

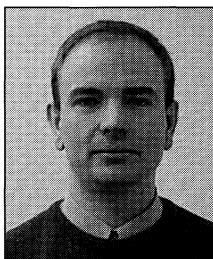
Piotr JASIŃSKI, Teresa ZAJT

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ ELEKTRONIKI TELEKOMUNIKACJI I INFORMATYKI

Potencjostat z procesorem sygnałowym

Mgr inż. Piotr JASIŃSKI

– asystent w Katedrze Elektroniki Medycznej i Ekologicznej, Wydział Elektroniki Telekomunikacji i Informatyki, Politechnika Gdańska.



Dr inż. Teresa ZAJT

– adiunkt w Katedrze Elektroniki Medycznej i Ekologicznej, Wydział Elektroniki Telekomunikacji i Informatyki, Politechnika Gdańska.



Streszczenie

Przedstawiono system pomiarowy do oznaczeń elektrochemicznych, złożony z potencjostatu, układu startowego procesora DSP oraz komputera klasy PC. Pokazano możliwości pomiarowe systemu oraz sposób obróbki danych pomiarowych, polegający na 256 punktowej analizie FFT w czasie rzeczywistym. Podano również wyniki przykładowych eksperymentów.

Abstract

The measurement system for the electrochemical determination is presented. This system is composed of the potentiostat, DSP Starter Kit and personal computer. The measurement possibilities of the system and data acquisition based on 256 – point real time FFT analysis are given. The results of the example experiments are also described.

Wstęp

Jedną z częściej stosowanych metod instrumentalnych w analizie śladowej jest woltamperometria inwersyjna nazywana także woltamperometrią z zateżaniem lub woltamperometrią stripingową. Odznacza się ona, w porównaniu z innymi metodami instrumentalnymi, stosunkowo dużą czułością oznaczania, a jednocześnie krótkim czasem wykonania oznaczenia i małymi kosztami aparaturowymi.

W pierwszym etapie metody następuje wydzielenie śladowych ilości oznaczanych substancji na elektrodzie i jednocześnie ich zagęszczenie. W drugim etapie anodowego rozpuszczania następuje oznaczanie. W zależności od zastosowanej techniki rejestracji w tym etapie, można dokonywać oznaczeń pierwiastków o różnych stężeniach. Stałoprądowa technika rejestracji dotyczy stężeń nie mniejszych niż 10^{-6} – 10^{-8} mol/l, natomiast technika zmiennoprądowa sinusoidalna lub impulsowa obniża tę granicę do wartości rzędu 10^{-8} – 10^{-10} mol/l. Dalsze przesunięcie granicy oznaczalności można uzyskać dzięki zastosowaniu ręciovwej elektrody błonkowej, która pozwala na oznaczanie zawartości 10^{-10} – 10^{-11} mol/l. Błonkowa elektroda ręciowa nie tylko zwiększa czułość, ale także selektywność metody ze względu na to, że w niewielkiej objętości błonki następuje większe stężenie oznaczanego składnika i szybsze przechodzenie jego do roztworu. Pozwala to na uzyskiwanie węższych i wyższych pików na rejestrowanych krzywych. Dotychczas opracowano metody oznaczania około 30 pierwiastków przy użyciu elektrod ręciovych.

Woltamperometria inwersyjna jest szeroko stosowana w analizie materiałów o wysokiej czystości, żywności, wód powierzchniowych i gruntowych, preparatów farmaceutycznych, materiałów biologicznych.

Ze względu na niewątpliwe zalety omawianej metody oraz powszechność jej stosowania, celowe wydaje się prowadzenie prac

mających na celu doskonalenie aparatury pomiarowej, przez wprowadzanie technik pomiarowych zwiększających czułość oraz wykorzystanie standardowych układów procesorowych oraz komputera do sterowania pomiarami i obróbki danych pomiarowych. W niniejszej pracy zaprezentowany jest system pomiarowy złożony z potencjostatu, układu startowego procesora DSP Texas Instruments TMS320C31 oraz komputera klasy PC.

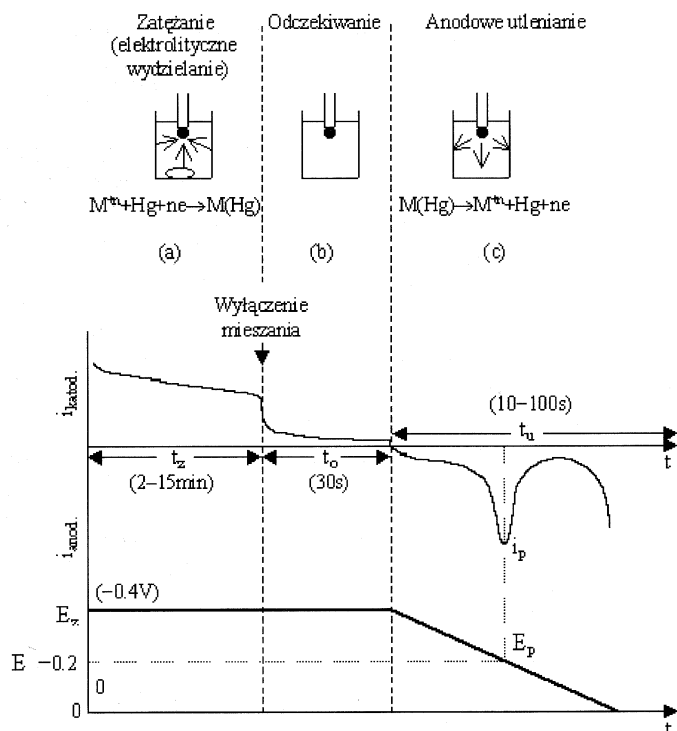
Zasada woltamperometrii inwersyjnej

Anodowa woltamperometria inwersyjna (ang. Anodic Stripping Voltammetry – ASV) jest wykorzystywana głównie do określania stężenia śladowych ilości metali, które są elektrolitycznie osadzone na elektrodzie (zateżane) w procesie redukcji. Metoda jest szczególnie efektywna w przypadku metali, które rozpuszczają się w rtęci tworząc amalgamaty.

Analiza przebiega dwustopniowo. W pierwszym etapie, oznaczany składnik jest elektrolitycznie osadzany na powierzchni elektrody, przy ustalonym potencjale elektrolizy. Właściwy potencjał powinien znajdować się na plateau prądu dyfuzyjnego stałoprądowej krzywej polarograficznej [1]. Podczas wydzielenia roztwór jest mieszany, aby zapewnić szybszy dopływ depolaryzatora do elektrody i zmniejszyć grubość warstwy dyfuzyjnej. Depolaryzator oznacza substancję, która w odpowiednim zakresie potencjałów wydziela się na elektrodzie, zmniejszając wartość polaryzacji tej elektrody. Warstwę dyfuzyjną tworzy warstwa elektrolitu przy elektrodzie o zmniejszonym stężeniu jonów elektroaktywnych w porównaniu do stężenia tych jonów w głębi roztworu, która powstaje na skutek polaryzacji dyfuzyjnej. Efektywność wydzielenia zależy w dużym stopniu od grubości tej warstwy. Aby zmniejszyć grubość warstwy dyfuzyjnej roztwór powinien być intensywnie mieszany. Wydzielenie powoduje wzrost stopnia stężenia depolaryzatora na powierzchni elektrody.

Po etapie wydzielenia następuje krótki czas odczekiwania, około 30 – 60s (rys. 1). Potencjał wydzielenia w dalszym ciągu polaryzuje elektrodę pracującą, ale zatrzymane zostaje mieszanie. Pozwala to na zanik prądu konwekcyjnego, powstałego w wyniku mieszania, oraz daje czas na stabilizację amalgamatu.

W ostatnim etapie pomiaru roztwór również nie jest mieszany. Potencjał zmienia się w kierunku wartości bardziej dodatnich. Przy charakterystycznym potencjale wydzielone atomy metalu są usuwane z elektrody do roztworu przez utlenianie do formy jonowej. Wartość prądu związanego z utlenianiem anodowym jest rejestrowana w postaci krzywej woltamperometrycznej, na której występują gwałtowne zmiany natężenia (ostre wcięcia) przy potencjałach



Rys. 1. Zasada metody ASV podczas oznaczania miedzi (a) zatężanie przy potencjale E_z ; roztwór mieszany, (b) odczekiwanie; wyłączenie mieszania, (c) anodowe utlenianie ($n=10-100$ mV/s)

odpowiadających utlenianiu oznaczanych metali. Potencjały, przy których występują kolejne wcięcia pozwalają na identyfikację odpowiednich metali. Głębokość wcięcia jest proporcjonalna do maksymalnego natężenia prądu anodowego, a więc i do początkowego stężenia depolaryzatora w roztworze. Stosując np. metodę dodawania wzorca (metoda dodatków) i mierząc głębokość wcięć na krzywych otrzymanych po dodaniu roztworu wzorcowego o znanym stężeniu oznaczanego składnika przeprowadza się oznaczenia ilościowe [1].

Ważne jest, aby podczas każdego eksperymentu taka sama ilość jonów metalu była wydzielana na elektrodzie. Wobec tego temperatura i mieszanie próbki roztworu muszą być stałe i powtarzalne a czas wydzielania dokładnie kontrolowany zarówno dla próbek badanych, jak i po dodaniu wzorca. Wykonanie analizy próbki z dodatkiem wzorca przebiega identycznie, obejmując etapy elektrochemicznego wydzielania i anodowego utleniania.

Natężenie prądu anodowego w drugim etapie analizy można mierzyć różnymi technikami a nie tylko woltamperometrią stałoprądową (ang. Linear Scan Voltammetry – LSV). Można stosować technikę zmiennoprądową sinusoidalną, prostokątną lub pulsową. Otrzymuje się wówczas sygnały w postaci pików. W prezentowanym tutaj systemie pomiarowym wykorzystano technikę zmiennoprądową sinusoidalną.

W woltamperometrii zmiennoprądowej sinusoidalnej na stałe, liniowo zmieniające się w czasie napięcie przykładane do elektrod celki pomiarowej, nakłada się napięcie sinusoidalne. Amplituda sygnału sinusoidalnego wynosi zazwyczaj kilkanaście mV (na ogół od 5 do 50 mV), natomiast częstotliwość zawiera się w przedziale od kilkudziesięciu do kilkuset Hz. Płynący w obwodzie celki prąd zawiera poza składową prądu stałego również składową zmienną. Składowa stała całkowitego prądu wyjściowego jest elektronicznie eliminowana, natomiast sygnałem użytecznym jest składowa zmienna prądu przedstawiana w funkcji potencjału stałego. Prąd piku zależy od takich czynników jak, stężenie depolary-

zatora i amplituda przykładanego napięcia zmiennego. Im stężenie depolaryzatora w głębi roztworu jest większe, tym większe jest natężenie rejestrowanego prądu. Zwiększenie amplitudy zwiększa czułość pomiaru na skutek wzrostu natężenia prądu, jednak zbyt duża amplituda może powodować, że układ pomiarowy stanie się układem nieliniowym.

Opis systemu pomiarowego

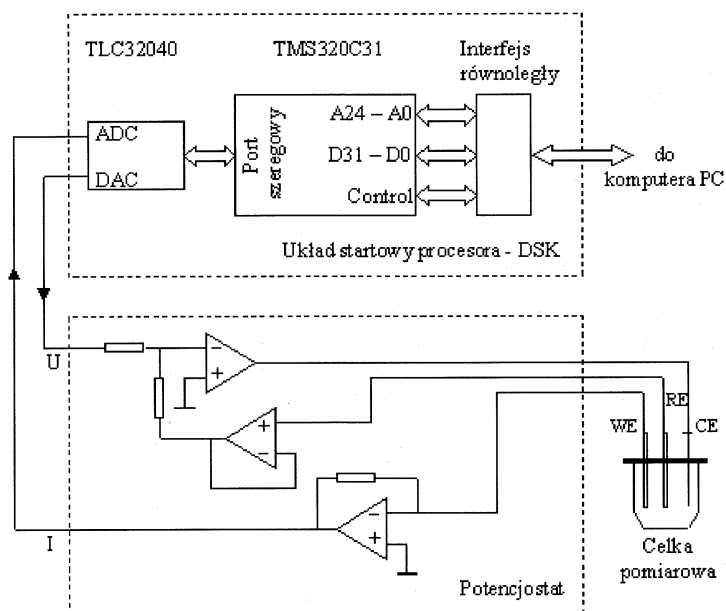
System pomiarowy, którego schemat blokowy przedstawiony jest na rys. 2, składa się z układu startowego procesora sygnałowego TMS320C31 – DSP Starter Kit (DSK), potencjostatu, celki pomiarowej i komputera PC.

Układ startowy procesora – DSK zawiera: procesor sygnałowy TMS320C31, układ interfejsu analogowego TLC32040 oraz standardowe złącze równoległe do komunikacji z komputerem [4], [5]. Wybór gotowego układu startowego DSK do budowy systemu podyktowany był dążeniem do uproszczenia prac związanych z realizacją projektu. Układ DSK posiada pakiet procedur umożliwiających komunikację pomiędzy komputerem PC i układem DSK z wykorzystaniem łącza Centronics komputera. Pozwoliło to na eliminację tego zadania z procesu realizacji projektu.

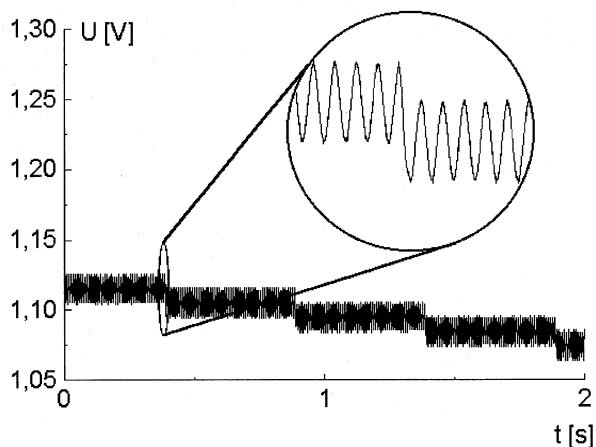
Zadaniem procesora sygnałowego jest wykonanie programu przesłanego z komputera PC. Procesor generuje sygnał pobudzający, którym jest przebieg sinusoidalny nałożony na wolnozmiennie napięcie schodkowe i przesyła go przez port szeregowy do układu interfejsu analogowego. Procesor sygnałowy wykonuje też obróbkę danych pomiarowych pobieranych za pośrednictwem interfejsu analogowego, polegającą na 256 punktowej analizie FFT w czasie rzeczywistym. Wyniki analizy przesyłane są do komputera PC.

Układ interfejsu zawiera:

- anty – aliasowy pasmowy filtr wejściowy,
- 14 – bitowy przetwornik A / D,
- 14 – bitowy przetwornik D / A,
- wejściowe dolnoprzepustowe filtry rekonstrukcyjne wykonane w technologii C – przełączane,
- port szeregowy do komunikacji z procesorem.



Rys. 2. Schemat blokowy systemu pomiarowego



Rys. 3. Sygnał pobudzający złożony z przebiegu sinusoidalnego nałożonego na wolnozmiennie napięcie schodkowe

Zadaniem tego układu jest konwersja sygnału generowanego przez procesor sygnałowy z postaci cyfrowej na postać analogową (rys. 3). Dokonuje on także próbkowania sygnału wejściowego, czyli odpowiedzi układu na pobudzenie oraz przesłania pobranych wartości do procesora sygnałowego.

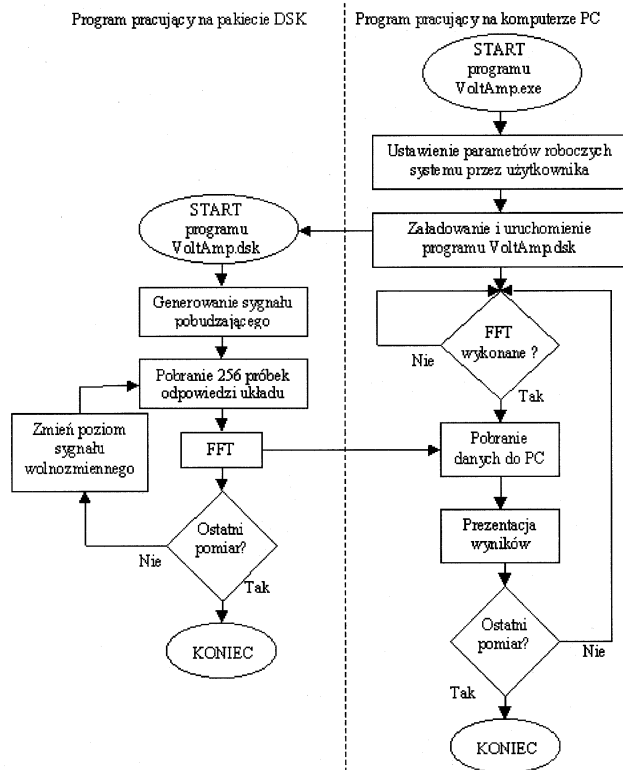
Interfejs równoległy układu startowego procesora sygnałowego stanowi połączenie pomiędzy komputerem PC a procesorem sygnałowym TMS320C31. Umożliwia on, w sposób zorganizowany, sterowanie i wymianę danych pomiędzy tymi urządzeniami.

Potencjostat jest urządzeniem, które umożliwia polaryzację elektrody pracującej (WE) odpowiednim napięciem oraz pozwala na pomiar prądu płynącego przez tę elektrodę [2]. Jego zadaniem jest kontrolowanie potencjału elektrody pracującej względem elektrody odniesienia (RE). Trzecią elektrodą w celce elektrochemicznej jest elektroda pomocnicza (CE). Prąd płynie między elektrodą pracującą i pomocniczą. Zastosowany w potencjostacie przetwornik prąd/napięcie zamienia prąd płynący przez celkę na proporcjonalne do niego napięcie.

Potencjostat połączony jest z układem DSK za pośrednictwem wyjścia i wejścia analogowego tego układu. Sygnał generowany przez procesor sygnałowy zamieniany jest na postać analogową i podawany do układu potencjostatu (wejście U) a następnie na układ elektrod. Sygnał z elektrody pracującej, będący odpowiedzią układu na pobudzenie, przechodzi przez potencjostat (wyjście I) i podawany jest z powrotem na analogowe wejście układu DSK. Następnie następuje jego zamiana na postać cyfrową i dalsza obróbka przez procesor sygnałowy.

Oprogramowanie, które obsługuje system pomiarowy składa się z dwóch współpracujących z sobą programów (rys.4). Pierwszy z nich VoltAmp.exe pracuje na komputerze PC, zaś drugi VoltAmp.dsk w układzie procesora sygnałowego DSK.

Oprogramowanie komputera PC stanowi interfejs użytkownika z systemem pomiarowym. Za pomocą uruchomionego na komputerze programu, użytkownik może ustawić parametry robocze systemu. Komputer przesyła także program VoltAmp.dsk wraz z parametrami roboczymi do procesora sygnałowego i uruchamia go. Program VoltAmp.exe został napisany w języku C++. Program VoltAmp.dsk jest programem przygotowanym w assemblerze. Głównym zadaniem tego programu jest generacja sygnału pomiarowego zgodnego z wcześniej ustawionymi parametrami oraz analiza FFT sygnału odpowiedzi. Analiza FFT odbywa się po każdorazowej zmianie schodka sygnału pobudzającego na podstawie pomierzonych 256 próbek sygnału odpowiedzi. W czasie działania programu VoltAmp.dsk, komputer PC, w stałych odstępach, związanych z czasem trwania pojedynczego schodka sygnału pobudzającego, pobiera z układu DSK dane odpowiadające wybranej czę-



Rys. 4. Algorytm działania systemu pomiarowego

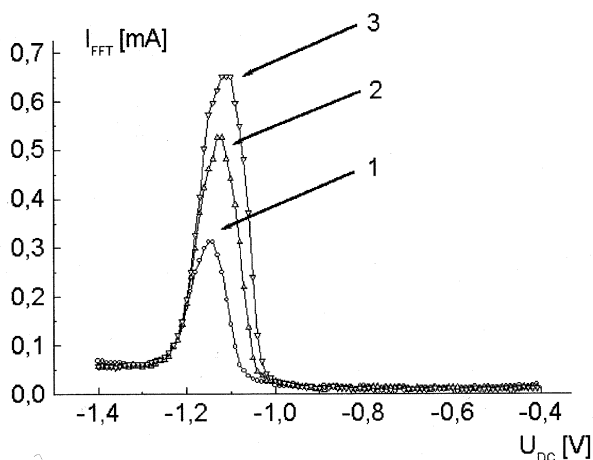
stotliwości z widma sygnału FFT. Jest to możliwe dzięki ustaleniu częstotliwości próbkowania równej wielokrotności częstotliwości sygnału pobudzającego. W tym przypadku sygnałowi sinusoidalnemu odpowiada dokładnie jeden prążek o ściśle określonym miejscu występowania w widmie FFT. Oprogramowanie na komputerze PC dokonuje prezentacji wyników na wykresie oraz ich zapis do pliku.

Wyniki eksperymentu

W przeprowadzonym eksperymencie, elektrodą pracującą był pręt grafitowy impregnowany zatopiony w żywicy epoksydowej o dużej odporności chemicznej. Na czynną powierzchnię elektrody nanoszono błonkę rtęci metodą in situ, tzn. przez dodanie do analizowanego roztworu określonej ilości jonów rtęci i następnie redukcjonowanie rtęci wraz z oznaczanymi jonami. Elektrodą pomocniczą był drut platynowy wklejony w rurkę szklaną za pomocą żywicy epoksydowej a elektrodą odniesienia – nasycona elektroda kalomelowa (NEK). Próbką badana zawierała 9 ml roztworu KCl o stężeniu 1 mol/l stanowiącego elektrolit podstawowy, 1 ml roztworu HgCl_2 o stężeniu 10^{-4} mol/l do tworzenia błonki rtęci oraz zwiększoną stopniowo ilość roztworu ZnSO_4 o stężeniu $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, który zawierał oznaczane jony cynku.

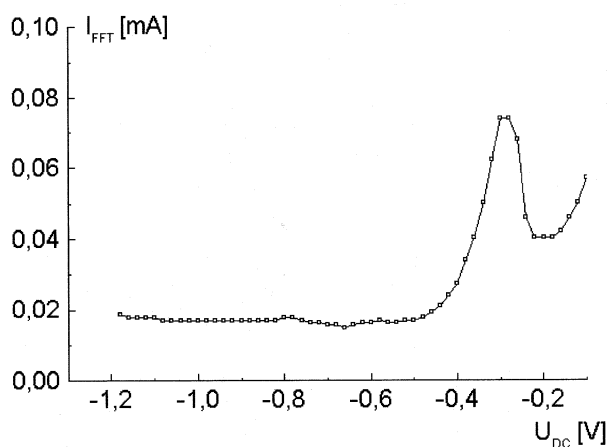
Parametry sygnału pobudzającego dobrano następująco: czas trwania pojedynczego schodka sygnału wolnozmiennego wynosił 0.5 s, wysokość schodka – 10 mV, amplituda sygnału sinusoidalnego – 10 mV, częstotliwość sygnału sinusoidalnego – 130 Hz. Zateżanie prowadzone było przy potencjale -1.4 V na elektrodzie pracującej względem NEK a czas zateżania wynosił 120 s. W czasie anodowego utleniania potencjał sygnału schodkowego zmieniał się od wartości -1.4 V do -0.4 V. Dla potencjału, odpowiadającego potencjałowi utleniania cynku (-1.1 V) zarejestrowano krzywe anodowego utleniania cynku przedstawione na rys. 5. Poszczególne krzywe otrzymano dla 0.25 ml roztworu ZnSO_4 w celce pomiarowej (krzywa 1), 0.50 ml ZnSO_4 (krzywa 2) i 0.75 ml ZnSO_4 (krzywa 3).

Wykonano także analizę próbek wody pitnej w zestawie pomiarowym opisanym wyżej. W celce pomiarowej znajdowało się 5 ml



Rys. 5. Krzywe voltamperometryczne anodowego utleniania cynku zarejestrowane techniką zmiennoprądową sinusoidalną: 1 – 0.25 ml, 2 – 0.50 ml, 3 – 0.75 ml roztworu $ZnSO_4$ w próbce

roztworu KCl o stężeniu 1 mol/l, 1 ml roztworu $HgCl_2$ o stężeniu 10^{-4} mol/l oraz 5 ml wody pitnej. W stosunku do eksperymentu związanego z oznaczaniem cynku, zmieniono potencjał załączenia do wartości -1.2 V, zakres zmian sygnału schodkowego w czasie anodowego utleniania od -1.2 V do 0 V oraz wysokość schodka do wartości 20 mV. Zarejestrowana w takich warunkach krzywa voltamperometryczna wykazuje znaczną zawartość miedzi w analizowanej próbce wody pitnej (rys. 6) oraz nieznaczne ilości jonów innych metali, które mogą być zarejestrowane w postaci wyraźnie widocznych pików poprzez zmianę niektórych parametrów eksperymentu. Parametrami tymi mogą być: wydłużenie czasu załączenia, zwiększenie szybkości zmian sygnału schodkowego, zwiększenie amplitudy sygnału sinusoidalnego oraz zawężenie zakresu zmian potencjału przy anodowym utlenianiu do wartości -0.5 V w celu wyeliminowania z rejestrowanego voltamperogramu nieporównywalnie dużego pików, związanego z utlenianiem miedzi.



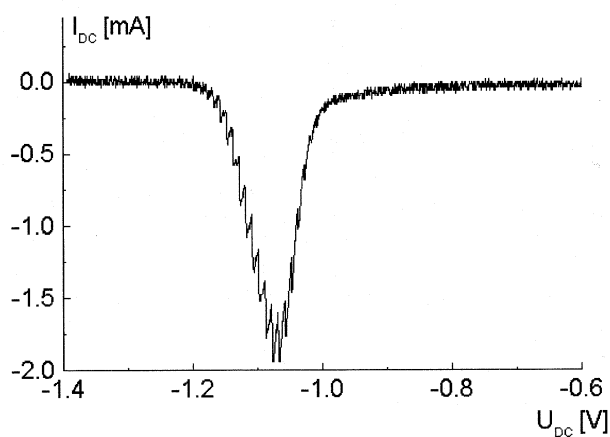
Rys. 6. Krzywa voltamperometryczna anodowego utleniania próbek wody pitnej, zarejestrowana techniką zmiennoprądową sinusoidalną

Wnioski

Wraz ze wzrostem poziomu zanieczyszczeń środowiska, w którym żyje człowiek, coraz większy nacisk kładzie się na możliwość monitorowania stanu tych zanieczyszczeń i wczesnego reagowania w przypadkach przekroczenia dopuszczalnych norm skażenia. Istnieje zatem zapotrzebowanie na proste, niezawodne, o nie-

wielkich gabarytach i prostej obsłudze a przy tym niedrogi przyrządy pomiarowe do takich zastosowań. Przedstawiony w pracy system pomiarowy, zrealizowany w oparciu o standardowy układ procesora sygnałowego spełnia te wymagania. Zapewnia powtarzalność warunków przeprowadzania poszczególnych eksperymentów a jednocześnie pozwala na łatwe wprowadzanie zmian wartości wybranych parametrów analizy.

Zastosowanie w pomiarach techniki FFT oraz rejestracja odpowiedzi tylko w oparciu o ekstrakcję prążka z widma odpowiedzi odpowiadającego częstotliwości sinusoidalnego sygnału pobudzającego pozwoliło na znaczną redukcję zakłóceń i szumów. Rejestrowane krzywe mają regularny kształt (rys. 5), bez charakterystycznych skoków, związanych z ładowaniem i rozładowaniem warstwy podwójnej, widocznych na krzywych voltamperometrycznych otrzymywanych przy schodkowym sygnale pobudzającym (rejestracja na ekranie oscyloskopu techniką stałoprądową – rys. 7).



Rys. 7. Krzywa voltamperometryczna anodowego utleniania cynku, zarejestrowana na ekranie oscyloskopu techniką stałoprądową przy schodkowym sygnale pobudzającym

Rejestrowanie widma odpowiedzi pozwala także na wykonywanie pomiarów techniką drugiej harmonicznej, polegającą na analizie prążka w widmie odpowiedzi prądowej o częstotliwości dwukrotnie wyższej niż częstotliwość sygnału pobudzającego. Technika ta znajduje zastosowanie zarówno w badaniach kinetyki reakcji elektrodowych jak i w badaniach analitycznych. Przydatna jest zwłaszcza w badaniach kinetyki szybkich reakcji elektrodowych, której efekty nie ujawniają się przy niższych częstotliwościach. Związane jest to ze znacznym zmniejszeniem prądów ładowania warstwy podwójnej przy wyższych częstotliwościach [3].

Zaprezentowany system pomiarowy jest więc wygodnym w użyciu, o dobrych właściwościach metrologicznych urządzeniem analitycznym, nadającym się zarówno do prowadzenia rutynowych oznaczeń jak też do badań związanych z kinetyką reakcji elektrodowych.

Literatura

- [1] A. CYGAŃSKI: Metody elektroanalizy. Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa 1991.
- [2] J. A. VON FRAUNHOFER, C. H. BANKS: Potentiostat and its Applications, Butterworths, London 1977.
- [3] D. E. SMITH: AC Polarography and Related Techniques: Theory and Practice. Marcel Dekker, Inc., New York 1966.
- [4] SLAS014E – Revision, Texas Instruments 1995.
- [5] TMS320C3x DSP Starter Kit User Guide, Texas Instruments 1996.