POLITECHNIKA ŚLĄSKA WYDZIAŁ AUTOMATYKI, ELEKTRONIKI I INFORMATYKI Kierunek: Automatyka i Robotyka Specjalnosc: Systemy Pomiarowe

PRACA DYPLOMOWA

MACIEJ MUCHA

Stanowisko do badań Amperometrycznych

Nr albumu: 136941

promotor: dr inż. Józef Wiora

Gliwice 2009

Spis treści

Spis symboli	3
Spis tablic	7
Spis rysunków	9
Rozdział 1. Wstęp	11
Rozdział 2. Cel i zakres pracy	15
Rozdział 3. Podstawy teoretyczne	17
3.1. Wprowadzenie do amperometrii	17
3.2. Modele matematyczne zachodzących zjawisk	27
3.3. Dobór elektrody	33
3.3.1. Elektroda pracująca – wskaźnikowa	36
3.3.2. Elektroda pomocnicza – przeciwelektroda	38
3.3.3. Elektroda odniesienia – referencyjna	40
3.4. Własności i zastosowanie filtrów aktywnych dolnoprzepustowych	41
3.4.1. Filtr Chebycheva	43
3.4.2. Filtr Bessela	45
Rozdział 4. Projekt stanowiska pomiarowego do amperometrii	47
4.1. Układ potencjostatu	47
4.2. Układ zasilacza	48
4.3. Układ filtru	48
Rozdział 5. Program do przetwarzania danych	53
5.1. Generacja i odczyt sygnału	54
5.2. Generacja raportu	56
Rozdział 6. Sprawdzenie działania potencjostatu	59
Rozdział 7. Wnioski	65

Bibliografia

Załączniki

69

Spis symboli

- \boldsymbol{a} bieguny transmitancji
- A powierzchnia elektrody
- a_t i b_t stałe Tefela, b_t nachylenie "linii Tefela"
- b- zera transmitancji
- B- współczynnik Wanga
- c stężenie substancji
- c^0 stężenie substancji na powierzchni elektrody
- $c_{\rm 1}$ stężenie oznaczanego składnika
- c_2 stężenie dodawanego wzorca
- C_1, C_2 odpowiednio dobrane pojemności
- c_e, c_O, c_R -stężenia odpowiednich reagentów na powierzchni elektrody
- c_i stężenie głównego składnika
- c_{j} stężenie zakłócających składników

 C_{pwe} – odpowiednia pojemność

- c_w stężenie wewnątrz roztworu
- d- stała Boltzmanna
- D współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej
- e- ładunek elektronu
- E napięcie elektrod
- E^0 potencjał normalny elektrody
- E_{an} potencjał na anodzie
- E_{kat} potencjał na katodzie
- E_{roz} napięcie rozkładu
- ${\cal F}$ stała Faradaya
- f_g częstotliwość graniczna
- ${\cal G}$ stała gazowa
- h_1 wysokość fali polarograficznej przed dodaniem wzorca
- h_2 wysokość fali polarograficznej po dodaniu wzorca

 ${\cal I}$ - natężenie prądu

- ${\cal I}_a$ natężenie prądu anodowego
- ${\cal I}_b$ zarejestrowany prąd dla obojętnego rozwiązania
- ${\cal I}_d$ natężenie prądu dyfuzyjnego
- ${\cal I}_i$ wartości prądu zarejestrowanego w rozwiązaniu zawierającym tylko główny składnik
- ${\cal I}_j$ wartości prądu zarejestrowanego dla zakłóceń
- ${\cal I}_k$ natężenie prądu katodowego
- ${\cal I}_m$ wartości prądu zarejestrowanego w rozwiązaniu mieszanym
- ${\cal I}_t$ całkowita odpowiedź prądowa
- j- gęstość prądu
- k- stała zależna od warunków dyfuzji
- $k_a,\,k_c$ heterogeniczne stałe szybkości reakcji przeniesienia ładunku
- $K^{amp}_{i,j}$ amperometryczny współczynnik selektywności
- $\boldsymbol{k}(\boldsymbol{s})$ transmitancja
- k_{u0} wzmocnienie
- L_{zew} odpowiednia indukcyjność
- m masa
- M- masa molowa
- \boldsymbol{n} liczba elementów biorących udział w reakcji
- ${\cal N}$ liczba zakłócających składników
- $\boldsymbol{n_i}$ liczba wymienionych elektronów na mol oznaczanego składnika
- ${\cal N}_A$ stała Avogadra
- ${\cal Q}$ ładunek elektryczny
- R opór
- R_1, R_2, R_3 odpowiednio dobrane opory
- R_{el}, R_p odpowiednie opory
- R_o opór elektrolitu
- \boldsymbol{s} zmienna zespolona
- S szybkość wypływu rtęci z elektrody kroplowej (mg/s)
- t czas
- ${\cal T}$ temperatura absolutna roztworu
- t_k czas trwania kropli
- \boldsymbol{U} napięcie

- U_{we} napięcie wejściowe
- U_{wy} napięcie wyjściowe
- \boldsymbol{v} szybkość reakcji
- V_1 objętość próbki oznaczanej
- $V_{\rm 2}$ objętość wprowadzanego wzorca
- α współczynnik wymiany ładunku
- δ grubość warstwy dyfuzyjnej
- ω nadnapięcie

Spis tablic

3.1	Przykłady miareczkowania z dwiema elektrodami polaryzowanymi $[19]$.	23
3.2	Zestawienie zakresów wartości potencjałów elektrod pracujących, wykorzystywa	nych
	w przepływowych pomiarach amperometrycznych $[21]$.	37
3.3	Skład i potencjał przykładowych elektrod pomocniczych $[17]$	40

Spis rysunków

1.1	Klasyfikacja elektrochemicznych zasad pomiaru analitycznego [5].				
3.1	Krzywa I-U i krzywa wzorcowa przy pomiarach amperometrycznych [5].				
3.2	Krzywa polarograficzna prezentująca zależność natężenia prądu od potencjału				
	[19] .	18			
3.3	Zależność wartości natężenia prądu elektrolizy od przyłożonego potencjału $[{\bf 10}].$	19			
3.4	Schemat trójelektrodowego naczynka elektrochemicznego stosowanego				
	w polarografii [10].	20			
3.5	Ideowy schemat amperometrycznej elektrody tlenowej Clarka $[{\bf 3}].$	25			
3.6	Schemat elektrody tlenowej Clarka [3].	26			
3.7	Schematyczne przedstawienie elektrody [5].	34			
3.8	Obwód zastępczy elektrody polaryzowalnej [10].	36			
3.9	Schemat elektrody pracującej.	39			
3.10	Obwód zastępczy elektrody niepolaryzowalnej [10].	39			
3.11	Schemat elektrody platynowej.	41			
3.12	Schemat elektrody chlorosrebrowej $[2]$.	42			
3.13	Filtr aktywny dolnoprzepustowy drugiego rzędu z wielokrotnym ujemnym				
	sprzężeniem zwrotnym [20].	44			
3.14	Filtr aktywny dolnoprzepustowy pierwszego rzędu z pojedynczym ujemnym				
	sprzężeniem zwrotnym.	46			
4.1	Schemat potencjostatu Hicklinga [7].	47			
4.2	Schemat zaprojektowanego potencjostatu.	48			
4.3	Schemat montażowy potencjostatu ze wzmacniaczem LM2902.	49			
4.4	Schemat układu zasilającego.	50			
4.5	Schemat układu sygnalizacji.	50			
4.6	Schemat filtru Chebycheva zbudowany na wzmacniaczu operacyjnym LM2902.	50			

4.7	Przebiegi charakterystyk filtru Chebycheva.	51
4.8	Schemat filtru Bessela zbudowany na wzmacniaczu operacyjnym UA741CN.	51
4.9	Przebiegi charakterystyk filtru Bessela.	52
5.1	Widok panelu czołowego.	53
5.2	Diagram blokowy programu.	54
5.3	Część diagramu blokowego odpowiedzialna za generację i odczyt sygnału.	55
5.4	Część diagramu blokowego odpowiedzialna za generację raportu.	56
6.1	Elektroda pracująca niezmodyfikowana, z nastawioną częstotliwości ą $10~\mathrm{mHz}.$	60
6.2	Elektroda pracująca niezmodyfikowana, z nastawioną częstotliwości ą $20~\mathrm{mHz}.$	60
6.3	Elektroda pracująca niezmodyfikowana, z nastawioną częstotliwości ą $10~\mathrm{mHz}.$	61
6.4	Elektroda pracująca niezmodyfikowana, z nastawioną częstotliwością 20 mHz.	61
6.5	Elektroda pracująca zmodyfikowana, z nastawioną częstotliwością 10 mHz.	62
6.6	Elektroda pracująca zmodyfikowana, z nastawioną częstotliwości ą $20~\mathrm{mHz}.$	62
6.7	Elektroda pracująca zmodyfikowana, z nastawioną częstotliwości ą $10~\mathrm{mHz}.$	63
6.8	Elektroda pracująca zmodyfikowana, z nastawioną częstotliwości ą $20~\mathrm{mHz}.$	63

Rozdział 1

Wstęp

Największą i zaliczająca się do najstarszych grup sensorów chemicznych jest grupa sensorów elektrochemicznych.

Ze względu na rodzaj mierzonego sygnału grupę tę można podzielić na trzy kategorie:

- amperometryczne pomiar natężenia;
- potencjometryczne pomiar napięcia;
- konduktometryczne pomiar przewodnictwa.

Elektrochemiczne zasady pomiaru polegają na badaniu zachodzących reakcji na elektrodach oraz procesów, które zachodzą między elektrodami. Podział elektrochemicznych zasad pomiaru przedstawiony został na Rysunku 1.1



RYSUNEK 1.1. Klasyfikacja elektrochemicznych zasad pomiaru analitycznego [5].

W trakcie trwania procesów elektrochemicznych na elektrodach zachodzą zmiany chemiczne. Elektrolit przenosi powstały ładunek. Przenoszenie ładunków oraz reakcje na elektrodach mogą być poddane chemicznemu modulowaniu. Wewnątrz układu pomiarowego oraz w części przetwornikowej sensora przenoszenie ładunków odbywa się za pomocą elektronów. Bezpośrednio w próbce ładunki mogą zostać przeniesione jonowo, elektronowo oraz w sposób mieszany. Do procesów cząstkowych, które zebrane razem opisują proces elektrochemiczny zaliczyć możemy:

- reakcję przejścia przenoszenie ładunków na granicy faz. Z fazy pierwszej (przewodnika elektronów) do fazy drugiej (roztworu elektrolitu);
- bezpośrednie procesy transportowe w elektrolicie. W poczet tych procesów zaliczamy przesunięcie depolaryzatorów (substancji, których redukcja bądź utlenianie ma wpływ na zapobieganie niepożądanym reakcjom. Zadaniem tej substancji jest utrzymywanie mniej redukującego potencjału na katodzie lub mniej utleniającego potencjału w przypadku anody) w stronę elektrody, transport nieaktywnych jonów oraz dipoli, przenoszenie produktów reakcji w kierunku przeciwnym do granicy faz;
- przeskok wraz z orientacją ładunków;
- adsorpcje (proces powodujący lokalne zmiany stężeniowe, przebiegający na granicy faz. Polega na związaniu się atomów, jonów bądź cząsteczek) [3,5].

Amperometria jest jedną z metod elektroanalitycznych, których celem jest zbadanie składu chemicznego roztworu. Pojęciem tym określamy metody opierające się na pomiarze natężenia przepływającego prądu I przez elektrodę nazywaną wskaźnikową, w zależności od stężenia elektrodoaktywnej substancji. Potencjał elektrody wskaźnikowej jest stały w czasie. W amperometrycznych metodach pomiaru mamy do czynienia z pomiarem natężenia dyfuzyjnego prądu granicznego, jako funkcji stężenia substancji elektrodowo czynnej [12,19]:

$$I = f(c) \tag{1}$$

gdzie: I – natężenie prądu, c – stężenie substancji [15].

Wartość natężenia prądu granicznego jako całości, jest sumą poszczególnych natężeń elementarnych prądów. W ich skład zaliczamy następujące prądy występujące w reakcjach elektrochemicznych [15]:

- dyfuzyjny prąd, którym zajmujemy się w trakcie przeprowadzania badań amperometrycznych. Na wartość wielkości natężenia tego prądu mają wpływ następujące czynniki:
 - (1) współczynnik dyfuzji oraz szybkość dyfuzji;

- (2) lepkość roztworu;
- (3) wielkość elektrody (powierzchnia);
- (4) rodzaj rozpuszczalnika;
- (5) temperatura badanego roztworu. Jej wzrost powoduje zwiększanie wartości wielkości natężenia, które wzrasta o około 1,5% na 1°C. Wpływ temperatury jest przyczyną umiejscowienia naczynia elektrochemicznego w termostacie, bądź wprowadzenia założenia, że pomiary są wykonywane przy stałej w czasie temperaturze;
- (6) stężenie elektrodoaktywnej substancji podlegającej utlenianiu bądź redukcji;
- migracyjny powstawały na skutek migracji anionów w stronę anody, a w stronę katody – przesunięcia kationów. Istnieje możliwość zmniejszenia tego prądu, praktycznie do wartości zerowej, poprzez dodanie do roztworu elektrolitu podstawowego;
- pojemnościowy powstały na skutek przyłożenia potencjału do elektrody. Jego wartość rośnie wraz z wartością przyłożonego potencjału;
- szczątkowy jest generowany poprzez redukcję zanieczyszczeń znajdujących się w próbce.

Rozdział 2

Cel i zakres pracy

Celem pracy dyplomowej jest przygotowanie stanowiska do badania próbek organicznych oraz nieorganicznych metodą amperometryczną. To stanowisko, wraz z już istniejącymi, pozwoli na kompleksowe badanie próbek trzema metodami:

- potencjometryczną,
- amperometryczną,
- konduktometryczną,

dzięki czemu możliwe będzie porównanie wyników składu tej samej próbki otrzymanych różnymi metodami badawczymi.

Zakres pracy obejmuje:

- przedstawienie zagadnień teoretycznych związanych z pomiarami amperometrycznymi;
- (2) przygotowanie elektrod;
- (3) zaprojektowanie i zbudowanie potencjostatu;
- (4) napisanie oprogramowania umożliwiającego nadzorowanie procesu, pobieranie i przetwarzanie danych oraz generowanie raportów;
- (5) przeprowadzenie wstępnych badań.

Rozdział 3

Podstawy teoretyczne

3.1. Wprowadzenie do amperometrii

Jedną z metod elektroanalitycznych jest metoda amperometryczna. Metoda ta bazuje na pomiarach, przy stałym w czasie potencjale granicznego prądu dyfuzyjnego, w zależności od stężenia badanej elektrodoaktywnej substancji:

$$c = k \cdot I_d \tag{2}$$

gdzie: I_d – natężenie prądu dyfuzyjnego, c – stężenie substancji, k – stała zależna od warunków dyfuzji.

Przedstawioną graficznie wyznaczoną zależność przyjęto nazywać krzywą polarograficzną lub woltamperometryczną. Krzywa ta jest prezentowana na odpowiednich woltamogramach. Funkcja (2), nazywana uproszczonym równaniem Ilkoviča, jest opracowywana graficznie, co przedstawia Rysunek 3.1.



RYSUNEK 3.1. Krzywa I-U i krzywa wzorcowa przy pomiarach amperometrycznych [5].



Krzywa polarograficzna przedstawiona jest na Rysunku 3.2. Odcinek AB widoczny na

RYSUNEK 3.2. Krzywa polarograficzna prezentująca zależność natężenia prądu od potencjału [19].

Rysunku 3.2 przedstawia odwzorowanie prądu szczątkowego. Od punktu B obserwuje się szybki wzrost wartości natężenia prądu. Ma się do czynienia z powstawaniem prądu dyfuzyjnego powodowanego rozpoczęciem na większą skalę procesu reakcji redukcji. Zachodzi dyfuzja jonów przemieszczanych w stronę elektrody pracującej. W odcinku CD ma się do czynienia z dyfuzyjnym prądem granicznym. Zwiększenie przykładanego napięcia nie powoduje dalszego wzrostu wartości natężenia prądu. Wpływ przyłożonego potencjału na wartość natężenia prądu elektrolizy przedstawiono na Rysunku 3.3. W I fazie można uznać, iż nie występuje przepływ prądu. Brak prze-



RYSUNEK 3.3. Zależność wartości natężenia prądu elektrolizy od przyłożonego potencjału [10].

pływu spowodowany jest zbyt małym napięciem, które nie jest większe niż wymagana siła elektromotoryczna – SEM. Na minimalny przyrost wartości natężenia prądu ma wpływ proces ładowania warstwy podwójnej elektrochemicznej. Natomiast w II fazie ma się do czynienia z dużym przyrostem wartości natężenia prądu. Wzrost ten powodowany jest intensywnymi procesami zachodzącymi w trakcie reakcji elektrolizy. Uznaje się, iż przyrost zachodzący w II fazie nie ma przebiegu liniowego. W III fazie ma się do czynienia z opóźnieniami zachodzącymi w procesie transportu. Opóźnienia są powodowane większą szybkością zachodzenia reakcji elektrodowych niż szybkość dyfuzji i migracji. Ostatecznie w IV fazie obserwuje się prąd graniczny. Zwiększanie przykładanego napięcia nie ma



RYSUNEK 3.4. Schemat trójelektrodowego naczynka elektrochemicznego stosowanego w polarografii [10].

gdzie: Hg– rtęć, Pt– platyna, N₂ – azot, 1 – mieszalnik magnetyczny, 2 – diafragma porowata, 3 – kapilara Ługgina, WE – elektroda pracująca nazywana wskaźnikową, CE – elektroda pomocnicza nazywana przeciwelektrodą, RO – elektroda odniesienia nazywana elektrodą referencyjną

wpływu na zwiększanie wartości natężenia prądu. Wyniki z badań fazy IV zostają użyte w analizach polarograficznych.

Przykład przyrządu, nazywanego naczyniem elektrochemicznym, które znajduje zastosowanie w polarografii (jednej z metod zaliczających się do amperometrii) przedstawia Rysunek 3.4. W układzie naczynka użyto trzech różnych elektrod:

- (1) pracującej (wskaźnikowej, badanej) WE,
- (2) pomocniczej (przeciwelektrody) CE,
- (3) referencyjnej (odniesienia) RE.

Są one potrzebne do prawidłowego działania naczynka i przeprowadzenia badań elektrochemicznych. Do wykonania odpowiednich badań poprzez elektrodę pracującą należy przepuścić prąd. Do wykonania tej czynności niezbędne jest posiadanie drugiej elektrody – elektrody pomocniczej. Użycie trzeciej elektrody, referencyjnej, umożliwia przyłożenie odpowiedniego potencjału do elektrody pracującej. Od elektrody referencyjnej wymagane jest, aby posiadała stałe właściwości, a mianowicie stały potencjał w całym okresie przeprowadzanych badań. By nie wywoływać spadku napięcia na elektrodzie referencyjnej wynikającego z przepływu prądu stosuje się elektrodę pomocniczą. Elektroda pomocnicza odpowiada za dostarczenie do elektrody pracującej prądu z pominięciem elektrody referencyjnej. Dzięki temu poprzez elektrodę odniesienia nie przepływa prad, który mógłby wywołać na niej zmianę potencjału. Dodatkowo w naczynku umieszczony został termostat gwarantujący stałość temperatury w całym okresie przeprowadzanych badań. Utrzymanie niezmiennej temperatury jest ważnym czynnikiem wykonywanych pomiarów, ponieważ skoki temperatury znacząco wpływają na zmiany wartości natężenia prądu poprzez zmianę współczynnika dyfuzji. Zmiany takie uniemożliwiłyby otrzymanie powtarzalności wyników pomiaru oraz byłyby czynnikiem generującym błędy. Wprowadzenie przepływu azotu zapewnia stałą atmosferę gazów obojętnych. Wprowadzenie do naczynka kapilary Ługgina zapewnia położenie elektrody pracującej w jak najbliższym sąsiedztwie elektrody referencyjnej. Dzięki takiemu zabiegowi osiąga się zmniejszenie wpływu spadku napięcia na elektrolicie. Gdyby nie niwelowanie tego spadku napięcia, można by mieć do czynienia ze znacznie większym błędem wprowadzanym do pomiaru [10].

Naczynka elektrochemiczne używane do pomiarów amperometrycznych dzieli się na następujące grupy [21]:

- wykorzystujące elektrodę tubularną wadą są problemy z oczyszczaniem oraz odnawianiem warstwy zewnętrznej elektrody pracującej;
- cienkowarstwowe obecnie uznawane za najpopularniejsze czujniki przepływowe do pomiarów amperometrycznych. Zaletami takiego naczynka jest dobry i szybki dostęp do elektrody pracującej umożliwiający jej dokładne i skuteczne oczyszczanie;
- z elektrolitem doprowadzanym prostopadle lub równolegle do cienkiej drutowej elektrody pracującej. Naczynka wywodzące się z tej grupy nie znalazły wielu zwolenników i są rzadko stosowane w amperometrii;
- z elektrolitem doprowadzanym do płaskiej elektrody pracującej pod kątem prostym. Naczynka te cieszą się większym uznaniem niż detektory z drutową elektrodą pracującą. Znaczący wpływ miała na to możliwość obniżenia punktu wykrywalności.

Pomiary amperometryczne dzielimy na:

- statyczne;
- przepływowe;
- wstrzykowe;

Najpopularniejszym rozwiązaniem w pomiarach przepływowych są pomiary metodą impulsową. Umożliwia ona większą powtarzalność wyników pomiaru i odwrócenie procesu elektrodowego. Niweluje negatywny wpływ prędkości przepływającej substancji na wartość wielkości natężenia prądu. Stosując metodę impulsową należy pamiętać o wpływie pojemnościowego prądu na fałszowanie wyników pomiaru [**21**].

Metody amperometryczne można podzielić uwzględniając liczbę elektrod [4]:

- z jedną elektrodą wskaźnikową;
- z dwiema elektrodami wskaźnikowymi przykłady badanych substancji wraz z użytymi elektrodami wskaźnikowymi umieszczono w Tablicy 3.1;
- różnicowa.

Do pierwszej połowy lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku metoda amperometryczna była głównie stosowana przy wyznaczaniu punktu końcowego w metodach oznaczeń miareczkowych (miareczkowanie amperometryczne). Punkt końcowy wyznaczany jest przy użyciu zależności krzywych natężenia przepływającego między elektrodami prądu a objętości miareczkowanego roztworu. Przepływ prądu w elektrolicie odbywa się przy stałym w czasie napięciu. Istniał przy tym podział na dwie grupy, a mianowicie na:

- Miareczkowanie amperometryczne z użyciem jednej polaryzowalnej elektrody. Przeważnie sposób ten używany jest do badania składników posiadających zakres niewielkich stężeń, gdzie występuje liniowa zależność otrzymanego natężenia prądu dyfuzyjnego od stężenia utleniającej się bądź ulegającej redukcji substancji. Do zalet miareczkowania z jedną elektrodą polaryzowaną można zaliczyć:
 - (1) szybkość pomiaru,
 - (2) zastosowanie do badań niewielkich stężeń,
 - (3) dość duża dokładność przeprowadzanych oznaczeń.

Metoda ta posiada jednak także wady. Główną wadą jest przymus usuwania tlenu z oznaczanej substancji. Proces ten może być czasochłonny.

• Miareczkowanie amperometryczne z użyciem dwóch polaryzowalnych elektrod.

Gdy używano kroplowej elektrody rtęciowej metoda miareczkowania zaliczała się do miareczkowania polarometrycznego. Obecnie odchodzi się od stosowania kroplowych bądź

Jon	Odczynnik	Elektrody	Przyłożone	Reakcje Elektrodowe powodujące powsta-	
miarecz-	miarecz-		napięcie	nie prądu wskaźnikowego na katodzie lub	
kowany	kujący		[V]	anodzie	
				przed osiągnięciem	po osiągnięciu PK
				punktu końcowego –	
				РК	
Ce^{4+}	Fe^{2+}	Pt	0,2	$\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+}$	$\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}$
Cu^{2+}	EDTA	Cu	0,02	$\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}$	_
Hg^{2+}	I-	Hg	0,03	_	I^3/I^-
Se^{4+}	$K_3[Fe(CN)_6]$	Pt	0,2	_	$\mathrm{Fe}(\mathrm{CN})_6^{3-}/$
					$/\mathrm{Fe}(\mathrm{CN})_6^{4-}$
Ti ³⁺	Ce^{4+}	Pt	0,1	$\mathrm{Ti}^{4+}/\mathrm{Ti}^{3+}$	$\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+}$
Fe^{2+}	Ce^{4+}	Pt	0,1	$\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}$	$\mathrm{Ce}^{4+}/\mathrm{Ce}^{3+}$
H ₂ O	odczynnik	Pt	0,03	_	I_2/I^-
	Fischera				
$S_2O_3^{2-}$	I ₂	Pt	0,03	_	I_2/I^-
$\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_7^{2-}$	Fe^{2+}	Pt	0,1		$\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}$
Sb^{3+}	KBrO ₃	Pt	0,05		$\mathrm{Br}_2/\mathrm{Br}^-$

TABLICA 3.1. Przykłady miareczkowania z dwiema elektrodami polaryzowanymi [19].

wirowych elektrod rtęciowych. Przy użyciu zestawu dwuelektrodowego z elektrodami polaryzowalnymi ma się do czynienia z rodzajem miareczkowania biamperometrycznego – tak zwane miareczkowanie do punktu martwego [**5**].

Obecnie amperometria znajduje dużo szersze zastosowanie. Jest używana m.in. w następujących metodach chemicznych [21]:

- 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;

- ocena ilości hydrazyny w wodach kotłowych z użyciem elektrody platynowej;
- analiza związków organicznych (benzochinon, fenol) wymaga zastosowania niesymetrycznego sygnału prostokątnego;
- oznaczanie dopaminy, kwasu askorbinowego przy zastosowaniu porowatej elektrody węglowe;
- oznaczanie aminokwasów przy użyciu odpowiednio przygotowanej elektrody miedziowej zachowującej się jak elektroda z metalu szlachetnego pod względem elektrochemicznym;
- oznaczenie trucizn np. cyjanków (sole kwasu cyjanowodorowego) przy pomocy elektrody srebrowej;
- oznaczanie dwutlenku siarki;
- oznaczanie kadmu, miedzi oraz cynku stosując błonkową elektrodę na bazie amalgamatu miedzi;
- oznaczenie siarczków przy zastosowaniu elektrody rtęciowej błonkowej;
- oznaczanie monochloraminów, wolnego chloru, pochlorynów z zastosowaniem elektrody złotej;
- oznaczenie podchlorynu sodu, nadjodanu potasu oraz nadtlenku wodoru przy użyciu chropowatej elektrody srebrnej;
- miareczkowe oznaczanie wody metodą Fischera;
- miareczkowanie alkalimetryczne z zastosowaniem układu utleniająco-redukującego;
- oznaczanie azotanów stosując elektrodę z węgla szklistego;
- oznaczanie mleczanów z zastosowaniem elektrody glukozowej;
- oznaczanie skrobi;
- oznaczanie azoytonów, molibdenu z zastosowaniem platynowej elektrody pokrytej błonką poli(4-winylopirydyny);
- oznaczanie octanów, fosforanów, węglanów wymagające modyfikacji elektrody platynowej poprzez naniesienie przewodzącego polipirolu;
- oznaczanie wilgotności cieczy i gazów z wykorzystaniem warstw P₂O₅;

Bardzo ważnym zastosowaniem pomiarów amperometrycznych z użyciem sensorów amperometrycznych, w skład których zaliczamy tlenową elektrodę Clarka, jest określanie stężenia glukozy. Proces ten wykorzystywany jest w biotechnologi, medycynie oraz przemyśle spożywczym. W procesie tym zastosowane są amperometryczne sensory uczulane enzymatycznie. W ich skład wchodzi elektroda tlenowa pokryta specjalnym enzymem -



RYSUNEK 3.5. Ideowy schemat amperometrycznej elektrody tlenowej Clarka [3].

gdzie: 1 - platyna, 2 - Ag/AgCl, 3 - elektrolit, 4 - membrana

 β oksydazą glukozową. Ulega ona reakcji utleniania glukozy:

$$C_6H_{12}O_6 + O_2 + H_2O = C_6H_{12}O_7 + H_2O_2$$
(3)

Zaletą tych elektrod jest duża selektywność. Ideowy schemat amperometrycznej elektrody tlenowej widnieje na Rysunku 3.5. Reakcje przebiegające na katodzie oraz anodzie przedstawiają odpowiednio równania chemiczne:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$$
 (4)

$$4Ag + 4Cl^{-} = 4AgCl + 4e^{-}$$
⁽⁵⁾

Schemat tlenowej elektrody Clarka przedstawia Rysunek 3.6.



RYSUNEK 3.6. Schemat elektrody tlenowej Clarka [3].

Stężenie glukozy można wyznaczyć używając elektrody jodkowej. Mamy wtedy do czynienia z przebiegiem reakcji:

$$H_2O_2 + 2J^- + 2H^+ = J_2 + H_2O$$
 (6)

Sposoby szacowania stężenia badanej substancji na podstawie otrzymanych wyników pomiaru prądu dyfuzyjnego są następujące [2]:

 Krzywa wzorcowa – jest metodą opartą na analizie wartości natężenia dyfuzyjnego prądu dla kilku badanych próbek o znanej ilości oznaczanego składnika. Ilość składnika w próbkach musi być różna. Na podstawie przebiegu wykresu przedstawiającego zależności natężenia prądu dyfuzyjnego od stężenia badanej substancji można, dzięki pomiarowi wartości natężenia prądu dyfuzyjnego badanej próbki, stwierdzić zawartość badanego składnika w oznaczanej próbce. Należy zadbać o to, aby analizowane roztwory posiadały tą samą temperaturę, której wartość nie powinna ulegać zmianie w trakcie trwania badań. Badane stężenie składnika wyznacza się ze wzoru (16).

- Pomiar bezwzględny jest metodą opartą na wykorzystaniu wzoru Ilkoviča (18). Wartość 607 $\cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}}$ jest przyjmowana jako znana wielkość stała dla określonej badanej substancji, przy odpowiednio określonej stałej temperaturze pod warunkiem przeprowadzania badań w elektrolicie podstawowym.
- Metoda wzorca wewnętrznego polega na pomiarze względnej wartości natężenia dyfuzyjnego prądu otrzymanego dla przygotowanych roztworów o identycznym stężeniu, ale składających się z odmiennych składników. Otrzymane natężenia, pod warunkiem spełnienia pewnych zależności (np. utrzymywanie tej samej temperatury), są niezależne od wielkości kapilar zastosowanych w badaniu. Jeden z badanych roztworów przyjmujemy za wzorcowy i wykorzystujemy do kalibrowania kapilary używanej następnie do oznaczania pozostałych substancji.
- Dodanie wzorca jest metodą opartą na analizie wartości natężenia dyfuzyjnego prądu dla badanej próbki oraz powtórnym pomiarze natężenia prądu dyfuzyjnego dla badanej próbki po dodaniu znanej ilości składnika oznaczanego. Metoda ta jest stosowana głównie przy wykonywaniu pojedynczego badania, gdy ma się do czynienia z bardzo małą ilością substancji.

3.2. Modele matematyczne zachodzących zjawisk

Równanie Nernsta [2, 15]:

$$E = E^{0} + \frac{G \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[utl]}{[red]}$$
(7)

gdzie: E – napięcie elektrod, E^0 – potencjał normalny elektrody, G – stała gazowa, T – temperatura bezwzględna roztworu, n – liczba elementów biorących udział w reakcji, F – stała Faradaya. Nawiasy kwadratowe oznaczają stężenia molowe.

opisuje wielkości powstałego potencjału w zjawiskach, które zachodzą na granicach faz. Równanie to umożliwia przedstawienie potencjału dowolnie wybranej elektrody, jednakże nie można zmierzyć oraz wyznaczyć w sposób teoretyczny bezwzględnej wartości wynikającej z równania Nernsta. Wartość wielkości potencjału badanej elektrody można wyrazić liczbowo jedynie w odniesieniu do wartości wielkości potencjału drugiej elektrody używanej jako elektroda porównawcza, umożliwiająca wyznaczenie siły elektromotorycznej ogniwa.

Przyłożone do elektrod napięcie wynosi [15]:

$$E = E_{an} - E_{kat} + I \cdot R_o \tag{8}$$

gdzie: E – napięcie elektrod, E_{an} – potencjał na anodzie, E_{kat} – potencjał na katodzie, I – natężenie prądu, R_o – opór elektrolitu;

 E_{kat} jest to potencjał reakcji redukcji zachodzący na katodzie. Może on zostać wyznaczony przy wykorzystaniu równania Nernsta. Przy wykorzystaniu wcześniej wspomnianego równania Nernsta można określić także E_{an} , który jest potencjałem utleniania wody na anodzie.

Mianem wyrażenia $I \cdot R_o$ ze wzoru (8) definiuje się niezbędne napięcie potrzebna do umożliwienia przepływu prądu o natężeniu I w elektrolicie, którego opór wynosi R. Wynika ono bezpośrednio z prawa Ohma [8,15]:

$$U = I \cdot R \tag{9}$$

gdzie: U – napięcie, I – natężenie prądu, R – opór.

Napięcie, powyżej którego zaczynają zachodzić reakcje utleniania i redukcji, musi spełniać poniższą zależność:

$$E_{roz} > E \tag{10}$$

gdzie: E_{roz} – napięcie rozkładu, E – napięcie elektrod;

Napięcie to można opisać następującym wzorem:

$$E_{roz} = E + \omega = E_{an} - E_{kat} + I \cdot R_o + \omega \tag{11}$$

gdzie: E_{roz} – napięcie rozkładu, E – napięcie elektrod, E_{an} – potencjał na anodzie, E_{kat} – potencjał na katodzie, I – natężenie prądu, R_o – opór elektrolitu; ω – nadnapięcie;

Nadnapięcie ω , inaczej nazywane nadpotencjałem (pojęcie wprowadzone w roku 1899 przez Caspariego), jest to różnica pomiędzy rzeczywistym potencjałem a potencjałem równowagowym. Inaczej mówiąc jest to pewne napięcie, o wartość którego należy zwiększyć

napięcie teoretycznie, aby zaczęły zachodzić reakcje redukcji oraz utleniania. Nadnapięcie jest miarą polaryzacji elektrody. Całkowite nadnapięcie jest to suma nadnapięcie na katodzie oraz na anodzie. Miara wielkości nadnapięcie zależy od kilku czynników, do których zaliczamy [2,11,15]¹:

- szybkość dyfuzji jonów;
- gęstość prądu, czyli stosunku natężenia prądu do powierzchni elektrody (zwiększenie gęstości prądu powoduje zwiększenie się nadnapięcia);
- temperatura (zwiększenie jej powoduje spadek nadnapięcia);
- przejście atomów w postać wydzielanej substancji;
- materiał z jakiego wykonane są elektrody;
- wielkość elektrody;
- rodzaj elektrolitu;
- obecność dodatkowej substancji obojętnej;
- stan powierzchni elektrod.

Istnienie nadnapięcia prowadzi do podziału elektrod na dwie grupy:

- elektrody polaryzowalne to takie elektrody, gdzie zachodzi wyżej wymienione napięcie;
- elektrody niepolaryzowalne to takie elektrody, na których nie występuje nadpotencjał i wszystkie procesy elektrochemiczne mogą zachodzić bez zahamowań.

Nadnapięcie stężeniowe jest spowodowane różnicą stężeń mających miejsce w badanym procesie. Nadnapięcie metalowe wywoływane jest poprzez właściwości metalu z jakich zbudowane są elektrody. Pod pojęciem nadnapięcia gazowego rozumiemy napięcie powstałe wskutek powstawania gazów na elektrodach. Składowymi nadnapięcia jako całkowitego napięcia są następujące nadnapięcia cząstkowe:

- oporowe;
- pseudo oporowe;
- aktywacyjne;
- stężeniowe.

Równanie Tefela [10]:

$$\omega = a_t - b_t \cdot \lg j \tag{12}$$

gdzie: ω – nadnapięcie, a_t i b_t – stałe Tefela, b oznacza nachylenie "linii Tefela", j – gęstość prądu;

¹ http://pl.wikipedia.org/

wyznaczone w 1905r. odnosi się do zależności nadnapięcia od prądu dla reakcji elektrochemicznej. Według Tefela szybkości przebiegu reakcji elektrochemicznej od nadpotencjału na elektrodzie ma zależność liniową²:

$$b_t = \frac{d \cdot T}{e \cdot \alpha} \tag{13}$$

gdzie: b_t – nachylenie "linii Tefela", d – stała Boltzmanna, T – temperatura bezwzględna, e – ładunek elektronu, α – współczynnik wymiany ładunku;

Metodą eksperymentalną przy wykorzystaniu zależności (13) wyznaczane jest nachylenie "linii Tefela".

Szybkość reakcji określa wzór [10]:

$$v = k_a \cdot c_R - k_c \cdot c_O \cdot c_e \tag{14}$$

gdzie: v– szybkość reakcji, k_a , k_c – heterogeniczne stałe szybkości reakcji przeniesienia ładunku, c_R , c_O ,

 c_e – stężenia odpowiednich reagentów na powierzchni elektrody.

Są w nim wykorzystane prawa kinetyki chemicznej. Jednakże bezpośrednio w elektrochemii korzysta się ze wzoru [10]:

$$I = I_a + I_c = F \cdot A \cdot (k_a \cdot c_R - k_c \cdot c_O \cdot c_e)$$
⁽¹⁵⁾

gdzie: I– natężenie prądu, I_a – natężenie prądu anodowego, I_k – natężenie prądu katodowego, F – stała Faradaya, A – powierzchnia elektrody, k_a , k_c – heterogeniczne stałe szybkości reakcji przeniesienia ładunku,

 c_R, c_O, c_e – stężenia odpowiednich reagentów na powierzchni elektrody.

Powodem wykorzystania innego wzoru jest pomiar szybkości reakcji poprzez pomiar prądów składowych a nie odpowiednich stężeń.

Oznaczona ilość składnika [2]:

$$c_1 = \frac{h_1 \cdot V_2 \cdot c_2}{(h_2 - h_1) \cdot (V_1 + V_2) + h_1 \cdot V_2}$$
(16)

gdzie: c_1 – stężenie oznaczanego składnika, c_2 – stężenie dodawanego wzorca, h_1 – wysokość fali polarograficznej przed dodaniem wzorca, h_2 – wysokość fali polarograficznej po dodaniu wzorca, V_1 – objętość próbki oznaczanej, V_2 – objętość wprowadzanego wzorca.

Natężenie prądu dyfuzyjnego [4]:

² http://pl.wikipedia.org/

$$I_d = n \cdot F \cdot D \cdot A \cdot \frac{c_w - c^0}{\delta} \tag{17}$$

gdzie: I_d – natężenie prądu dyfuzyjnego, n – liczba elektronów biorących udział w reakcji, F – stała Faradaya, D – współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej, A – powierzchnia elektrody, c_w – stężenie wewnątrz roztworu, c^0 – stężenie substancji na powierzchni elektrody, δ – grubość warstwy dyfuzyjnej.

Równanie Ilkoviča [8,15]:

$$I_d = 607 \cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot c \cdot S^{\frac{2}{3}} \cdot t_k^{\frac{1}{6}}$$
(18)

gdzie: I_d – natężenie prądu dyfuzyjnego, 607 – współczynnik obejmujący wielkości stałe w temperaturze 25^0C , n – liczba elektronów biorących udział w reakcji, D – współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej, c – stężenie substancji, S – szybkość wypływu rtęci z elektrody kroplowej (mg/s), t_k – czas trwania kropli.

Prawa elektrolizy Faradaya zostały opracowane w 1834 r. Sformułowanie dwóch praw pozwoliło w ilościowy sposób opisać proces elektrolizy. Pierwsze prawo odnosi się do ilości masy substancji powstałej w trakcie procesu elektrolizy. Jest ona wprost proporcjonalna do ilości ładunku, który przepłynął poprzez elektrolit. Natomiast drugie prawo definiuje ładunek elektryczny, który jest niezbędny do wydzielenia lub wchłonięcia jednego grama substancji elektrodoaktywnej. Ładunek ten, oznaczający ładunek jednego mola elektronów, wynosi 9,6485 \cdot 10⁴ kulomba. Wartość tą nazywamy stałą Faradaya:

$$F = N_A \cdot e \tag{19}$$

gdzie: F – stała Faradaya, N_A – stała Avogadra, e – ładunek elektronu.

Wartość całkowitego ładunku elektrycznego przepływające w układzie w trakcie elektrolizy w danym okresie czasu po przyłożeniu stałego natężenia prądu definiuje poniższy wzór [15]:

$$Q = I \cdot t \tag{20}$$

gdzie: Q – ładunek elektryczny, I – natężenie prądu, t – czas.

Prawo Faradaya po przekształceniu:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \tag{21}$$

gdzie: m – masa, Q – ładunek elektryczny, M – masa molowa, n – liczba elementów biorących udział w reakcji, F – stała Faradaya, I – natężenie prądu, t – czas;

opisuje ilość substancji wydzielanej lub wchłanianej w trakcie przeprowadzania reakcji elektrochemicznej [2].

Joseph Wang zaproponował dla elektrod amperometrycznych równanie współzależności całkowitej odpowiedzi prądowej I_t i amperometrycznego współczynnika selektywności [16]:

$$I_t = B \cdot \left(c_i + \sum_{j=1}^N K_{i,j}^{amp} \cdot c_j \right)$$
(22)

gdzie: I_t – całkowita odpowiedz prądowa, B – współczynnik Wanga, c_i – stężenie głównego składnika, c_j – stężenie zakłócających składników, N – liczba zakłócających składników, $K_{i,j}^{amp}$ – amperometryczny współczynnik selektywności.

Selektywnością nazywamy zależność stosunku oczekiwanych wyników reakcji chemicznej do powstałych ubocznych produktów przeprowadzonej reakcji chemicznej. Im bardziej jest reakcja selektywna, tym więcej otrzymujemy oczekiwanego produktu tej reakcji. Wzrost selektywności jest odwrotnie proporcjonalny do ilości otrzymanych produktów ubocznych.

Współczynnik B opisany jest równaniem (23). Współczynnik ten jest nazywany współczynnikiem Wanga [16]:

$$B = \frac{n_i \cdot A \cdot F \cdot D}{\delta} \tag{23}$$

gdzie: B – współczynnik Wanga, n_i – liczba wymienionych elektronów na mol oznaczanego składnika, A – powierzchnia elektrody, F – liczba Faradaya, D – współczynnik dyfuzji, δ – grubość warstwy dyfuzyjnej.

W przypadku amperometrycznych elektrod istnieją dwie główne metody wyznaczenia amperometrycznego współczynnika selektywności [16]:

• mieszana

$$K_{i,j}^{amp} = \left(\frac{\Delta I_m}{\Delta I_i} - 1\right) \times \frac{c_i}{c_j} \tag{24}$$

gdzie: $K_{i,j}^{amp}$ – współczynnik selektywności, $\Delta I_m = I_m - I_b$, $\Delta I_i = I_i - I_b$, I_m – wartości prądu zarejestrowanego w roztworze mieszanym, I_i – wartości prądu zarejestrowanego w roztworze zawierającym tylko główny składnik, I_b – zarejestrowany prąd dla obojętnego roztworu (np. przy użyciu wody destylowanej), c_i – stężenie głównego składnika, c_j – stężenie zakłócających składników;

• oddzielna

$$K_{i,j}^{amp} = \frac{\frac{\Delta I_j}{c_j}}{\frac{\Delta I_i}{c_j}} \tag{25}$$

gdzie: $K_{i,j}^{amp}$ – współczynnik selektywności, $\Delta I_j = I_j - I_b$, $\Delta I_i = I_i - I_b$, I_j – wartości prądu zarejestrowanego dla zakłóceń, I_i – wartości prądu zarejestrowanego w roztworze zawierającym tylko główny składnik, I_b – zarejestrowany prąd dla obojętnego roztworu (np. przy użyciu wody destylowanej), c_i – stężenie głównego składnika, c_j – stężenie zakłócających składników;

3.3. Dobór elektrody

Elektrodą nazywamy układ dwóch faz, które przewodzą prąd elektryczny. Fazy te muszą się stykać. Przynajmniej w jednej z nich musi zachodzić migracja jonów. W trakcie trwania procesów elektrochemicznych na elektrodach zachodzą zmiany chemiczne. Są one reakcjami heterogenicznymi. Mamy do czynienia z przejściem elektronów oraz jonów przez elektryczną warstwę podwójną. Przeskokowi elektronów i jonów towarzyszy przepływ prądu Faradaya. Na Rysunku 3.7 pokazano procesy zachodzące wewnątrz elektrody.

Elektrody można wykonywać z wielu różnych substancji, materiałów. Każde z nich posiada swoje plusy oraz minusy. Rozróżniamy podział na 3 grupy uwzględniające rodzaj substancji elektroaktywnej, z jakiej wykonana jest elektroda [4,10]:

- metaliczne;
- rtęciowe;
- węglowe;

W roztworach wywołujących korozję zwykło się stosować elektrody wykonane z metali szlachetnych (np. złoto, srebro lub platyna). Metale te w trakcie reakcji elektrochemicznych ulegają pokryciu warstwą tlenków. Nowo powstałe błonki powodują opóźnianie reakcji chemicznej, w tym przypadku możliwości przenoszenia elektronów. Powstały systemy zapobiegające negatywnym wpływom błonek. Jednym z nich jest zastosowanie konstrukcji elektrody wirującej dyskowej ze specjalnym pierścieniem. Oczyścić elektrody z powstałych zabrudzeń, naleciałości, osadów, błonek można w kilka różnych sposobów. Dzielimy je na:

• chemiczne - doprowadzenie odpowiednich środków oczyszczających;



RYSUNEK 3.7. Schematyczne przedstawienie elektrody [5].

- mechaniczne przyrządami czyszczącymi poprzez zeskrobanie;
- ultradźwiękowe stosowany w przypadku osadów tłustych, lepkich np. smar, żywica;
- temperaturowe ogrzanie do wysokiej temperatury powodujący wypalenie związków organicznych zanieczyszczających elektrodę.

Elektroda platynowa może być wykonana w formie elektrody:

- tabularnej (formą elektrody pracującej jest powierzchnia ścianek kanałów, która jest wmontowana w materiał elektrody) [14];
- dyskowej;
- drutowej.

Zastosowanie złota zwiększa wykrywalność w porównaniu z materiałem platynowym. Do oznaczeń niewielkich stężeń gazów stosuje się elektrody z filmem elektrolitu. Elektroda taka wytwarzana jest z znużonej do połowy w elektrolicie srebrnej foli. Kolejnym materiałem na elektrodę jest miedź. Nieodpowiednio zabezpieczone miedziane elektrody, podobnie jak wykonane ze złota, pod wpływem związków chemicznych ulegać mogą utlenianiu. W trakcie prowadzenia badań elektroda może zmieniać swoją powierzchnie, stawać się

bardzo zanieczyszczoną. Przez te niechciane efekty uboczne nie można utrzymać powtarzalności wyników pomiarów.

Elektrody z grupy rtęciowych dzielimy na:

- kroplową elektrodę rtęciową;
- wiszącą elektrodę rtęciową;
- błonkową elektrodę rtęciową;
- statyczną kroplową elektrodę rtęciową;
- elektrodę rtęciową o kontrolowanym wzroście kropli.

Zaletą użycia kapiącej elektrody rtęciowej (KER – wprowadzonej do użytku przez Heyrovsky'ego) jest szybka i bezproblemowa regeneracja powierzchni oraz możliwość oznaczeń w szerokim zakresie potencjału. Wadą wyboru takiej elektrody jest możliwość tworzenia się niejednorodnej kropli (w momencie występowania dużych szybkości przepływu) oraz niebezpieczeństwa płynące z używania rtęci. Jak wiadomo rtęć ma negatywny wpływ na człowieka bądź środowisko wskutek swojej wysokiej toksyczności. Kabula wraz z Kublikiem wprowadzili do użytku wiszącą elektrodę rtęciową (WER). Wprowadzenie malutkiego pręcika wraz z śrubą mikrometryczną umożliwiającą regulację kropli. Regulowanie wielkości kropli WER stawia ją wyżej niż KER ponieważ została rozwiązana jej wada jaką było powstawanie niejednorodnej kropli podczas dużej szybkości wypływu.

Elektrody z grupy węglowych dzielimy na:

- grafitowe;
- pastowe;
- z węgla szklistego;

Elektrody wykonane z węgla szklistego charakteryzują się zwiększoną wytrzymałością mechaniczną oraz dużą odpornością na działania chemiczne. Nie wymagają przeprowadzania długotrwałego kondycjonowania. Kolejną substancją, z której można wykonywać różne typy elektrod, jest pasta grafitowa. Wykonane elektrody ze sproszkowanego grafitu połączonego z roztworami oleistymi (nujol, olej sylikonowy lub parafinowy) można zaliczyć do niedrogich, prostych w przygotowaniu i wykonaniu oraz wystarczająco dokładnych. Wadami tej elektrody jest niska wytrzymałość mechaniczna oraz komplikacje związane z utrzymaniem powierzchni jednolicie płaskiej oraz gładkiej. Wyższą wytrzymałość mechaniczna można jednakże otrzymać poprzez użycie stałych materiałów służących do impregnacji. Rozwija to możliwość wzmocnienia oraz zabezpieczenia elektrody przed negatywnymi wpływami. Elektroda wytworzona w ten sposób jest o wiele lepiej chroniona
przed działaniem rozpuszczalników organicznych niż elektroda z pasty grafitowej, w skład której wchodzi substancja oleista. Elektrody grafitowe-węglowe mogą zawierać także inne składniki takie jak [21]:

- teflon;
- tworzywo Kel-F [22];
- guma silikonowa [9];
- polichlorek winylu [18];
- polipropylen [22];
- polietylen;
- węglik boru przy jego zastosowaniu mamy do czynienia ze znikomym negatywnym prądem szczątkowym;
- włókno węglowe;
- porowaty węgiel;
- oksydaza glukozowa [13];

3.3.1. Elektroda pracująca – wskaźnikowa

Przyjęto stosować w procesach elektrochemicznych jako elektrodę roboczą (pracującą) elektrodę polaryzowaną. Elektrodami polaryzowanymi nazywamy te elektrody, które pod wpływem przyłożenia minimalnego prądu będą w sposób prosty i szybki zmieniać swój potencjał. Schemat zastępczy elektrody polaryzowalnej przedstawiono na Rysunku 3.8.



RYSUNEK 3.8. Obwód zastępczy elektrody polaryzowalnej [10].

gdzie: L_{zew} – odpowiednia indukcyjność, R_{el}, R_p – odpowiednie opory, C_{pwe} – odpowiednia pojemność

Elektroda platynowa pokryta czernią platynową praktycznie nie wykazuje nadnapięcia. W pewnym stopniu wybór takiej elektrody może ułatwiać obliczenia teoretyczne.

Materiał elektrody	Ograniczenia zakresu potencjału (wzglę- dem nasyconej elektrody kalomelowej – NEK)	
	katodowe	anodowe
Węgiel szklisty	-0,8	+1,2
Grafit pirolityczny	-1,5	+1,2
Grafit impregnowany woskiem	-0,6	+1,2
Pasta grafitowa z nujolem	-1,6	+1,1
Platyna	-0,5	+1,2
Rtęć	-2,0	+0,4
Błonka rtęci (na Pt lub C)	-1,0	+0,4

TABLICA 3.2. Zestawienie zakresów wartości potencjałów elektrod pracujących, wykorzystywanych w przepływowych pomiarach amperometrycznych [21].

Skonstruowanie elektrody z filmem elektrolitu zalicza się do konstrukcji łatwych i przystępnych. Posiada ona niewielką granicę wykrywalności rzędu 0,1 ppm. Elektroda pracująca wykonana z pasty grafitowej jest prosta w montażu, tania i wystarczająco skuteczna do przeprowadzania badań amperometrycznych. Do wykonania elektrody grafitowej nie jest wymagane posiadanie specjalistycznych narzędzi ani stanowisk montażowych. Wymienione zalety miały wpływ na podjęcie decyzji, iż w badaniach przeprowadzonych na poczet pracy dyplomowej zdecydowano się na użycie elektrody wykonanej z pasty grafitowej jako elektrody pracującej. Istnieje również możliwość użycia elektrody amalgamatowej, jednakże nie była ona brana pod uwagę, ze względu na występowanie rtęci. Często stosowane są także elektrody z węgla szklistego. Wytwarza się je poprzez zwęglenie polimerów organicznych oraz sprasowaniu z użyciem dużego ciśnienia. Powstawanie tlenków oraz błonek na powierzchni elektrody jest znacząco mniejsze niż w przypadku zastosowania elektrod wykonanych z metali szlachetnych [4]. Istnieje możliwość zastosowania jako elektrody pracującej także błonkowej elektrody rtęciowej, KER, WER, statycznej kroplowej elektrody rtęciowej, elektrody metaliczne (złota, srebrna).

W Tablicy 3.2 zebrano zakresy wartości potencjałów przykładowych elektrod wskaźnikowych wykorzystanych w przepływowych pomiarach.

Przykładowe sposoby przygotowania elektrody pracującej są następujące [1]:

• Elektroda z pasty grafitowej niezmodyfikowana:

Wytwarzana poprzez wymieszanie grafitu w proszku (średnica ziarna $\approx 0,1$ mm) z olejem parafinowym (11 $\approx 0,88$ kg). Mieszaninę poddaje się procesowi mielenia i rozcierania do momentu uzyskania jednorodnej, kleisto-maziowej substancji. Proces ten trwa około 40-60 minut. Następnie otrzymaną mieszaninę należy odstawić na okres 24 godzin. Grafit stanowi 75% składników mieszaniny a olej parafinowy pozostałe 25%.

• Elektroda z pasty grafitowej zmodyfikowana:

Wytwarzana poprzez wymieszanie 1,4g proszku grafitowego (średnica ziarna \approx 0,1mm) z 0,4g oleju parafinowego (11 \approx 0,88kg) oraz 0,2g benzochinonu. Proces mieszania jest taki sam jak w przypadku niezmodyfikowanej elektrody z jednym wyjątkiem, mianowicie należy zachować szczególną ostrożność w trakcie kontaktu z benzochinonem i unikać przede wszystkim wdychania szkodliwych oparów.

Tak przygotowaną pastę grafitową umieszcza się w odpowiednio wyprofilowanych pojemniczkach teflonowych lub inaczej przygotowanym materiale izolacyjnym. W pracy magisterskiej wykorzystano strzykawki ze ściętymi końcówkami ($\oslash = 1$ cm, długość =6cm). Zabieg ten umożliwia kontakt z roztworem w dolnej części elektrody, a w górnej części elektrody stosuje się połączenie pasty grafitowej z przewodem. Do wykonania elektrody został wykorzystany izolowany przewód miedziany (linka). Połączenie to umożliwia bezproblemowy przepływ sygnału do układu pomiarowego. Tak przygotowane elektrody pomiarowe charakteryzują się niewielkimi prądami szczątkowymi. Wadą tak wykonanych elektrod jest niewielka odporność na czynniki chemiczne oraz uszkodzenia mechaniczne. Schemat przygotowanej elektrody pracującej znajduje się na Rysunku 3.9.

3.3.2. Elektroda pomocnicza – przeciwelektroda

Przyjęto stosować w procesach elektrochemicznych jako przeciwelektrodę elektrodę niepolaryzowalną. Elektrodami niepolaryzowanymi nazywamy te elektrody, które pod wpływem przyłożenia prądu nie będą zmieniać swojego potencjału. Wymagane jest, aby elektroda pomocnicza posiadała stały potencjał w trakcie trwania całych badań. Aby osiągnąć tą właściwość powierzchnia elektrody pomocniczej musi być znacznie większa niż elektrody pracującej. Większość elektrod niepolaryzowalnych zalicza się do grupy elektrod odwracalnych. Posiadają one sporą szybkość zachodzenia procesów elektrodowych



RYSUNEK 3.9. Schemat elektrody pracującej.

gdzie: 1 - otwór kontaktowy, 2 - pasta grafitowa, 3 - przewód miedziany, 4 - materiał izolacyjny

w trakcie elektrolizy. Elektryczny schemat zastępczy elektrody niepolaryzowalnej przedstawiono na Rysunku 3.10. W Tablicy 3.3 przedstawiono niektóre elektrody pomocnicze.



RYSUNEK 3.10. Obwód zastępczy elektrody niepolaryzowalnej [10]. gdzie: L_{zew} – odpowiednia indukcyjność, R_{el} , R_p – odpowiednie opory, C_{pwe} – odpowiednia pojemność

Najczęściej stosowana jako elektroda pomocnicza jest elektroda platynowa, której schemat jest widoczny na Rysunku 3.11.

Elektroda	Skład elektrody	Potencjał względem
		normalnej elektrody
		wodorowej w temp.
		20^{0} C
Normalna wodo-	platynowa, platynowa płytka nasy-	0 V
rowa (NEW) Pt,	cona wodorem, w 1M roztworze	
$\mathrm{H}_{2} \mathrm{H}^{+} $	kwasu siarkowego	
Rtęciowo-	rtęć metaliczna, 4,2g jodku po-	+0,02 V
jodkowa (HgJE)	tasowego i 1,3g jodku rtęciowego	
$\mathrm{Hg} \mathrm{Hg}\mathrm{J}_2,\qquad\mathrm{KJ},$	(II) w 100cm^3 nasyconego roztworu	
KCl	chlorku potasowego	
Kalomelowe (EK)	rtęć metaliczna, pasta z rtęci meta-	
$Hg Hg_2Cl_2, KCl $	licznej i kalomelu, roztwór chlorku	
	potasowego	
0,1M (NEK)	0,1M	+0,337 V
1,0M (NEK)	1,0M	+0,284 V
nasycona (Na-	nasycona	$+0,247 { m V}$
sEK)		
Rtęciowo-	rtęć metaliczna, pasta z rtęci meta-	+0,682 V
siarczanowa	licznej i siarczku rtęciowego (I), roz-	
$\mathrm{Hg} \mathrm{Hg}_{2}\mathrm{SO}_{4},$	twór 1M kwasu siarkowego	
$H_2SO_4 (M-$		
siarcz. E)		
Chloro-srebrowa	srebro metaliczne powleczone war-	+0,290 V
Ag AgCl, KCl X-	stwą chlorku srebra w 1M roztworze	
elektr. srebrna	chlorku potasowego	

TABLICA 3.3. Skład i potencjał przykładowych elektrod pomocniczych [17]

3.3.3. Elektroda odniesienia – referencyjna

Rodzaje elektrod odniesienia branych pod uwagę w wykorzystaniu do pracy magisterskiej:

- nasycona elektroda kalomelowa;
- warstwa rtęci na dnie naczynka;



RYSUNEK 3.11. Schemat elektrody platynowej.

gdzie: 1 — membrana szklana, 2 — elektrolit wewnętrzny, 3 – elektroda odniesienia wewnętrzna, 4 – połączenie elektryczne, 5 – płytka platynowa.

• elektroda chlorosrebrowa.

Schemat wykorzystywanej elektrody chlorosrebrowej przedstawiono na Rysunku 3.12

3.4. Własności i zastosowanie filtrów aktywnych dolnoprzepustowych

Filtrem nazywamy odpowiednią część układu elektronicznego mającą za zadanie zablokowanie lub przepuszczenie pewnych sygnałów o precyzyjnie określonej częstotliwości. Częstotliwość ta, nazywana częstotliwością graniczną, określana jest z odpowiednich równań, na podstawie właściwości danego filtru oraz elementów wchodzących w skład jego konstrukcji. Filtry dzielimy na:

- pasywne;
- aktywne wykorzystane w pracy dyplomowej.



RYSUNEK 3.12. Schemat elektrody chlorosrebrowej [2].

gdzie: 1 – przewód ekranowany, 2 – wtyk koncentryczny, 3 – elektroda szklana, 4 – łącznik elektrolityczny, 5 – zewnętrzna chlorosrebrowa elektroda odniesienia, 6 – otwór do napełniania nasyconym KCl

Filtrami aktywnymi nazywamy układy, w skład których wchodzi pętla sprzężenia zwrotnego obejmująca wzmacniacz. Funkcja ta posiada bieguny rzeczywiste. Zabieg ten powoduje powstawanie biegunów zespolonych. Układ o transmitancji:

$$k(s) = \frac{b_0 + b_1 \cdot s + b_2 \cdot s^2}{a_0 + a_1 \cdot s + a_2 \cdot s^2}$$
(26)

gdzie: k(s) – transmitancja, s – zmienna zespolona, b – zera transmitancji, a – bieguny transmitancji

w sposób ogólny opisuje filtr aktywny.

Sekcje bikwadratową można podzielić na trzy odrębne przypadki, (szerzej zajęto się tylko jednym z nich):

• filtr dolnoprzepustowy:

$$k(s) = \frac{b_0}{a_0 + a_1 \cdot s + a_2 \cdot s^2} \tag{27}$$

gdzie: k(s) – transmitancja, s – zmienna zespolona, b – zera transmitancji, a – bieguny trans-

mitancji

• filtr górnoprzepustowy:

$$k(s) = \frac{b_2 \cdot s^2}{a_0 + a_1 \cdot s + a_2 \cdot s^2}$$
(28)

gdzie: k(s) – transmitancja, s – zmienna zespolona, b – zera transmitancji, a – bieguny trans-

mitancji

• filtr środkowoprzepustowy:

$$k(s) = \frac{b_1 \cdot s}{a_0 + a_1 \cdot s + a_2 \cdot s^2}$$
(29)

gdzie: k(s) – transmitancja, s – zmienna zespolona, b – zera transmitancji, a – bieguny transmitancji

Praca filtru aktywnego dolnoprzepustowego (rozważanego w pracy dyplomowej) polega na blokowaniu sygnałów wysokoczęstotliwościowych lub po prostu sygnałów o częstotliwości większej od częstotliwości granicznej filtru. Takie działanie zapewnia transmitancja (27), która dąży do postaci $\frac{b_0}{a_0}$ dla częstotliwości mniejszych od zaprojektowanej częstotliwości granicznej oraz osiąga wartość zerową dla wyższych częstotliwości [6,20].

3.4.1. Filtr Chebycheva

Funkcja przenoszenia dowolnego filtru aktywnego dolnoprzepustowego drugiego rzędu opisana jest równaniem [20]:

$$k(s) = \frac{k_{u0}}{1 + a_1 \cdot s + b_1 \cdot s^2} \tag{30}$$

gdzie: k(s) – transmitancja, s – zmienna zespolona, b – zera transmitancji, a – bieguny transmitancji.

Rysunek 3.13 przedstawia filtr Chebycheva drugiego rzędu o transmitancji opisanej równaniem [**20**].

$$k(s) = \frac{\frac{R_2}{R_1}}{1 + 2 \cdot \Pi \cdot f_g \cdot C_1 \left(R_2 + R_3 + \frac{R_2 \cdot R_3}{R_1}\right)s + 4 \cdot \Pi^2 \cdot f_g^2 \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot R_2 \cdot R_3 s^2}$$
(31)



RYSUNEK 3.13. Filtr aktywny dolnoprzepustowy drugiego rzędu z wielokrotnym ujemnym sprzężeniem zwrotnym [20].

gdzie: R_1, R_2, R_3 – odpowiednio dobrane opory, C_1, C_2 – odpowiednio dobrane pojemności, U_{we} – napięcie wejściowe, U_{wy} – napięcie wyjściowe

gdzie: k(s) – transmitancja, f_g – częstotliwość graniczna, R_1, R_2, R_3 – odpowiednio dobrane opory, C_1, C_2 – odpowiednio dobrane pojemności.

Podstawiając równanie (31) do równania ogólnego (30) dostajemy następujące zależności [20]:

$$k_{u0} = \frac{-R_2}{R_1}$$
(32)

gdzie: k_{u0} – wzmocnienie, R_1, R_2 – odpowiednio dobrane opory.

$$a_1 = f_g \cdot C_1 \left(R_2 + R_3 + \frac{R_2 \cdot R_3}{R_1} \right)$$
(33)

gdzie: f_g – częstotliwość graniczna, R_1 , R_2 , R_3 – odpowiednio dobrane opory, C_1 – odpowiednio dobrana pojemności.

$$b_1 = 4 \cdot \Pi^2 \cdot f_a^2 \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot R_2 \cdot R_3 \tag{34}$$

gdzie: f_g – częstotliwość graniczna, R_2 , R_3 – odpowiednio dobrane opory, C_1 , C_2 – odpowiednio dobrane pojemności.

Aby filtr spełniał postawione przed nim zadania dobiera się odpowiednio oporniki korzystając z poniższych równań projektowych otrzymywanych ze wzorów (30), (32), (33), (34).

Równania projektowe [20]:

• R1:

$$k_{u0} = \frac{-R_2}{R_1} \tag{35}$$

gdzie: k_{u0} – wzmocnienie, R_1, R_2 – odpowiednio dobrane opory.

• R2:

$$R_{2} = \frac{a_{1} \cdot C_{1} - \sqrt{a_{1}^{2} \cdot C_{2}^{2} - 4 \cdot C_{1} \cdot C_{2} \cdot b_{1} \left(1 - k_{u0}\right)}}{4 \cdot \Pi \cdot f_{q} \cdot C_{1} \cdot C_{2}}$$
(36)

gdzie: k_{u0} – wzmocnienie, f_g – częstotliwość graniczna, R_2 – odpowiednio dobrany opór,

 $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2$ – odpowiednio dobrana pojemności.

• R3:

$$R_3 = \frac{b_1}{4 \cdot \Pi^2 \cdot f_q \cdot C_1 \cdot C_2 \cdot R_2} \tag{37}$$

gdzie: f_g – częstotliwość graniczna, R_2, R_3 – odpowiednio dobrane opory, C_1, C_2 – odpowiednio dobrana pojemności.

Po wyznaczeniu wartości rezystancji oporników projektowanego filtru dobiera się odpowiednie kondensatory. Kondensatory muszą spełniać zależność [20]:

$$C_2 \ge \frac{4 \cdot b_1 \left(1 - k_{u0}\right)}{a_1^2} \cdot C_1 \tag{38}$$

gdzie: C_1, C_2 – odpowiednio dobrana pojemności, k_{u0} – wzmocnienie.

Przyjęto obierać C_1 i na podstawie wyboru pojemności pierwszego kondensatora i zależności (38) wyznaczać wartość drugiego kondensatora. W większości przypadków wartości kondensatorów różnią się o rząd.

3.4.2. Filtr Bessela

Rysunek 3.14 przedstawia filtr Bessela pierwszego rzędu o transmitancji opisanej równaniem:

$$k(s) = \frac{1}{2 \cdot (1 + 2 \cdot \Pi \cdot f_g \cdot R_1 \cdot C_1 \cdot s)}$$
(39)

gdzie: k(s) – transmitancja, f_g – częstotliwość graniczna, R_1 – odpowiednio dobrany opór, C_1 – odpo-

wiednio dobrana pojemność, s - zmienna zespolona.



RYSUNEK 3.14. Filtr aktywny dolnoprzepustowy pierwszego rzędu z pojedynczym ujemnym sprzężeniem zwrotnym.

gdzie: R_1 – odpowiednio dobrany opór, C_1 – odpowiednio dobrana pojemność, U_{we} – napięcie wejściowe, U_{wy} – napięcie wyjściowe

Czynności związane z wyznaczeniem odpowiednich wartości oraz pojemności dla wybranej częstotliwości granicznej są analogiczne z postępowaniem podczas wyznaczania elementów dla filtru Chebycheva.

Rozdział 4 Projekt stanowiska pomiarowego do amperometrii

4.1. Układ potencjostatu

Potencjostat jest to układ zasilający wykorzystywany miedzy innymi do elektrolizy z kontrolowanym potencjałem. Układ potencjostatu umożliwia stałe oraz automatyczne utrzymanie dowolnie wybranej wartości potencjału na elektrodzie pracującej. Jako pierwszy opis potencjostatu podał A.Hickling. Schemat tego potencjostatu przedstawiono na Rysunku 4.1 [12,15].



RYSUNEK 4.1. Schemat potencjostatu Hicklinga [7].

Zaprojektowany potencjostat do celów pracy dyplomowej przedstawiony jest na Rysunku 4.2. Rysunek 4.3 przedstawia zaprojektowany potencjostat wykonany na wzmacniaczu operacyjnym LM2902.



RYSUNEK 4.2. Schemat zaprojektowanego potencjostatu.

gdzie: $R_1 - 100 \ \Omega$ opornik, OFF – offset, GEN – wejście BNC umożliwiające podpięcie generatora funkcyjnego, OSC – wejście BNC umożliwiające podpięcie oscyloskopu, RE – elektroda referencyjna, WE – elektroda pracująca, CE – przeciwelektroda

4.2. Układ zasilacza

Wykorzystane układy scalone w postaci wzmacniaczy operacyjnych wymagały odpowiedniego zasilania. Schemat przygotowanego układu zasilania przedstawiono na Rysunku 4.4. Do układu dodatkowo dołączony został prosty podzespół sygnalizujący gotowość do pracy. Jego schemat widnieje na Rysunku 4.5.

Wartość opornika została wyznaczona jako 1,8 k
 Ω z zależności $R=\frac{18V}{10mA}$

4.3. Układ filtru

W pracy dyplomowej niezbędne okazało się zastosowanie odpowiedniego filtru dolnoprzepustowego o częstotliwości granicznej równej 1 Hz. Zostały zaprojektowane i wykonane dwa filtry. Rysunek 4.6 przedstawia schemat filtru Chebycheva wykonany na wzmacniaczu LM2902, na Rysunku 4.7 przedstawiono przebiegi charakterystyk tego filtru. Falistość filtru została dobrana jako 0,5 dB. Rysunki 4.8 oraz 4.9 przedstawiają odpowiednio schemat filtru Bessela wykonanego na wzmacniaczu UA741CN oraz charakterystyki odpowiedzi filtru.



RYSUNEK 4.3. Schemat montażowy potencjostatu ze wzmacniaczem LM2902. gdzie: $R_1 - 100 \Omega$ opornik, OFF – offset, GEN – wejście BNC umożliwiające podpięcie generatora funkcyjnego, OSC – wejście BNC umożliwiające podpięcie oscyloskopu, RE – elektroda referencyjna, WE – elektroda pracująca, CE – przeciwelektroda

Jak można zaobserwować na Rysunkach 4.7 oraz 4.9 wykonane filtry są filtrami obracającymi fazę. Droższym i nieco trudniejszym do wykonania filtrem jest filtr Chebycheva.



RYSUNEK 4.4. Schemat układu zasilającego.



RYSUNEK 4.5. Schemat układu sygnalizacji.

gdzie: R – odpowiednio dobrany opór



RYSUNEK 4.6. Schemat filtru Chebycheva zbudowany na wzmacniaczu operacyjnym LM2902.



RYSUNEK 4.7. Przebiegi charakterystyk filtru Chebycheva.

Kolor czerwony – charakterystyka fazowa, kolor zielony – charakterystyka amplitudowa, kolor czarny – opóźnienie czasowe



RYSUNEK 4.8. Schemat filtru Bessela zbudowany na wzmacniaczu operacyjnym UA741CN.



RYSUNEK 4.9. Przebiegi charakterystyk filtru Bessela.

Kolor czerwony – charakterystyka fazowa, kolor zielony – charakterystyka amplitudowa, kolor czarny – opóźnienie czasowe

Rozdział 5 Program do przetwarzania danych

Program do przetwarzania i wizualizacji danych został napisany w LabVIEW 8.6. Na Rysunku 5.1 przedstawiono panel czołowy przygotowanego programu.



RYSUNEK 5.1. Widok panelu czołowego.

gdzie: 1 – opis podłączenia do karty DAQ, 2 – wykres prezentujący woltamogramy, 3,5 – regulacja min i max skali osi Y, 4 – podgląd na wielkość zapełnianej tablicy, 6 – przełącznik czyszczący wykres, 7 – przycisk przerywający lub kończący pomiar i umożliwiający rozpoczęcie procedury generowania raportu, 8 – wybór kształtu generowanego sygnału, 9 – wybór amplitudy generowanego sygnału, 10 – wybór częstotliwości generowanego sygnału, 11 – ustawienie offsetu na generatorze

Diagram blokowy napisanego programu został przedstawiony na Rysunku 5.2 Pętla sekwencyjna – zapewnia sekwencyjne wykonywanie pomniejszej części programu, może składać się z kilku ram. Pętla czasowa – zapewnia wykonywanie subdiagramu znajdującego się wewnątrz niej, do odpowiedniego momentu definiowanego przez twórce programu. Przerwaniem - zakończeniem pętli może być spełnienie pewnego warunku, jakim może



RYSUNEK 5.2. Diagram blokowy programu.

gdzie: 1 - pętla sekwencyjna, 2 - pętla czasowa, 3 - stop, 4 - opóźnienie

być osiągnięcie zadanej wartości. Stop – kończy wykonywanie programu (przeprowadzanie badań) oraz umożliwia rozpoczęcie generowania raportu z przeprowadzonych badań.

5.1. Generacja i odczyt sygnału

Fragment diagramu blokowego odpowiedzialnego w programie za generację oraz odczyt sygnałów został przedstawiony na Rysunku 5.3.

DAQ Assistant – bloczki 1 oraz 2 służą odpowiednio do sczytywania danych z karty DAQ oraz do przesyłania odpowiednich sygnałów wyjściowych podawanych na kartę DAQ.





gdzie: 1, 2 – DAQ Assistant, 3 – generator funkcyjny 4 – tablice, 5 – przycisk resetujący, 6, 7 – konwertery, 8 – graf xy, 9 – wykres, 10 – min i max dla Y, 11 – tablice, 12 – tablica

Wprowadzenie pierwszego bloczku umożliwiło zastąpienie wcześniej używanego oscyloskopu poprzez obserwacje odpowiednich woltamogramów bezpośrednio na monitorze komputera. Woltamogramy obserwujemy na wykresie, którego bloczek oznaczony jest 9. Wprowadzenie drugiego bloczku DAQ Assistant umożliwiło wyeliminowanie zewnętrznego generatora. Programowo bloczek 2 wraz z generatorem funkcyjnym przejęły rolę wcześniej używanego generatora HP. Generator funkcyjny odpowiada za generacje sygnałów wyjściowych podawanych na kartę DAQ, bazujących na odpowiednich typach sygnałów podawanych na jego wejście. Użytkownik ma możliwość wyboru podawanych typów sygnałów na bloczek generatora funkcyjnego, wyboru kształtu generowanego sygnału, częstotliwości, amplitudy oraz offsetu. Tablice oznaczone 4 podpięte są do "shift register", wprowadzona wartość 0 automatycznie zeruje tablice oznaczone liczbą 11 po włączeniu programu, co odpowiada za "wyczyszczenie" wykresu. Zabieg ten zapewnia, iż żadne dane z poprzednich badań nie zostały zachowane i nie będą miały wpływu na kolejne badanie. Przycisk resetujący umożliwia "wyczyszczenie" woltamogramu w trakcie przeprowadzanych badań. Konwertery 6 i 7 umożliwiają odpowiednio zamianę typu danych dynamicznych na numeryczne (liczbowe) oraz numerycznych na dane dynamiczne. Użycie odpowiednich konwerterów jest niezbędne, gdyż dane przechowywane w tablicy 11 muszą być typu liczbowego, a dane wykorzystane do generacji wykresów muszą być danymi dynamicznymi. Graf xy jest bloczkiem odpowiedzialnym za budowę wykresu przedstawiającego woltamogram. Na wejście bloczka nr 8 podawane są sygnały x oraz y odpowiedzialne za przesył wartości napięcia oraz odpowiadającego mu natężenia prądu. Wprowadzenie ręcznego wyboru wartości minimalnej oraz maksymalnej na osi Y było konieczne ponieważ program automatycznie jako najmniejszą jednostkę skali wybiera 0,1. Mogą zaistnieć sytuacje, gdy jest niezbędne wprowadzenie mniejszej przedziałki np. 0,01. W tablicy nr 11 przechowywane są dane pobrane z karty DAQ oraz dane z generatora. W tablica nr 12 przechowywane są wartości liczbowe z osi X i Y. Dane te są niezbędne do generacji woltamogramu w raporcie końcowym.

5.2. Generacja raportu

Fragment diagramu blokowego odpowiedzialnego w programie za generację raportu z przeprowadzonych badań został przedstawiony na Rysunku 5.4



RYSUNEK 5.4. Część diagramu blokowego odpowiedzialna za generację raportu. gdzie: 1 – łącznik, 2 – nowy raport, 3 – wejście text, 4 – wejście wykresu, 5 – kolor wykresu, 6, 7 – czcionka, 8, 9 – siatka, 10 – wyjście wykresu, 11 – okno raportu, 12 – zamykanie, 13 – error

Lącznik odpowiada za zebranie oraz połączenie podanych na wejście nazw typów sygnałów oraz ich wartości oraz przesłanie ich do dalszego dołączenia do raportu. Bloczek nowego raportu odpowiedzialny jest za rozpoczęcie generowania raportu po zakończeniu badań. W tym bloczku podany jest typ raportu. Wybrano, aby raport był generowany w dokumencie Office - Word. Bloczek text umożliwia dodanie zebranego przez łącznik tekstu do Microsoft Word. Bloczek wejścia wykresu umożliwia dodanie wykresu do bieżącego dokumentu. W bloczku tym definiujemy także tytuł dodawanego wykresu oraz jego typ. W bloczku koloru wykresu definiuje się kolor linii wykresu (czerwony), jej grubość – ustawiona na 1 oraz tło wykresu i obramowanie (białe). W bloczku czcionki wykresu definiujemy format liczb opisujących osie (0.0), czcionkę jaką są opisane osie (styl, wielkość – 8, kolor – czarny, podkreślenie, pogrubienie, pochylenie – ostatnie trzy zostały ustawione na wyłączone) oraz tytuły osi (U[V] i I[A]). Definiowany jest także typ osi. W bloczku siatki wykresu istnieje możliwość zdefiniowania własności siatki głównej oraz pomocniczej. Zagwarantowano możliwość ustalania ich typu oraz koloru. Siatki zostały wyłączone (ich wartość jest ustawiona na False). W bloczku wyjścia wykresu następuje proces zamykania wszystkich odnośników do wykresu. W bloczku okna raportu definiujemy jak dokument ma się zachować po skończeniu generacji raportu. Do wyboru istnieją następujące opcje: minimalizacja, maksymalizacja okna raportu oraz pozostawieniu w ostatnio określonej wielkości. Typ został zdefiniowany jako maksymalizacja okna raportu. W bloczku zamknięcia raportu definiujemy czy dokument po skończonej generacji raportu ma zostać natychmiast zamknięty, czy ma pozostać otwarty i gotowy do wglądu dla użytkownika. Bloczek error odpowiada za wywołanie okna z opisem błędu, jeśli takowy by zaistniał w trakcie generowania raportu. Gdy cała procedura przebiega bezbłędnie nie jest zwracane żadne okno raportowe z błędami.

Rozdział 6 Sprawdzenie działania potencjostatu

Pierwsze badania przeprowadzano na roztworze KCl. Badania zostały przeprowadzane bez później dodanego układu filtru. W przypadku badań roztworu soli nie zaistniała potrzeba zastosowania odpowiednich filtrów, gdyż szumy obecne w układzie miały niewielki wpływ na przebieg badań. Filtry były wymagane przy próbie badań nad określeniem stężenia kofeiny w odpowiednim roztworze. Wyniki pomiarów przedstawionych w pracy magisterskiej wykonano podczas przeprowadzenia badań eksperymentalnych z roztworem NaCl. W trakcie prób wywnioskowano, iż znacznie lepsze efekty osiągano przy zastosowaniu jako elektrody pracującej elektrody z pasty grafitowej modyfikowanej. Potwierdza to porównanie odpowiednio Rysunków: 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 z Rysunkami: 6.1, 6.2, 6.3, 6.4. Badania zaprezentowane na Rysunkach od 6.5 do 6.8 są wykonane z użyciem elektrody pracujacej zmodyfikowanej dodatkiem benzochinonu, natomiast badania pokazane na Rysunkach od 6.1 do 6.4 zostały przeprowadzone z zastosowaniem gorzej spisującej się elektrody niemodyfikowanej. Liczne eksperymenty doprowadziły do jednoznacznej konkluzji, iż badania należy przeprowadzać przy nastawie niewielkiej częstotliwości na generatorze rzędu 10-20 mHz. Jednakże dokładniejsze i pozwalające na przeprowadzenie precyzyjniejszej analizy woltamogramy otrzymywano przy nastawie 10 mHz. Fakt ten można zaobserwować porównując odpowiednio pary Rysunków 6.1, 6.2; 6.3, 6.4 oraz 6.5, 6.6. Pierwszy rysunek z każdej pary został wykonany z 10 mHz nastawem, który uznawany jest za lepszy. Czytelniejsze wykresy otrzymano przy wyborze roztworów o stężeniu 1 $\frac{mol}{L}$. Silniejsze roztwory uznawane są za łatwiejsze oraz lepsze do badań. Badania roztworów jedno molowych prezentują Rysunki: 6.3, 6.4, 6.7 oraz 6.8. Badania przeprowadzone na poczet pracy magisterskiej zostały wykonane przy nastawieniu na generatorze napięcia maksymalnego równego 2V. Nie zaleca się nastawiania dużo większych napięć na generatorze. Nie stosowanie się do zalecenia może powodować odcinanie szczytu piku na woltamogramie z powodu nasycenia wzmacniaczy operacyjnych.



RYSUNEK 6.1. Elektroda pracująca niezmodyfikowana, z nastawioną częstotliwością 10 mHz.



Badania przeprowadzono na 0,5 M roztworze NaCl przy nastawionej częstotliwości 10 mHz (80 $\frac{mV}{s}$)

RYSUNEK 6.2. Elektroda pracująca niezmodyfikowana, z nastawioną częstotliwością 20 mHz.

Badania przeprowadzono na 0,5 M roztworze NaCl przy nastawionej częstotliwości 20 mHz (40 $\frac{mV}{s})$



RYSUNEK 6.3. Elektroda pracująca niezmodyfikowana, z nastawioną częstotliwością 10 mHz.

Badania przeprowadzono na jedno molowym roztworze NaCl przy nastawionej częstotliwości 10 mHz (80 $\frac{mV}{s}$)



RYSUNEK 6.4. Elektroda pracująca niezmodyfikowana, z nastawioną częstotliwością 20 mHz.

Badania przeprowadzono na jedno molowym roztworze NaCl przy nastawionej częstotliwości 20 mHz (40 $\frac{mV}{s}$)



RYSUNEK 6.5. Elektroda pracująca zmodyfikowana, z nastawioną częstotliwością 10 mHz.



Badania przeprowadzono na 0,5 M roztworze NaCl przy nastawionej częstotliwości 10 mHz (80 $\frac{mV}{s}$)

RYSUNEK 6.6. Elektroda pracująca zmodyfikowana, z nastawioną częstotliwością 20 mHz.

Badania przeprowadzono na 0,5 M roztworze NaCl przy nastawionej częstotliwości 20 mHz (40 $\frac{mV}{s})$





Badania przeprowadzono na jedno molowym roztworze NaCl przy nastawionej częstotliwości 10 mHz (80 $\frac{mV}{s}$)



RYSUNEK 6.8. Elektroda pracująca zmodyfikowana, z nastawioną częstotliwością 20 mHz.

Badania przeprowadzono na jedno molowym roztworze NaCl przy nastawionej częstotliwości 20 mHz (40 $\frac{mV}{s}$)

Rozdział 7 Wnioski

Wybór elektrod:

- W fazie planowania przebiegu pracy dyplomowej brano pod uwagę zastosowanie kroplowej elektrody rtęciowej lub wiszącej kroplowej elektrody rtęciowej. Jakikolwiek wyciek bądź uszkodzenie elektrody lub naczynka miało by negatywny wpływ na studentów korzystających z tworzonego stanowiska pomiarowego. Istnienie takiej możliwości było powodem rezygnacji z jakiegokolwiek zastosowania rtęci w pracy magisterskiej.
- W fazie testów jako pracującej elektrody używano elektrody miedzianej. W pracy dyplomowej również była testowana elektroda miedziana pokryta warstwą złota, jednak zrezygnowano z niej, gdyż pod wpływem związków chemicznych warstwa miedzi bądź złota ulegała bardzo szybko utlenianiu. Po przeprowadzeniu godzinnych badań elektroda zmieniała znacznie swoją powierzchnie, stawała się bardzo zanieczyszczona. Nie można było utrzymać powtarzalności wyników pomiarów. Należało zmieniać elektrodę na nową co było niedopuszczalne.
- Na elektrodę pracującą wybrano elektrodę z pasty grafitowej. Miały na to wpływ następujące czynniki:
 - (1) proste wykonanie i łatwa produkcja;
 - (2) ekonomiczne wykonanie (tania);
 - (3) wystarczająca skuteczność;
 - (4) dłuższa żywotność niż wcześniej testowanej elektrody pozłacanej.
- Rozważano przeprowadzanie badań nad substancjami gazowymi, jednak wiążące się z tym liczne utrudnienia ograniczyły możliwość wyboru badanego roztworu do cieczy lub substancji dających się łatwo rozpuścić w wodzie destylowanej.

Wybór parametrów – po przeprowadzeniu licznych badań i testów stwierdzono iż:

- nastawianym sygnałem powinien być przebieg piłokształtny;
- nastawiane napięcie maksymalne powinno wynosić 2V;
- nastawiana częstotliwość sygnału powinna wynosić 10 lub 20 mHz;

- dokładniejszy i czytelniejszy woltamogram otrzymuje się dla mocniejszego stężenia roztworu, sugerowany jest roztwór o stężeniu 1 mol/L;
- wyniki badań otrzymane z dwóch dostępnych elektrod pracujących były zadowalające, jednakże dokładniejsze i czytelniejsze woltamogramy otrzymujemy przy użyciu jako elektrody pracującej elektrody z pasty grafitowej modyfikowanej benzochinonem.

Wpływ na słabo widoczne piki podczas pomiarów stężenia kofeiny miały następujące czynniki:

- wybór materiału elektrody pracującej przy zastosowaniu platyny mamy do czynienia z nieco większą wykrywalnością. Natomiast przy użyciu odpowiedniej elektrody złotej wykrywalność jeszcze bardziej wzrasta;
- zużycie elektrod pracujących odnawianie powierzchni nie było wystarczające, należałoby wykonać nowe elektrody;
- mechaniczne uszkodzenie elektrody odniesienia nie dyskwalifikowało jej z użytku jednak mogło wprowadzać błędy do otrzymanych pomiarów;
- zużycie i zanieczyszczenie badanych roztworów kofeiny należałoby przygotować nowe roztwory.

Na potrzeby pracy magisterskiej wykonano dwa filtry aktywne dolnoprzepustowe:

- Chebycheva;
- Bessela.

Oba zaprojektowane oraz wykonane filtry spełniały przedstawione wymagania. Filtry poprawnie współdziałały z układem potencjostatu. Po przebadaniu filtrów zdecydowano się na zamontowanie filtru Chebycheva. Filtr ten jest znacznie trudniejszy w zaprojektowaniu i dobraniu odpowiednich elementów oraz wykonaniu od filtru Bessela, jednakże posiadanie obu gotowych filtrów umożliwiło dowolny wybór.

W pracy magisterskiej zrealizowano pełen zakres przedstawiony w Rozdziale 2:

- (1) przedstawiono zagadnienia teoretyczne związane z pomiarami amperometrycznymi;
- (2) przygotowano dwie elektrody pracujące. Jedną wytworzono z pasty grafitowej a druga powstała poprzez modyfikację benzochinonem;

- (3) zaprojektowano i zbudowano potencjostat. Dodatkowo w skład projektu wszedł odpowiedni układ zasilający oraz dwa filtry. Obecnie używany jest filtr Chebycheva;
- (4) napisano odpowiednie oprogramowanie umożliwiające nadzorowanie przebiegu procesu oraz generacje raportu;
- (5) przeprowadzono wstępne badania. Badania potwierdziły poprawność działania poszczególnych podzespołów oraz całego układu.

Istnieje możliwość dalszego rozwoju układu potencjostatu. Dalszy rozwój pracy powinien obejmować:

- miniaturyzacje układu zasilania lub zastosowanie elementów nowszej generacji;
- miniaturyzacje układu potencjostatu;
- wprowadzenie wszystkich układów na jedną wspólną płytkę.

Należy rozważyć możliwość eliminacji szumów poprzez zastosowanie nowszej generacji podzespołów lub wyższej jakości elementów.

Bibliografia

- M. Aklilu, M. Tessema, M. Redi-Abshiro. Indirect voltammetric determination of caffeine content in coffee using 1,4-benzoquinone modified carbon paste electrode. *Talanta*, (76):742–746, 2008.
- [2] I. Baranowska (red.). Wybrane działy analizy instrumentalnej. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003.
- [3] Z. Brzóska, W. Wróblewski. Sensory chemiczne. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1999.
- [4] A. Cygański. Podstawy metod elektroanalitycznych. WNT, Warszawa, wydanie 3, 1999.
- [5] K. Danzer, E. Than, D. Molch. Analityka. WNT, Warszawa, 1980.
- [6] A. Filipkowski. Układy elektroniczne analogowe i cyfrowe. WNT, Warszawa, wydanie 4, 2006.
- [7] A. Hickling. Studies in electrode polarisation. Part IV The automatic control of the potential of a working electrode. *Trans. Faraday Soc.*, (38):27–33, 1942.
- [8] W. Joseph. Analytical Electrochemistry. John Wiley & Sons, New Jersey, wydanie 3, 2006.
- [9] P. Joynes, R. Maggs. J. Chromatogr. Sci. 1970.
- [10] A. Kisza. Elektrochemia tom II Elektrodyka. WNT, Warszawa, 2001.
- [11] J. Koryta, J. Dvořák, V. Boháčková, J. t. Kuryłowicz. Elektrochemia. PWN, Warszawa, 1980.
- [12] J. J. Lingane. Elektroanaliza chemiczna. PWN, Warszawa, 1960.
- [13] W. Matuszewski, M. Trojanowicz. Graphite paste-based enzymatic glucose electrode for flow injection analysis. Analyst, 113(5):735–738, 1988.
- [14] J. Matysik, E. Soczewiński, E. Żminkowska, M. Przegaliński. Chemia Analityczna. WNT, Warszawa, 1981.
- [15] J. Minczewski, Z. Marczenko. Chemia analityczna analiza instrumentalna tom3. PWN, Warszawa, 1978.
- [16] S. Raluca-Ioana, V. S. Jacobus Frederick, A.-E. Hassan. *Electrochemical sensors in bioanalysis*. Marcel Dekker INC, New York, 2001.
- [17] O. Songina. Miareczkowanie amperometryczne. WNT, Warszawa, 1972.
- [18] K. Stulik, V. Pacakov. J. Chromatogr. 1981.
- [19] W. Szczepaniak. Metody instrumentalne w analizie chemicznej. PWN, Warszawa, wydanie 4, 2002.
- [20] U. Tietze, C. Schenk. Układy półprzewodnikowe. WNT, Warszawa, wydanie 3, 1997.
- [21] M. Trojanowicz. Automatyzacja w analizie chemicznej. WNT, Warszawa, 1992.
- [22] S. Weber, W. Purdy. Analytica Chimica Acta. 1978.

Załączniki

Płyta CD zawiera pracę magisterską w wersji elektronicznej z rozszerzeniem pdf. Na płycie dołączonej do pracy magisterskiej umieszczono program napisany w środowisku LabVIEW 8.6. Program służy do generowania odpowiednich sygnałów, zbierania danych poprzez kartę DAQ z potencjostatu, przetwarzanie oraz wizualizację danych zebranych w trakcie przeprowadzania badań. Przygotowany program umożliwia także generowanie raportów z przeprowadzonych badań.