

SUFNILABOR



Vámos István

Építsünk potenciosztátot!

Bevezetés

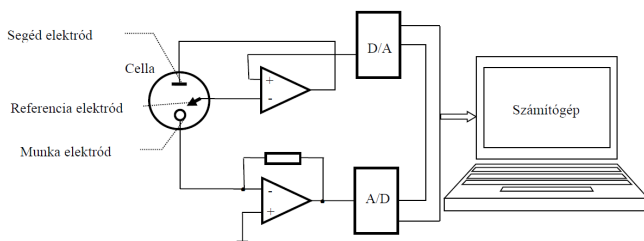
Az elektroanalitika három nagy témakörét oktatjuk a szakközépiskolákban: potenciometria, konduktometria és voltammetria. A „legmostohább” körülmények között a voltammetria van. Jelen összeállítás a voltammetriát szeretné könnyebben megérthetővé tenni. Elsősorban azzal, hogy a leírás egy mindenki számára elérhető és megépíthető potenciosztátot is tartalmaz.

Számos potenciosztátot építettem – elsősorban az interneten található leírások alapján. Ezeknek az a nagy hátránya, hogy elektronikai ismereteket és komoly manuális gyakorlatot igényelnek (nyomatott áramkör tervezés, SMD alkatrészek forrasztása stb.). Most olyan leírást adok közre, melyben kémia tanárok és diákok számára is olcsó, jól használható potenciosztát megépítését népszerűsíteném (a voltammetriás módszerek közül csak legegyszerűbb és legnépszerűbb ciklikus voltammetria leírását közlöm).

A potenciosztát persze önmagában csak eszköz. Diákok és tanárok számára a vele elvégezhető kísérletek lesznek a fontosak. A leírás második részében kipróbált kísérleti leírások találhatók. A potenciosztát segítségével tanulmányozhatók (és mérhetők) a redoxireakciók. Megmérhetjük például egy oldat C-vitamin-tartalmát, vagy tanulmányozhatjuk az $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ redoxireakciót. Természetesen ez csak két egyszerű példa, a sort szinte vég nélkül lehetne folytatni.

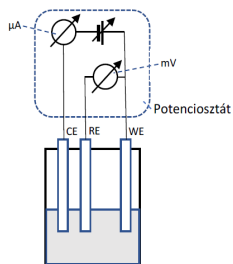
1. A potenciosztát

A potenciosztát nem kimondottan egyszerű felépítésű elektrokémiai műszer. A legegyszerűbb potenciosztát is néhány műveleti erősítőtől áll. A potenciosztátok manapság többnyire számítógéphez kapcsolódnak. A vezérlésnek és az adatfeldolgozásnak ez a legkézenfekvőbb lehetősége. Ez persze azt is jelenti, hogy a potenciosztát analóg/digitál (A/D konverter) és digitál/analog (D/A konverter) átalakítót is tartalmaz.



1. ábra. A potenciosztát elvi felépítése

A fenti ábránál egyszerűbben is elképzelhetjük a potenciosztátot. Lényege egy olyan változtatható potenciálú áramforrás, ahol az áramforrás két elektród segítségével (WE= munkaelektrod és CE= segédelektrod) a vizsgálandó oldatba merül. Van egy harmadik elektród is, a referencia elektród (RE), melynek potenciálja állandó (bármilyen oldatba is merítjük). Ehhez képest módosítjuk a munkaelektrod potenciálját. A mérés során a változó potenciál függvényében mérjük az oldaton áthaladó áramerősséget. Figyeljük, hogy milyen potenciálon indul meg a redoxireakció (minőségi jellemző); az áramerősség nagysága a vizsgált anyag koncentrációjával lesz arányos (mennyiségi jellemző).



2. ábra. Egy egyszerű voltammetriás mérőkör

A potenciosztát megépítése és programozása

Lássuk lépésenként a teendőket. Néhány elektronikai alkatrész megvásárlására lesz szükség. Van, amit elektronikai szaküzletben vehetünk meg, van, amit online rendelni érdemes. Az alkatrészjegyzék a következő:

5+1 db 10 k Ω -os ellenállás (0,125 W)

2+1 db 1 k Ω -os ellenállás (0,125 W)

2 db 10 μ F-os kondenzátor (16 V)

1 db 1000 μ F-os kondenzátor (16 V)

1 db 100 nF-os kondenzátor

2 db IC foglalat (14 lábas)

1 db TLV2264IN (vagy MCP604) integrált áramkör (DIL14) – más hasonló paraméterű ún.

4-es műveleti erősítő is megfelel

1db Seeeduino XIAO (*ezt rendelni érdemes (www.seeedstudio.com), ára 4.9 \$*)

1 db „C”-típusú USB kábel a számítógép és a Seeeduino összekötésére.

A listában szereplő +1 db 10 k Ω -os ellenállás, valamint az 1000 μ F-os kondenzátor és +1 db 1k Ω -os ellenállás a kipróbáláshoz szükséges ún. Dummy cellához kell (Dummy cella: a valódi mérőcellát helyettesítő elektromos kapcsolás; jelen esetben egy 10 k Ω -os ellenállás ill. egy 1 k Ω -os ellenállás sorba kötve egy 1000 μ F-os kondenzátorral).

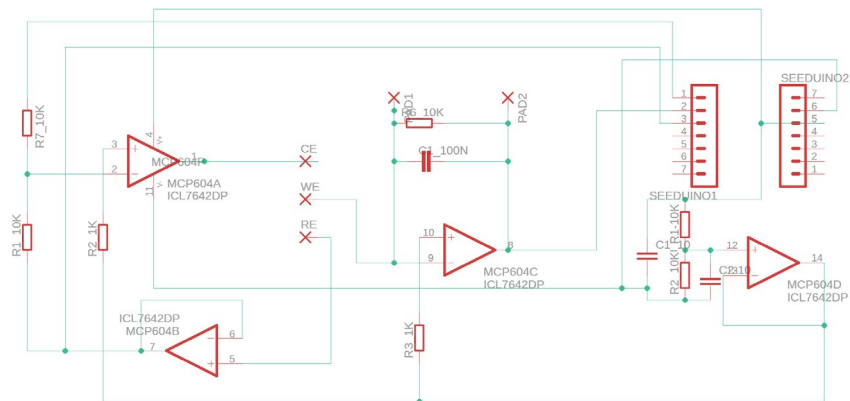
Az összes alkatrész ára együttesen maximum 3500 - 4000 Ft.

(IC, ellenállás, kondenzátor megrendelés pl. www.hestore.hu)

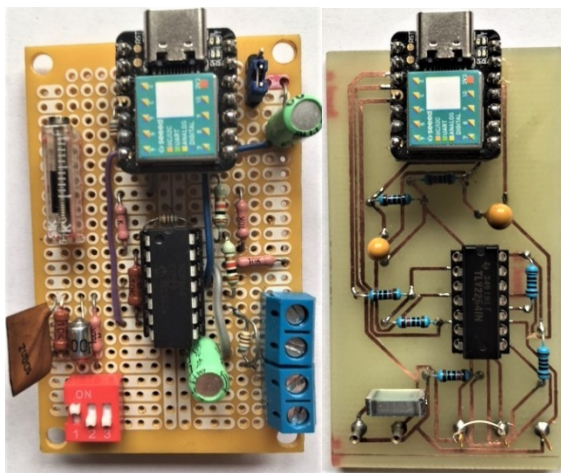
Nyomatott áramköri lapot igény esetén küldök;

istvan.vamos@gmail.com)

A kapcsolási rajzot (3. ábra) egy univerzális panelen is összeállíthatjuk, de sokkal megbízhatóbb és „elegánsabb”, ha nyomtatott áramköri lemezen (4a-b. ábra) készítjük el.



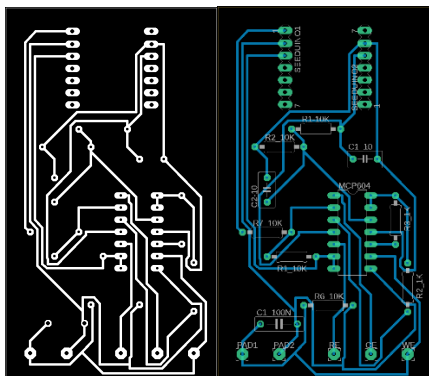
3. ábra. A potencióztát kapcsolási rajza



4a-b. ábra. A megépített potencióztát két változatban

A nyomtatott áramkört házilagosan is kimarathatjuk folírozott lemezből (mérete: 80x45 mm). Ennek elkészítésére számtalan internetes cikket, Youtube videót találhatunk.

(A potencióztát elkészíthető felületszerelt – SMD – változatban is. Az ehhez szükséges tudnivalókhöz keressék a szerzőt a fentebb megadott e-mail-címen.)



5. ábra. A nyomtatott áramköri rajz az alkatrészek beültetésével

Az alkatrészek beferrasztása után következik a kipróbálás. Ehhez számítógépünkre telepíteni kell egy „Arduino”-kat működtetni képes programot (Arduino IDE). Letöltése ingyenes (www.arduino.cc). Az általunk használt Arduino-klón (Seeeduno XIAO) nagy előnye, hogy 10 bites A/D átalakítóval és 12 bites D/A átalakítóval rendelkezik. Az Arduino működtetése és életre keltése egy kis programozási jártasságot igényel, de ez senkit ne riasszon vissza. A lépések könnyen követhetőek. Lásd: <https://wiki.seeedstudio.com/Seeeduno-XIAO/>

Az Arduino-k programozására is láthatunk itt példákat, de ezt megtanulni a potenciosztátunk működtetéséhez nem kell. Egyszerűen másoljuk be az alábbi sketch-et (sketch-nek nevezik az Arduino-k működtetéséhez használatos programokat).

```
int a=A0; //a DAC csatlakozás a Seeeduno-ra
int val=0; //a DAC változója;
float ct=A1; // az ADC bejövő változója, ez méri az áramerősséggel
arányos jelet
float fesz=A2; // az ADC bejövő változója, ez méri a cellán a feszültséggel
arányos jelet
float c=0 ; // áramerősség
float b=0; // feszültség
void setup () {
```

```
Serial.begin(9600);
pinMode(A0,OUTPUT);
pinMode(A1,INPUT);
pinMode(A2,INPUT);
}
void loop(){
//Start forward scan
  for(val=310; val<=730; val++){
    analogWrite(a,val);
    delay(60); //kb. 50 mV/sec scan-rate; Delay(30)>100 mV/sec
    c=analogRead(ct);
    b=analogRead(fesz);
    Serial.print ((b-550)*-3.1);Serial.print(",");
    Serial.print((c-472)*0.31); Serial.print(",");
    Serial.println();
  }
//Start revers scan
  for(val=730; val>=310; val--){
    analogWrite(a,val);
    delay(60); // kb. 50 mV/sec scan-rate; Delay(30)>100 mV/sec
    c=analogRead(ct);
    b=analogRead(fesz);
    Serial.print((b-550)*-3.1); Serial.print(",");
    Serial.print((c-472)*0.31); Serial.print(",");
    Serial.println();
  }
}
```

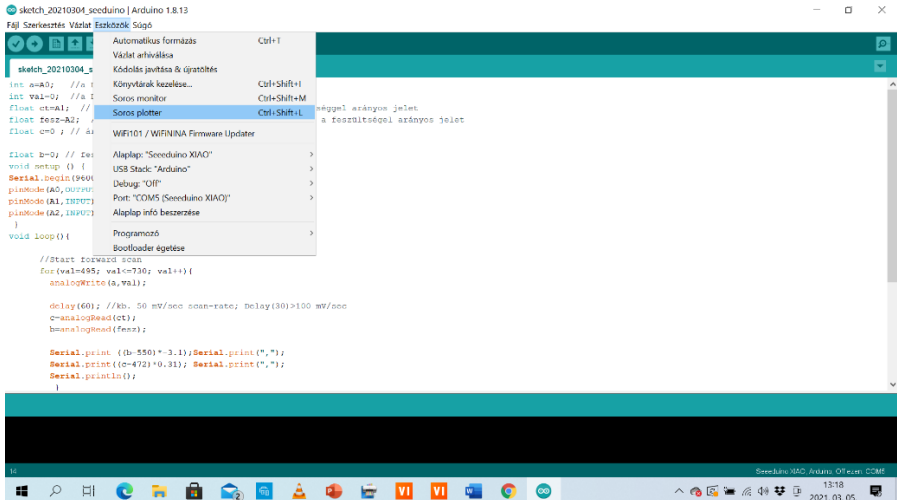
```
//Val:730>690 mV Val:495>0 mV>0  $\mu$ A Val:310>-544 mV
```

(a Val "bűvös" 730 és 310 határértéke a konkrét műveleti erősítőhöz lett megállapítva)

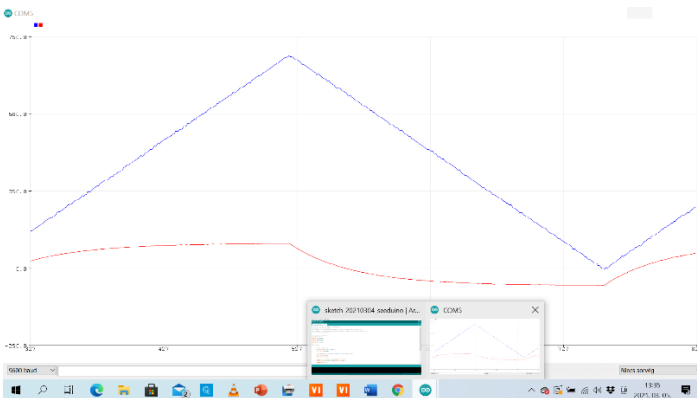
Néhány szó a programról. A kettős // -jel után írt magyarázó szöveget a program nem fordítja le. Kizárólag arra használatos, hogy a program változókat megmagyarázzuk. Pl. Az első program sorban közöljük, hogy az áramkörünk D/A-átalakítóját a Seeeduino A0-pontjához csatlakoztattuk. Programunkkal és a Seeeduino-val a megépített áramkörünkre növekvő feszültséget kapcsolunk (pl. 0 mV-tól 600 mV-ig) és közben figyeljük a CE-WE között átfolyó áramerősséget. Még mielőtt tényleges „kémiai” mérésbe kezdenénk, kössük össze a CE elektród bemeneti pontot az RE ponttal és ezen összekötött (rövidre zárt) pont és a WE közé kössünk egy 10 k Ω -os ellenállást. Ha áramkörünk jól működik, akkor a növekvő feszültségre növekvő áramerősséget kell kapnunk (Ohm-törvény).

Csatlakoztassuk a potenciosztátot az USB kábellel számítógépünkhöz. A program-sketch feltöltéséhez a megfelelő Arduino alaplapot és a COM portot ki kell választani.

A 6. ábrán látható, hogy az Alaplap: „Seeeduino XIAO”, a Port: „COM5 (Seeeduino XIAO)”. Kék színnel kiemelve látható a Soros plotter felirat. A sketch feltöltése után majd erre fogunk kattintani. De előtte fel kell tölteni a kis programunkat. A feltöltés a sötétebb zöldes-kék sávon található vízszintes nyíllal, pontosabban erre a nyílra való kattintással történik. Ha mindent jól csináltunk, akkor a legelső sorban üzenetet kapunk a sikeres feltöltésről. Indulhat az ellenőrzés. A soros plotter-re kattintva megnyílik egy új ablak, ahol kék színnel a feszültség, piros színnel az áramerősség alakulását szemlélhetjük. Mindkettőnek azonos menetű folytonos „V”-alakú jelnek kell lennie. Ha a 10 k Ω -os ellenállás helyett egy kondenzátorral sorba kötött ellenállást iktatunk a WE-CE(RE) közé, akkor láthatjuk a kondenzátor feltöltése és kisütése során kialakuló áramerősséget (7. ábra).



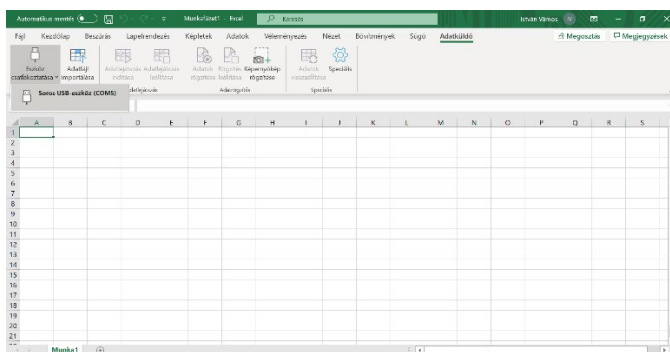
6. ábra Az Arduino IDE képernyője



7. ábra A feszültség profil (kék) és a $1000\ \mu\text{F}+1\ \text{k}\Omega$ -os „Dummy cella” által generált jel (piros)

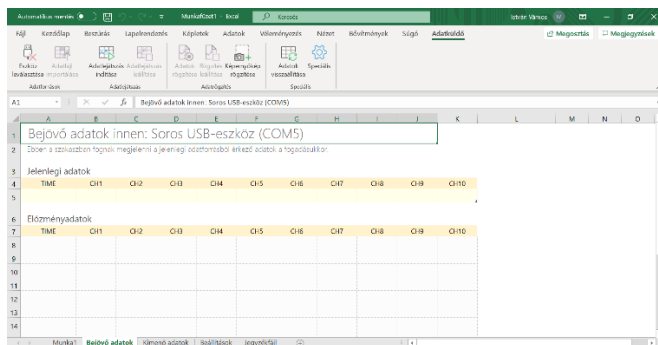
A gyári potenciosztátok készen megírt programokkal működnek. A DIY (do it yourself) potenciosztátunk működtetése és adatainak begyűjtése nehezebb. Főleg akkor, ha nem az idő függvényében szeretnénk látni a mért áramerősséget (az Arduino IDE csak ezt tudja), hanem a munkaelektrodra (WE) adott feszültség függvényében. Ennek programozása azonban messze meghaladja egy átlag felhasználó

tudását. Az EXCEL programnak van azonban egy bővítménye (Data Streamer = Adatküldő), ami kiegészít bennünket. Ehhez legelőször az EXCEL bővítményeiben be kell kapcsolni a fent említett funkciót. Potenciosztátunk továbbra is legyen csatlakoztatva a számítógéphez. Megnyitjuk az EXCEL programot. Bal alsó sarok: *Beállítások*, erre klikk, majd *Bővítmények*. Új ablak jelenik meg. Itt keressük meg a *Microsoft Data Streamer for EXCEL*. Lépjünk rá az egérrel és kijelölve kapcsoljuk be ezt a bővítményt. Ha sikerült, akkor az EXCEL programunk felső sorában megjelenik egy új felirat: „Adatküldő”. Erre klikkelve újabb ablak nyílik meg (8. ábra).



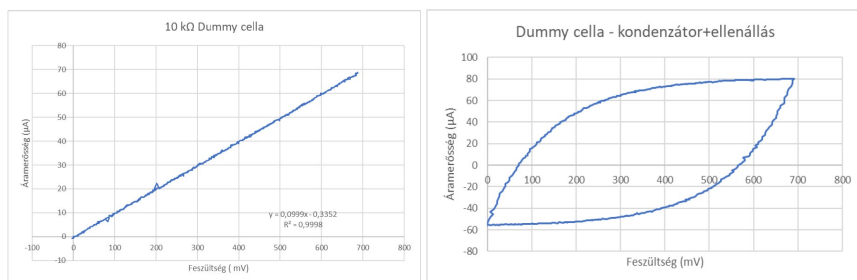
8. ábra. EXCEL – Data Streamer

Az *Eszköz csatlakoztatására* klikkelve megjelenik a „Soros USB-eszköz (COM5)” felirat. Természetesen más COM-port esetén nem a COM5 látható. Új ablak (9. ábra).



9. ábra. EXCEL – Data Streamer

Az alsó sorban klikk a „Beállítások”-ra, ahol módosítani kell az *Adatok időköze*, *Adatsorok*, *Adatcsatornák* értékeit, rendre: 60, 1000 és 2-re. Ezek után két oszlopot látunk már csak (a 10 helyett), és az adat lejátszás indítására az oszlopaink megtelnek adatokkal. Ha ezeket rögzíteni (azaz eltárolni szeretnénk egy file-ba), akkor az *Adatok rögzítése* ikonra kattintunk. Ha vége a rögzítésnek, akkor a *Rögzítés* leállítása, majd a *File*-ba mentés következik. Ezt követően lekapcsolódunk az Eszköztől (*Eszköz leválasztása*). Az *Adatfile* importálása után két oszlopban megjelennek a mért adataink. Ezt a két oszlopot kijelölve a szokásos módon grafikont készítünk (*Beszúrás*, *Diagramok* stb.). A korábban említett ellenállás és kondenzátor-ellenállás Dummy cellával kirajzolt görbéket az alábbiakban láthatjuk.

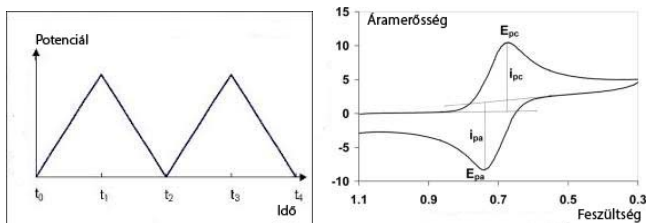


10. ábra. EXCEL – Data Streamer segítségével felvett adatok Dummy cellás grafikonjai

Itt szeretném megjegyezni, hogy a potenciosztáttal kb. $\pm 60 \mu\text{A}$ áramerősség mérhető, amit módosíthatunk, ha a TIA (harmadik műv. erősítő) ellenállás értékén változtatunk (vagyis méréshatárt válthatunk; ezt segíti a PAD1-PAD2). A ciklikus voltammetriában használt $V(\text{start})$ és $V(\text{stop})$ értékek a sketch-ben a val-változóval módosíthatók. A megépített potenciosztát kb. $\pm 600 \text{ mV}$ közötti értékek beállítását teszi lehetővé.

Pár szó a ciklikus voltammetriáról

A ciklikus voltammetriánál háromszög alakú polarizációs feszültség-idő függvényt alkalmazunk. A ciklus felénél polaritást váltunk, ez lehetővé teszi, hogy az első fél ciklusban lejátszódó elektródfolyamat terméke az ellentétes polarizáló hatásra visszaalakuljon a kiindulási anyaggá.



11. ábra. A ciklikus voltammetria jellegzetes feszültség-idő ill. áram-feszültség görbéje

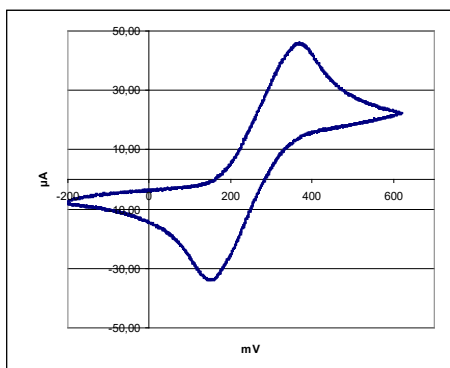
2. Kísérletek a potenciosztáttal

Ciklikus voltammetria (1)

Szükséges anyagok

(a) 5 mM-os $K_3Fe(CN)_6$ 1 M KNO_3 oldatban

Feszültségtartomány: 600 – (–200) mV ; S_{rate} : 0,05 (V/s);



12. ábra A $K_3Fe(CN)_6$ -oldat ciklikus voltammetriás görbéje

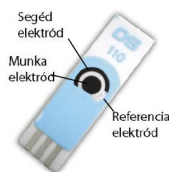
Ha az első félciklus *oxidáció*: $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$

a második fél ciklus *redukciós* folyamat: $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$

A ciklikus voltammogram egyik legfontosabb információja az elektródreakció reverzibilitása!

(b) Hasonló kísérleti körülmények között tanulmányozhatjuk az $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redoxirendszert vas(III)-klorid oldatban (FeCl_3 koncentráció: 5% 100 mM 1 M-os HCl oldatban).

Az utóbbi időben beszerezhetővé váltak olcsó szitanyomott elektródok (Screen Printed Electrode; SPE). Ilyenre készültek a CV-görbék. Ennek hiányában kísérletezhetünk 2 grafitceruza bélével (WE és CE) ill. egy Ag-dróttal (RE).



13. ábra. Szitanyomott (SPE) elektród

Ciklikus voltammetria (2)

C-vitamin-tartalom meghatározása ciklikus voltammetriával

Feszültségtartomány: 100 – 450 mV ; S_{rate} : 0,02 (V/s);

Mérés kalibrációs oldatsorozat segítségével

Törzsoldat: 10 g/dm³ aszkorbinsavoldat (0,250 mg/25 ml-es mérőlombik)

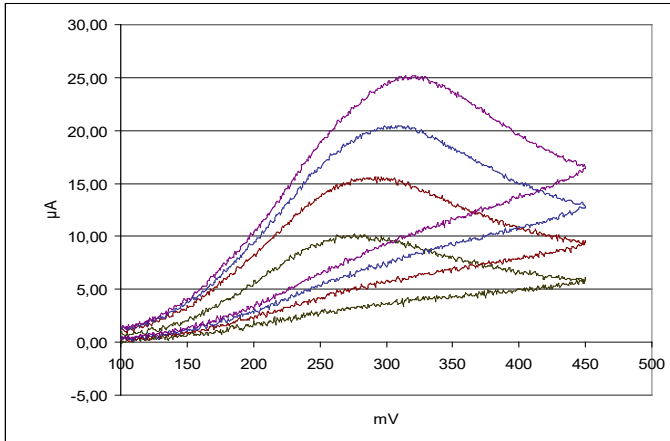
Puffer: pH= 4,6 Na-acetát puffer (56 ml 96%-os ecetsav + 37 ml 25%-os NH_3 -oldat/1 dm³)

Ismeretlen minta: 100 μL törzsoldat (10 ml deszt. víz+1 ml puffer) – **91 mg/L C-vitamin**

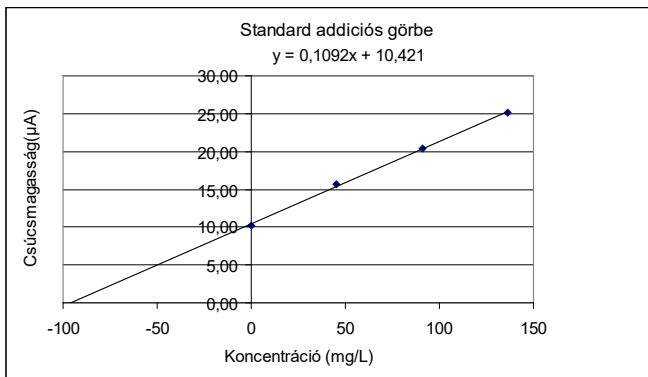
Standard addíció: 3 x 50 μL törzsoldat

Standard addíciós görbe alapján az **ismeretlen minta C-vitamin-tartalma: 95,4 mg/L**

(x-tengely koncentráció, y-tengely csúcsmagasság az EXCEL-ből)



14. ábra. A C-vitamin ciklikus voltammetriás görbéi



15. ábra. A C-vitamin-mérés standard addíciós görbéje