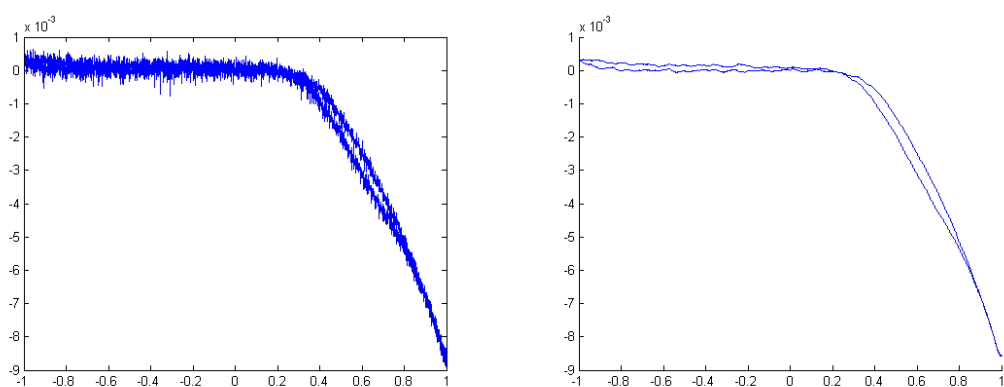
- Elektroda nie modyfikowana 1,53g grafitu, 0,51g oleju parafinowego(0,6 ml);
- Elektroda modyfikowana 1,408g grafitu, 0,405g oleju parafinowego, 0,204 1,4-benzoquinone.

5.3. Woltamogramy

Wszystkie badania odbywały się dla częstotliwości 20mHz o przebiegu trójkątnym i amplitudzie 1V. Przedstawiono je na rysunkach od 5.2. do 5.11. Badane mieszaniny to woda kranowa, destylowana i $5\text{m}\frac{\text{Mol}}{\text{l}}$ roztwór kofeiny. W czasie badań użyto dwóch potencjostatów pierwszy zrobiony w poprzedniej pracy dyplomowej, drugi zrobiony na potrzeby tej pracy. Do generowania sygnału została użyta karta DAQ. Na panelu czołowym zostały ustawione wszystkie parametry. Pomiar obejmował dwa pełne okresy. Do wykreślania woltamogramów używane były dane z drugiego okresu. pierwszy okres jest zbyt nieregularny, ponieważ woltamogram potrzebuje czasu aby wejść na właściwy tor. Program napisany w labview posiada możliwość zapisywania woltamogramu w dokumencie word, lecz powodu mało dokładnie zaznaczonych wartości na osiach, został użyty program Matlab. Dodatkowo w Matlabie wykresy zostały wygładzone za pomocą różniczkowania sygnałów cyfrowych, przy użyciu funkcji `sgolay`. Wywołanie funkcji `SGOLAY(k,f)` powoduje wygenerowanie macierzy B współczynników dla filtru S-G oraz macierzy G, której kolumny są współczynnikami filtrującymi dla pochodnych sygnału odpowiedniego rzędu. Przy czym kolumna i-ta zawiera współczynniki dla pochodnej rzędu i-1. Dla okna o szerokości f i stopniu wielomianu k, możemy obliczyć pochodną stopnia k, ponieważ wielomian stopnia k jest k-krotnie różniczkowalny. Pochodne rzędu k+1 i większe zawsze będą równe zero. Do wygładzania stosowano okno o szerokości sto, stopień wielomiany trzy. Listing zamieszczony jest w załączniku.



RYSUNEK 5.2. Woltamogram dla elektrody modyfikowanej (roztwór kofeiny)

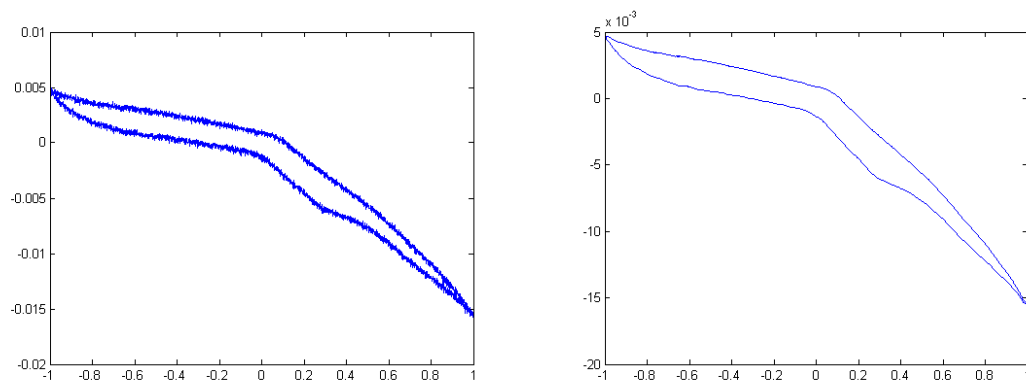


RYSUNEK 5.3. Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w wodzie kranowej

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany drugą wersją potencjostatu.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

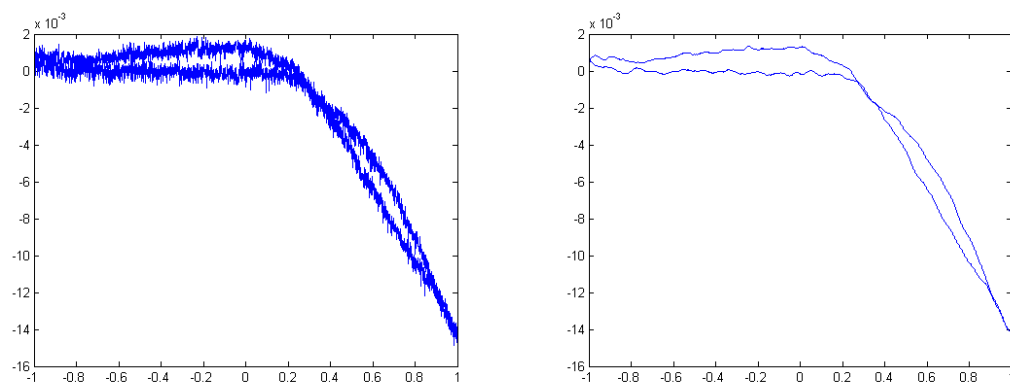


RYSUNEK 5.4. Woltamogram dla elektrody modyfikowanej w wodzie kranowej

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany drugą wersją potencjostatu.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

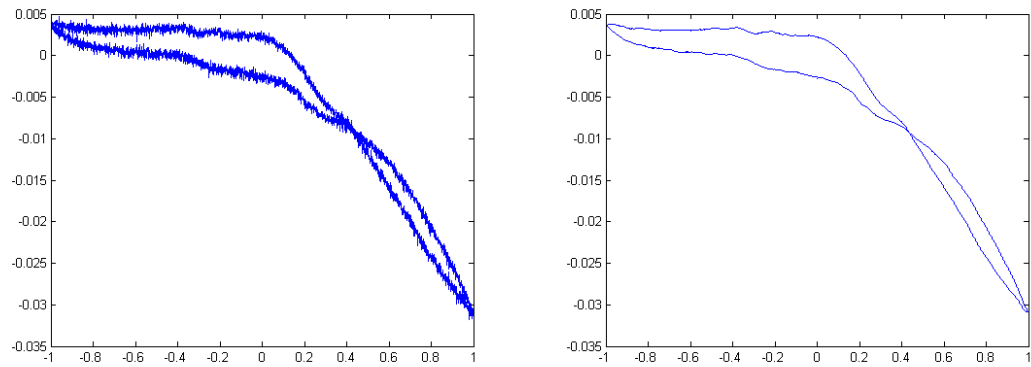


RYSUNEK 5.5. Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w roztworze z kofeiną

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany drugą wersją potencjostatu.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

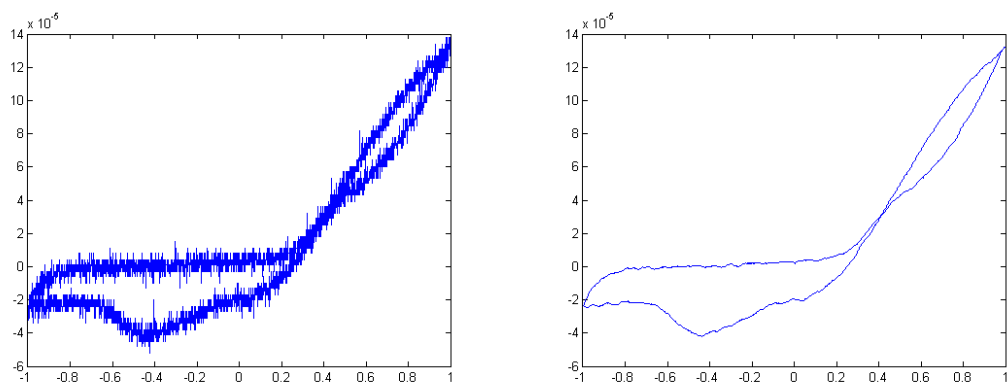


RYSUNEK 5.6. Woltamogram dla elektrody modyfikowanej w roztworze z kofeiną

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany drugą wersją potencjostatu.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

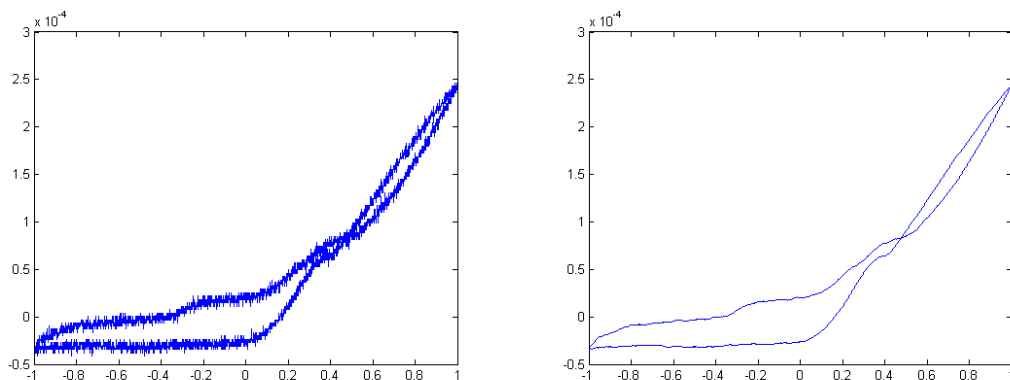


RYSUNEK 5.7. Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w roztworze z kofeiną

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany pierwszą wersją potencjostatu.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

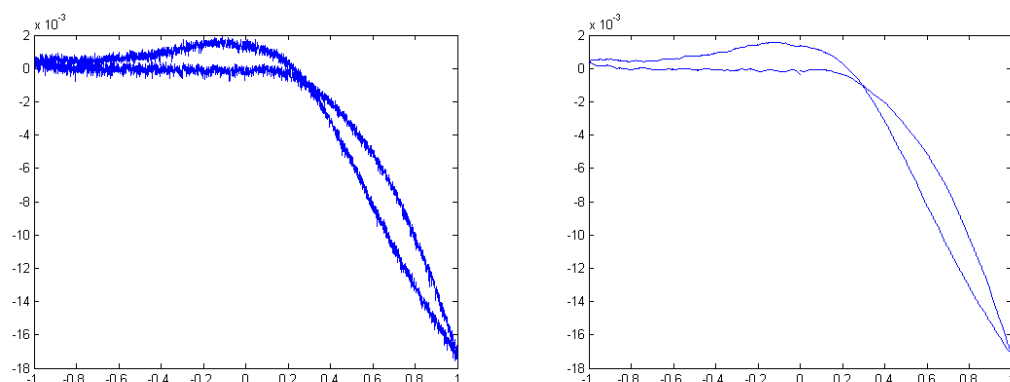


RYSUNEK 5.8. Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w roztworze z kofeiną

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany pierwszą wersją potencjostatu.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

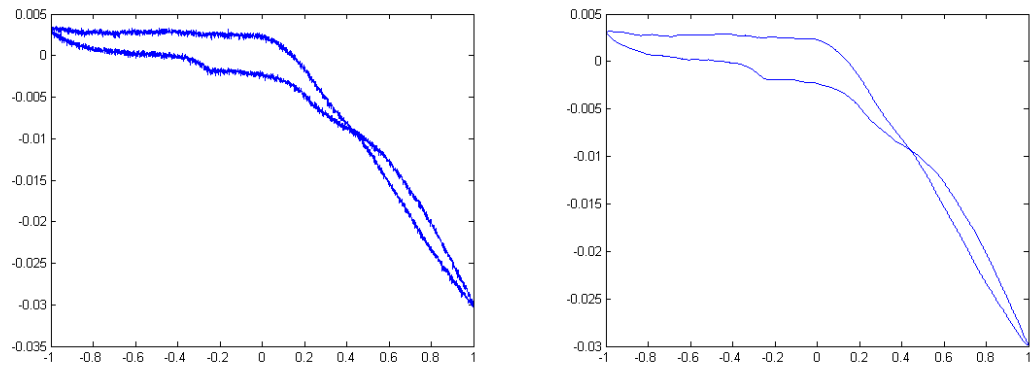


RYSUNEK 5.9. Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w wodzie destylowanej

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany drugą wersją potencjostatu.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

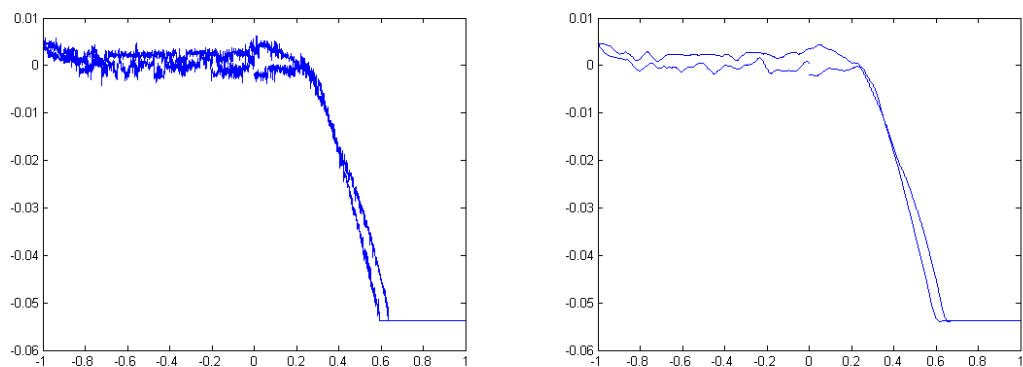


RYSUNEK 5.10. Woltamogram dla elektrody modyfikowanej w wodzie destylowanej

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany drugą wersją potencjostatu.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

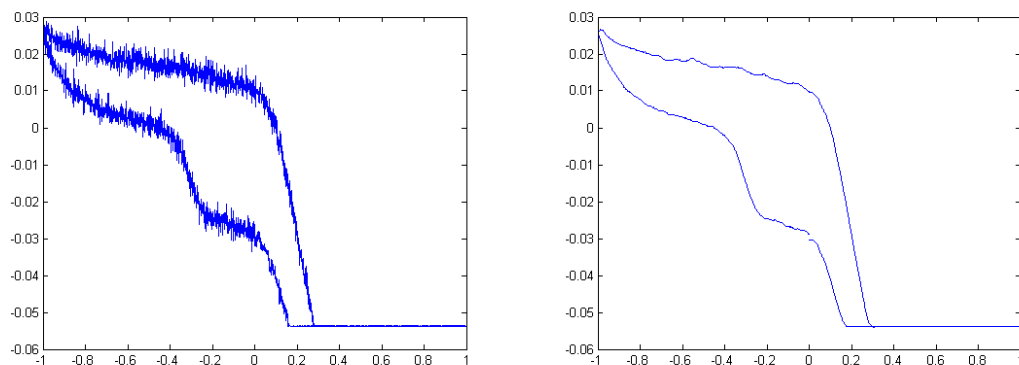


RYSUNEK 5.11. Woltamogram dla elektrody niemodyfikowanej w roztworze z kofeiną

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany drugą wersją potencjostatu, dla wzmocnienia $1k\Omega$.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

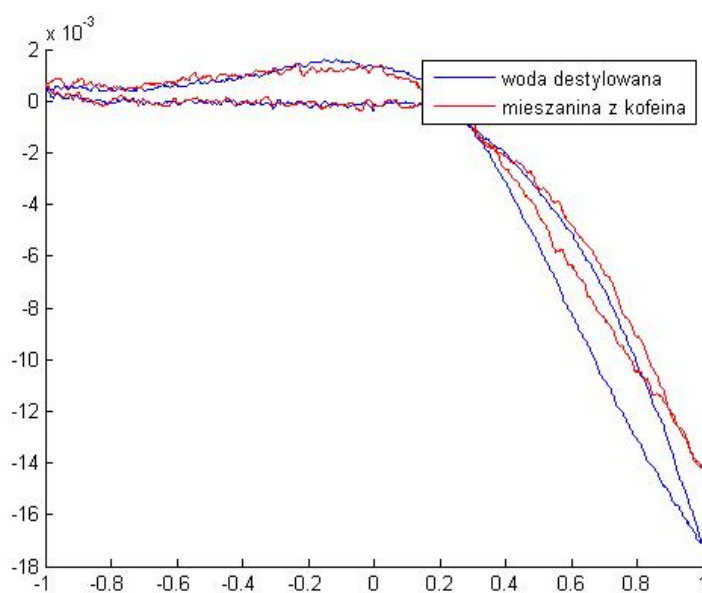


RYSUNEK 5.12. Woltamogram dla elektrody modyfikowanej w roztworze z kofeiną($1\text{k}\Omega$)

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany drugą wersją potencjostatu, dla wzmocnienia $1\text{k}\Omega$.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

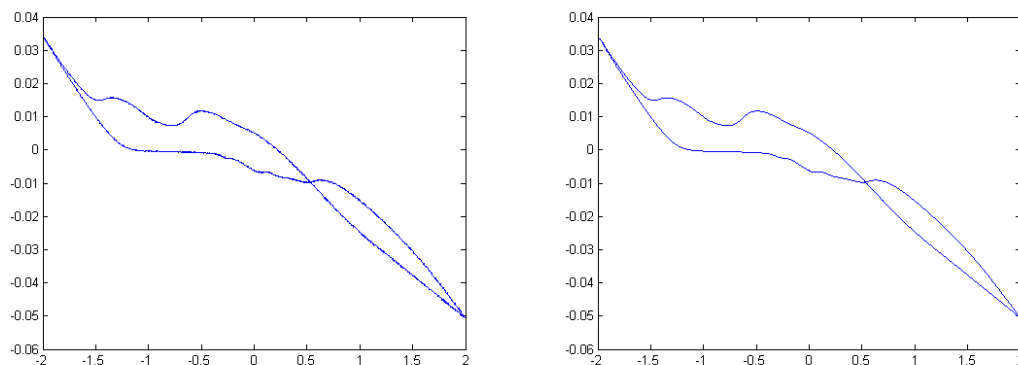


RYSUNEK 5.13. Porównanie woltamogramów

Na rysunku przedstawiona woltamogramy wykonany drugą wersją potencjostatu.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.



RYSUNEK 5.14. Woltamogram dla elektrody nie modyfikowanej w roztworze z kofeiną dla amplitudy 2 V

Na rysunku przedstawiona woltamogram wykonany drugą wersją potencjostatu, dla amplitudy 2 V.

Oś rzędnych - natężenie prądu.

Oś odciętych - napięcie.

Na rysunkach 5.11 i 5.12 przedstawiono woltamogramy dla rezystancji wzmocnienia ustawionej na $1k\Omega$, gdy przy wykreślaniu pozostałych ustawiony był na $10k\Omega$. Widać na nich wyraźnie, że został przekroczony zakres wzmocnienia wzmacniacza operacyjnego. Rezystancja wzmocnienia powinna być dobierana tak, aby była jak najbardziej zbliżona do rezystancji badanej mieszaniny między elektrodą pracującą a pomocniczą.

Średnia, maksymalna i minimalna wartość zostały obliczone na danych powstałych poprzez odjęcie próbek sygnału wygładzonego od oryginalnego. Wszystkie obliczenia zostały wykonane w Matlabie. Celem ich jest porównanie dwóch potencjostatów. Staramy się zobaczyć na którym występują większe szumy. Przeprowadzono badanie roztworu kofeiny ($5m\frac{Mol}{l}$) dwoma potencjostatami. Woltamogramy są odwrócone względem siebie, gdyż w jednym z potencjostatów zastosowano dodatkowo wzmacniacz odwracający.

Elektroda niemodyfikowana w roztworze kofeiny, potencjostat wersja druga:

- $\bar{s}r = -7.0585 \cdot 10^8$,
- $\max = 9.5967 \cdot 10^4$,
- $\min = -7.7859 \cdot 10^4$,
- średnia podzielona przez zakres $= -4.0607 \cdot 10^5$.

Elektroda niemodyfikowana w roztworze kofeiny, potencjostat wersja pierwsza:

- $\bar{s}r = -6.9557 \cdot 10^{11}$,
- $\max = 1.3539 \cdot 10^5$,
- $\min = -1.8699 \cdot 10^5$,

- średnia podzielona przez zakres $= -2.1576 \cdot 10^6$.

Elektroda modyfikowana w roztworze kofeiny, potencjostat wersja druga:

- $\bar{s}r = 5.9128 \cdot 10^8$,
- $\max = 0.00144$,
- $\min = -0.0012$,
- średnia podzielona przez zakres $= 2.2742 \cdot 10^5$.

Elektroda modyfikowana w roztworze kofeiny, potencjostat wersja pierwsza:

- $\bar{s}r = -7.7928 \cdot 10^{10}$,
- $\max = 1.2229 \cdot 10^5$,
- $\min = -1.3314 \cdot 10^5$,
- średnia podzielona przez zakres $= -3.0509 \cdot 10^5$.

Rozdział 6

Wnioski z pracy

6.1. Podsumowanie

Woltamogramy będące przydatne dla chemików otrzymuje się dla napięcia o przebiegu trójkątnym, amplitudzie napięcia 2 V i częstotliwości 20 mHz. Rysunek 5.14 przedstawia woltamogram wykreślony przy takich nastawach. Widać na nim wyraźnie piki. Reszta woltamogramów jest wykreslona dla amplitudy napięcia 1 V, w związku z tym nie uwiadacznią się na nich piki świadczące o występowaniu np: kofeiny w roztworze. Mimo to są przydatne do określenia zaszumienia. Wersja pierwsza potencjostatu cechuje się mniejszym zaszumieniem woltamogramu, dla elektrody nie modyfikowanej. Spodziewane mniejsze szумы na drugiej wersji potencjostatu, wystąpiły tylko na elektrodzie modyfikowanej. Może to być spowodowane użytymi w drugiej wersji potencjostatu zasilaczami transformatorowymi. Można przyjąć, że woltamogramy wykreślane przez oba potencjostaty mają zbliżone zaszumienie. Elektrody pracujące grafitowe spełniają swoje zadanie. Do ich zalet należy łatwy sposób wykonania, natomiast problem stanowi ich niska trwałość. Przypadkowe ukruszenie się grafitu przy otworze kontaktowym ma wpływ na natężenie prądu. Powierzchnia stykająca się z mieszaniną elektrody modyfikowanej i niemodyfikowanej miała różną wartość, stąd różnice w płynących prądach. Ponad to powierzchnia ta ulegała zmianie między pomiarami w skutek oczyszczania jej, poprzez przecieranie. Na elektrodzie z dodatkiem benzoquinonu przebieg obserwowany na oscyloskopie miał wyraźniejszy pik.

6.2. Propozycja dalszego rozwoju

- Przebadanie i zmiana układu zasilającego w celu zmniejszenia szumów,
- udoskonalenie wizualizacji woltamogramu w LabVIEW,
- przeprowadzić większą ilość badań, dla różnych mieszanin.

Rozdział 7

Załączniki

Do pracy została załączona płyta CD z elektroniczną wersją pracy magisterskiej w rozszerzeniu pdf i tex, projekty płytki drukowanej w eaglu, i program do akwizycji danych w programie LabVIEW przystosowany do karty DAQ na USB, m-file z programem do wygładzania danych napisany w programie Matlab, a także arkusz w programie Exela z przeprowadzonymi badaniami.

```
listing;
close all;
clc;
%kk - stopien wielomianu, ff - szerokosc okna
kk=3;
ff=100;
figure;
plot(x2(5000:10000),y10(5000:10000));
hold on;
for k=1:kk
for f=3:2:ff
if (k<f)

$$sygy = sgolayfilt(y10(5000 : 10000),k,f);$$


$$durbin(k,f) = sum((y10(5000 : 10000) - sygy).^2);$$

end
end
end
plot(x2(5000 : 10000),sygy,'r')
legend('oryginalny','wygladzony');
```


Bibliografia

- [1] Z. Łada, C. Różycki. *Analityka*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, wydanie 1, 1980.
- [2] I. Baranowska, redaktor. *Wybrane działy analizy instrumentalnej*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, wydanie 1, 2003.
- [3] Z. Brzózka, W. Wróblewski. *Sensory chemiczne*. Oficyna Wydawcza Politechniki Warszawskiej, wydanie 1, 1999.
- [4] Cadsoft, 2325 Orchard Parkway; San Jose, USA. *Eagle Manual*, 2009.
- [5] M. Cremer. *Z. Biol.*, wolumen 47. 1906.
- [6] A. Cygański. *Podstawy metod elektroanalitycznych*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 1999.
- [7] K. Danzer, E. Than, D. Molch, redaktorzy. *Analityka*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, wydanie 1, 1980.
- [8] Z. Gregorowicz, redaktor. *Wybrane Działy Analizy Instrumentalnej*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, wydanie 4, 1994.
- [9] A. Hulacnicki, S. Głąb, F. Ingman. *Pure Appl. Chem.*, wolumen 63. 1991.
- [10] A. Kisz. *Elektrochemia. II Elektrodyka*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, wydanie 1, 2001.
- [11] W. Kubiak, R. Piech. *Wstęp do Polarografii i Woltamperometrii*, wolumen 16. 2006.
- [12] S. Martin, F. Gebara, T. Strong, R. Brown. *A Low-voltage, chemical sensor interface for systems-on-chip: the fully-differential potentiostat*, wolumen 2. 2009.
- [13] Z. Minczewski, J. Marczenko. *Chemia analityczna - analiza instrumentalna*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, wydanie 1, 1978.
- [14] O. Songina. *Miareczkowanie Amperometryczne*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, wydanie 1, 1972.
- [15] C. Tietze, U. Schenk. *Układy półprzewodnikowe*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, wydanie 1, 1997.
- [16] M. Trojanowicz. *Automatyzacja w analizie chemicznej*. Wydawnictwo Naukowo Techniczne, wydanie 1, 1992.