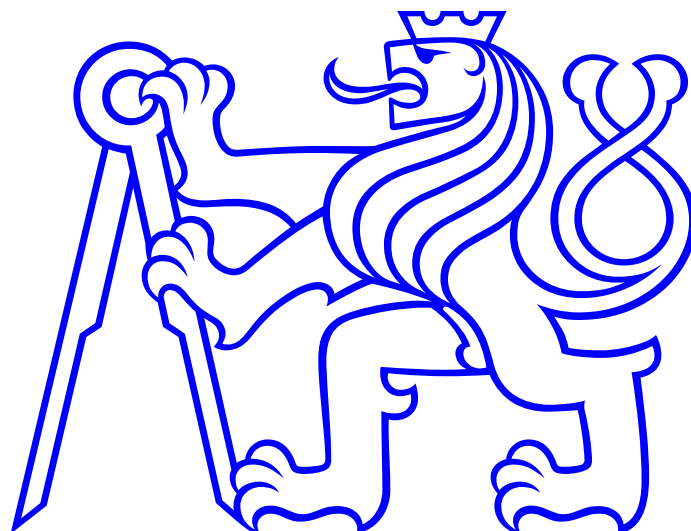


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ

Fakulta elektrotechnická



Cyklická voltametrie pro senzorové aplikace

Cyklická voltametrie pro senzorové aplikace

Cyclic voltammetry for sensor applications

Bakalářská práce

Studijní program: Elektronika a komunikace

Vedoucí práce: Ing. Alexandr Laposa

Kamila Sedláková

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Sedláková** Jméno: **Kamila** Osobní číslo: **474743**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra mikroelektroniky**
Studijní program: **Elektronika a komunikace**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Cyklická voltametrie pro senzorové aplikace

Název bakalářské práce anglicky:

Cyclic Voltammetry for Sensor Applications

Pokyny pro vypracování:

1. Prostudujte teoretické základy elektrochemických analytických metod, zaměřte se zejména na voltametrické metody.
2. Seznamte se s obsluhou potenciostatu Ossila a Keithley 2450-EC.
3. Pro vybrané analyty změřte jejich voltamogramy při různých koncentracích a rychlostech měření.
4. Interpretujte naměřené výsledky, analyzujte vliv materiálu elektrod, použitého elektrolytu, rychlosti polarizace, měřicí metody.
5. Vytvořte laboratorní úlohu použitelnou při výuce senzorů.

Seznam doporučené literatury:

1. Bard, A. J. a Faulkner, L.R., Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, Wiley, 2001, 864 s, ISBN 978-0-471-04372-0.
2. Wang, J., Analytical Electrochemistry, Wiley 2006, 272 s, ISBN 978-0-471-67879-3.
3. Escarpa A. a Lo, M. A., Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors, Springer, 2014, 713 s, ISBN 978-1-4939-0675-8

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Alexandr Laposa, Ph.D., katedra mikroelektroniky FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **01.02.2021** Termín odevzdání bakalářské práce: _____

Platnost zadání bakalářské práce: **30.09.2022**

Ing. Alexandr Laposa, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Pavel Hazdra, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studentky

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně a že jsem uvedla veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

Datum: 9.8.2021

.....

Kamila Sedláková

Poděkování:

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu Ing. Alexandru Laposovi za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování bakalářské práce.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá elektrochemickou měřicí metodou cyklická voltametrie a principy využití pro senzorové aplikace. Popisuje základní elektrochemické procesy, které probíhají na elektrodách a v roztocích z hlediska pohybu kladného a záporného náboje, které jsou důležité pro pochopení funkce elektrochemických detektorů.

Elektrody jsou základním měřicím prvkem detektorů. U měření se využívají tři elektrody – pomocná, pracovní a referenční. Zkoumá se proudová odezva systému na vložený potenciál pomocí potenciostatu. Výstupem metody je voltamogram, z kterého se určují chemické a fyzikální vlastnosti měřené látky.

Klíčová slova: cyklická voltametrie, elektrody, voltamogram, potenciostat

Abstract

This work deals with the electrochemical measurement method of cyclic voltammetry and principles of use for sensor applications. It describes the basic electrochemical processes that take place in electrodes and in solutions in terms of the movement of positive and negative charge, which are important for understanding the operation of electrochemical detectors.

The electrodes are the basic measuring element of the detectors. Three electrodes are used for measurements - auxiliary, working and reference. The current response of the system to the applied potential is investigated using a potentiostat. The output of the method is a voltammogram from which the chemical and physical properties of the measured substance are determined.

Keywords: cyclic voltammetry, electrodes, voltammogram, potentiostat

Obsah

1 Úvod.....	13
2 Elektrochemie.....	14
2.1 Elektrochemické metody.....	14
2.2 Elektrochemické procesy na elektrodách.....	14
2.3 Elektrody pro voltametrii.....	18
2.3.1 Pracovní elektroda.....	18
2.3.2 Referenční elektroda.....	18
2.3.3 Pomocná elektroda.....	19
2.4 Cyklická voltametrie.....	19
2.4.1 Voltamogram.....	20
3 Potenciostat.....	22
4 Experimentální část.....	26
4.1 Elektrochemická měření.....	26
4.2 Příprava měření.....	26
4.3 Experiment 1 – Kyselina askorbová $C_6H_8O_6$	29
4.4 Experiment 2 – Peroxid vodíku H_2O_2	37
4.5 Experiment 3 – Ferro-ferrikyanid draselný.....	42
4.6 Experiment 4 – Porovnání WE elektrod.....	48
4.7 Experiment 5 – Mikroelektroda Micrux ED-S1PE-C.....	51
5 Závěr.....	55
6 Seznam literatury.....	56
Příloha A Laboratorní úloha.....	59
Příloha B Kódy pro zpracování výsledků.....	69
Příloha C Mnemotechnické pomůcky.....	74

Seznam obrázků

Obr. 1: Rozdělení elektrochemických metod.....	14
Obr. 2: Faradaický proces - při oxidaci dochází k přenosu elektronů z aniontů v roztoku do elektrody, při redukci se proces chová opačně, převzato z [4].....	15
Obr. 3: Nefaradaický proces – náboj neprochází rozhraním mezi elektrodou a roztokem, převzato z [4].....	16
Obr. 4: Elektrický model elektrody.....	16
Obr. 5: Příklad oblastí faradaického a nefaradaického procesu.....	17
Obr. 6: Voltamogram.....	20
Obr. 7: Zjednodušené schéma potenciostatu [21].....	22
Obr. 8: Náhradní obvodové schéma potenciostatu ve Faradaické oblasti.....	23
Obr. 9: Obvodové schéma převodníku napětí (0–3,3)V na (-1,65–1,65)V pomocí diferenčního zesilovače.....	24
Obr. 10: Obvodové schéma potenciostat s převodníkem proud-napětí.....	24
Obr. 11: Obvodové schéma převodníku výstupního napětí (-1,65–1,65)V na (0–3,3)V s ochranou vstupu.....	25
Obr. 12: Potenciostat Ossila.....	27
Obr. 13: Měřicí přípravek.....	28
Obr. 14: Voltamogramy 25mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	32
Obr. 15: Voltamogramy 50mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	32
Obr. 16: Voltamogramy 100mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	33
Obr. 17: Závislost píkového proudu pro oxidaci 25 mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	33
Obr. 18: Závislost píkového proudu pro redukci 25 mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	34
Obr. 19: Závislost píkového proudu pro oxidaci 50 mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	34
Obr. 20: Závislost píkového proudu pro redukci 50 mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	35
Obr. 21: Závislost píkového proudu pro oxidaci 100 mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	35
Obr. 22: Závislost píkového proudu pro redukci 100 mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	36
Obr. 23: Voltamogram 25mM \odot H ₂ O ₂	38
Obr. 24: Voltamogram 50mM \odot H ₂ O ₂	39
Obr. 25: Voltamogram 100mM \odot H ₂ O ₂	39
Obr. 26: Závislost píkového proudu pro redukci 25 mM \odot H ₂ O ₂	40
Obr. 27: Závislost píkového proudu pro redukci 50 mM \odot H ₂ O ₂	40
Obr. 28: Závislost píkového proudu pro redukci 100 mM \odot H ₂ O ₂	41
Obr. 29: Voltamogram 1 mM \odot ferro-ferrikyanid draselný.....	43
Obr. 30: Voltamogram 2.5 mM \odot ferro-ferrikyanid draselný.....	43
Obr. 31: Voltamogram 5 mM \odot ferro-ferrikyanid draselný.....	44
Obr. 32: Závislost píkového proudu pro oxidaci 1 mM \odot ferro-ferrikyanidu draselného.....	44
Obr. 33: Závislost píkového proudu pro redukci 1 mM \odot ferro-ferrikyanidu draselného.....	45
Obr. 34: Závislost píkového proudu pro oxidaci 2.5 mM \odot ferro-ferrikyanidu draselného.....	45
Obr. 35: Závislost píkového proudu pro redukci 2.5 \odot mM ferro-ferrikyanidu draselného.....	46

Obr. 36: Závislost píkoveho proudu pro oxidaci 5mM \odot ferro-ferrikyanidu draselného	46
Obr. 37: Závislost píkoveho proudu pro redukci 5mM \odot ferro-ferrikyanidu draselného	47
Obr. 38: Pracovní elektrody	48
Obr. 39: Voltamogramy WE elektrod aplikované na 25 mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	49
Obr. 40: Voltamogramy WE elektrod aplikované na 50 mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	49
Obr. 41: Voltamogramy WE elektrod aplikované na 100 mM \odot C ₆ H ₈ O ₆	50
Obr. 42: Mikroelektroda Micrux ED-S1PE-C	51
Obr. 43: Popis a parametry mikroelektrody Micrux ED-S1PE-C [22]	52
Obr. 44: Voltamogram s mikroelektrodou Micrux ED-S1PE-C	52
Obr. 45: Závislost píkoveho proudu pro oxidaci, mikroelektroda Micrux	53
Obr. 46: Závislost píkoveho proudu pro redukci, mikroelektroda Micrux	53

Seznam použitých konstant a veličin

Konstanty, jejich označení a hodnoty

Avogadrova konstanta	$N_A = 6,0222 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Faradayova konstanta	$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Molární plynová konstanta	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Označení použitých veličin a jejich jednotky

Aktivita oxidované nebo redukované formy	$a_{ox/red} (-)$
Difúzní koeficient	$D (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Hmotnost	$m (\text{g})$
Hmotnostní procentuální koncentrace	$w (-)$
Hustota	$\rho (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
Kapacita	$C (\text{F})$
Maximální proud píku	$I_p (\text{A})$
Molární hmotnost	$M_A (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
Molární koncentrace	$c (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) (\text{M})$
Objem	$V (\text{dm}^3)$
Odpor	$R (\Omega)$
Plocha elektrody	$A (\text{cm}^2)$
Počet molů	$n (-)$
Relativní atomová hmotnost	$A_r (-)$
Rychlost skenování	$v (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$
Standardní elektrodový potenciál	$E_0 (\text{V})$
Teplota	$T (\text{K})$

Seznam zkratk

CE	Counter electrode	Pomocná elektroda
CV	Cyclic voltammetry	Cyklická voltametrie
Demi		Demineralizovaná voda
OZ		Operační zesilovač
RE	Reference electrode	Referenční elektroda
SW		Software
WE	Working electrode	Pracovní elektroda

Seznam pojmů a symbolů



Analyt

Demineralizovaná voda

Elektrolyt

Oxidace

Redukce

Roztok

Zkoumaná látka v roztoku

Upravená voda zbavená především minerálů

Roztok, který vede elektrický proud

Děj, kdy částice ztratí elektron

Děj, kdy částice získá elektron

1 Úvod

Analýzou látek se hledají odpovědi na otázky "Jakou látku analyzujeme?", "Jaké množství látky analyzujeme?" a "Jak rychle reakce látek proběhla?". Elektrochemie je ideálním nástrojem pro zodpovězení všech tří otázek. Využívá se při kontrole výrobního procesu lithiových baterií, pokovování plošných spojů apod.

Použití elektrochemie pro analytické účely se označuje jako elektroanalýza. Podstatou metody je měření dvou elektroanalytických veličin, napětí a proudu. Z toho plyne základní dělení metod [1].

Potenciometrie je měření napětí mezi pracovní a referenční elektrodou v důsledku změny koncentrace zkoumaných látek. Napětí se měří při nulovém proudu. Metoda bývá časově zdlouhavá, ale je nenáročná na přístrojové vybavení.

Ampérometrie je měření proudu mezi pracovní a pomocnou elektrodou při definovaném napětí mezi pracovní a referenční elektrodou. Velikost proudu je úměrná koncentraci zkoumaných látek a závisí na dynamice změn napětí (určitá podobnost s kondenzátorem, kde rychlost změny napětí ovlivňuje velikost proudu). Přístrojové vybavení bývá mnohem náročnější. Přesnost metody také ovlivňují nečistoty, jako například všude přítomný kyslík rozpuštěný v roztocích, které pak vyžadují čištění [1].

Cílem práce bylo seznámit se se základními elektrochemickými metodami, zejména voltametrií a jejími variantami, prostudovat a popsat základní elektrochemické procesy, které probíhají na elektrodách a v roztocích, hlavně z hlediska pohybu kladného a záporného náboje a následně vytvořit laboratorní úlohu pro studenty, která bude použita při výuce senzorů.

Dále bakalářská práce seznamuje čtenáře s výběrem chemických materiálů, s použitím profesionálních elektrochemických měřicích zařízení a s mikroelektrodami jako podklad pro senzorové aplikace a jejich srovnání s referenčními daty.

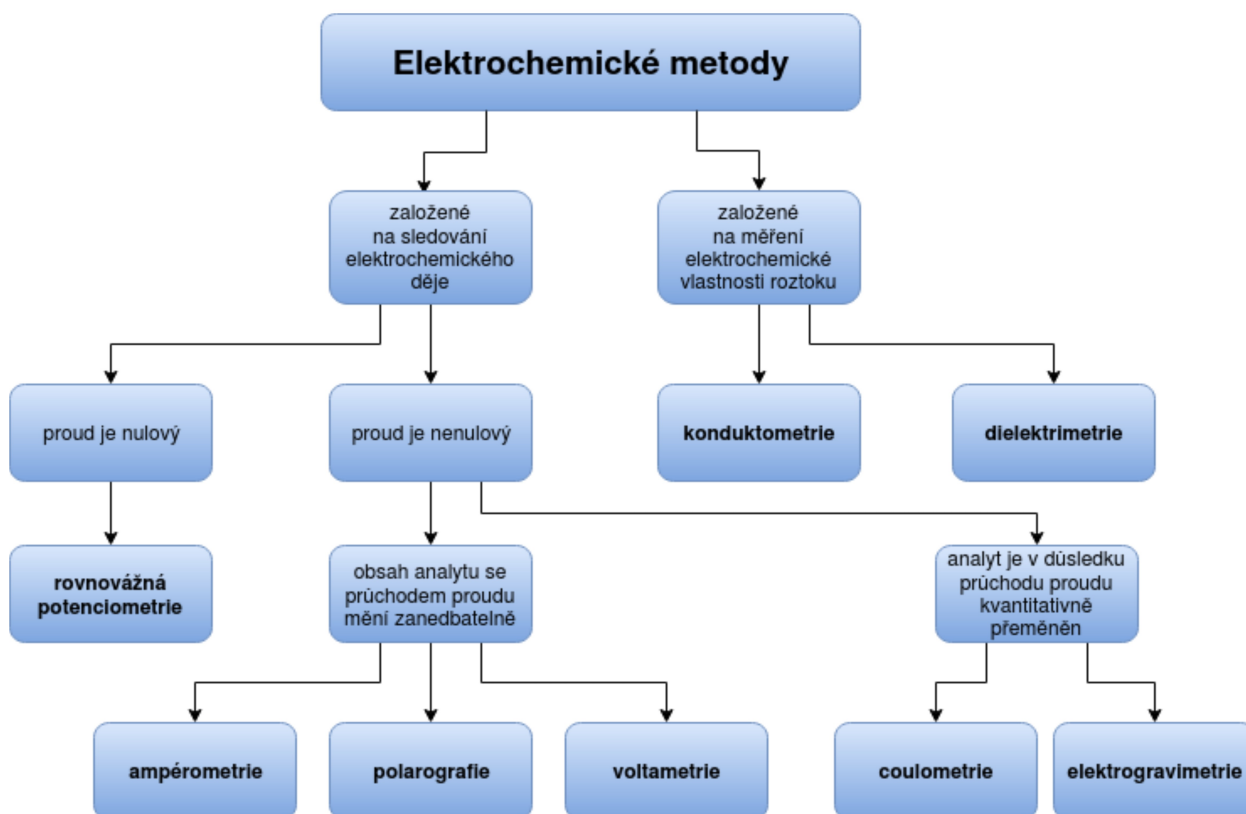
Cíle práce:

- Studium teoretických základů elektrochemických analytických metod.
- Pro vybrané analyty změřit jejich voltamogramy a analyzovat vliv materiálů elektrod, použitého elektrolytu, rychlosti polarizace a měřicí metody.
- Vytvořit laboratorní úlohu použitelnou při výuce senzorů.

2 Elektrochemie

2.1 Elektrochemické metody

Obecně lze elektrochemické metody klasifikovat podle Obr. 1.



Obr. 1: Rozdělení elektrochemických metod

Popis všech metod uvedených na Obr. 1 přesahuje rámec práce, podrobnější informace lze najít v [2], [3]. V této bakalářské práci je vysvětlen princip voltametrie a problém výběru elektrod.

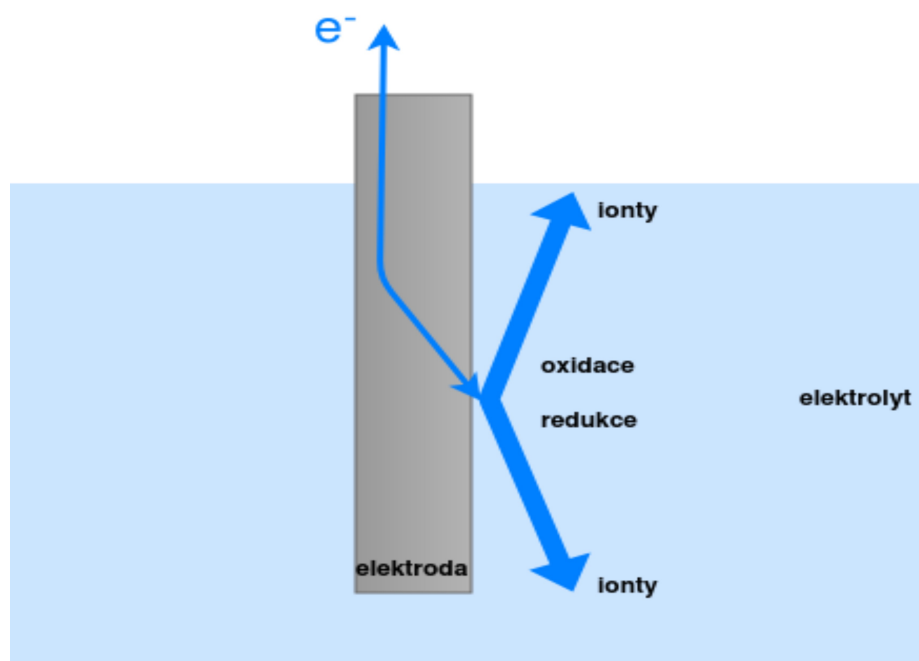
Hlavními měřicími prvky těchto metod jsou elektrody a jejich správný výběr zásadním způsobem ovlivňuje kvalitu měření. V další části budou popsány základní procesy na elektrodách.

2.2 Elektrochemické procesy na elektrodách

Na elektrodách v roztoku se rozeznávají dva základní typy procesů, faradaický a nefaradaický proces [4].

Faradaický proces (Obr. 2) je charakterizován tím, že:

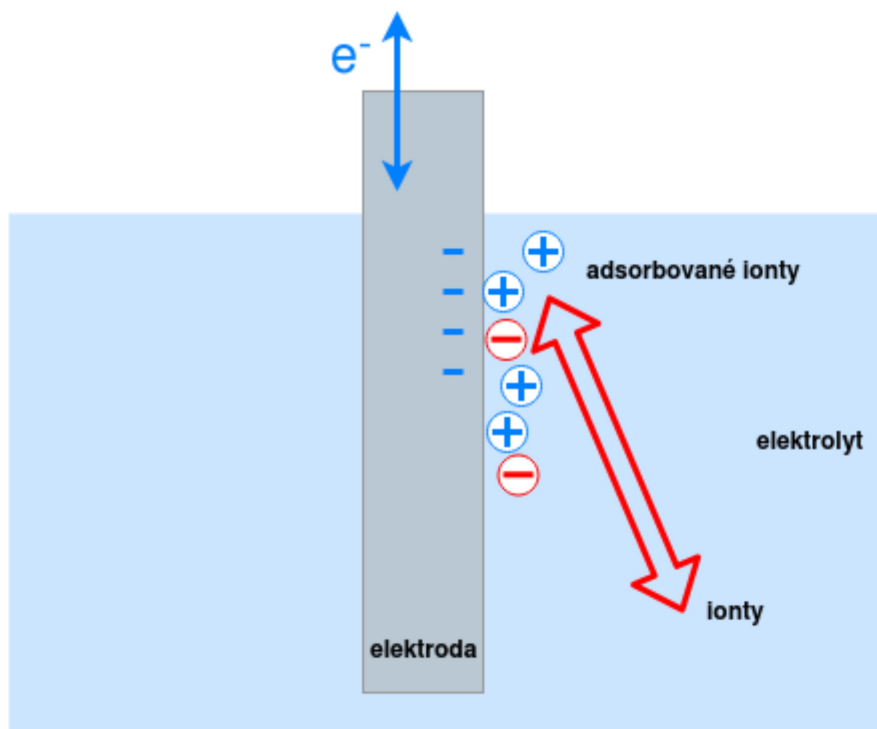
- elektrony procházejí rozhraním mezi elektrodou a roztokem,
- dochází ke změnám chemického složení na elektrodě i v roztoku,
- probíhají chemické reakce oxidace a redukce,
- elektroda je nepolarizovaná a vede proud,
- elektroda má vlastnosti jako proměnný odpor.



Obr. 2: Faradaický proces - při oxidaci dochází k přenosu elektronů z aniontů v roztoku do elektrody, při redukci se proces chová opačně, převzato z [4]

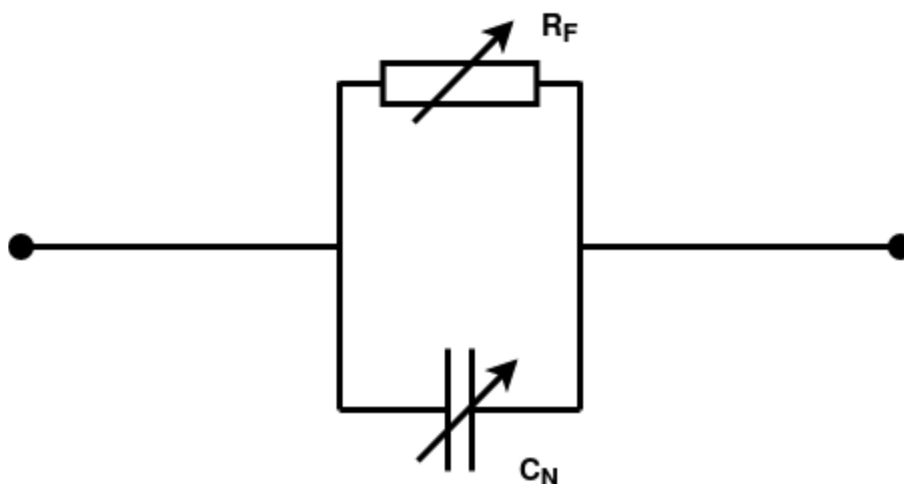
Nefaradaický proces (Obr. 3) je charakterizován tím, že:

- nedochází k chemickým změnám,
- vlivem elektrostatických sil dochází ke změnám rozložení nabitých částic,
- elektrony se nepřemísťují mezi ionty a elektrodou,
- elektroda je polarizovaná a nevede proud,
- elektroda má vlastnosti jako proměnný kondenzátor.



Obr. 3: Nefaradaický proces – náboj neprochází rozhraním mezi elektrodou a roztokem, převzato z [4]

Na elektrodách mohou současně probíhat oba procesy. Elektricky lze modelovat paralelním zapojením proměnného odporu R_F (představuje faradaický proces) a proměnného kondenzátoru C_N (představuje nefaradaický proces) (Obr. 4).

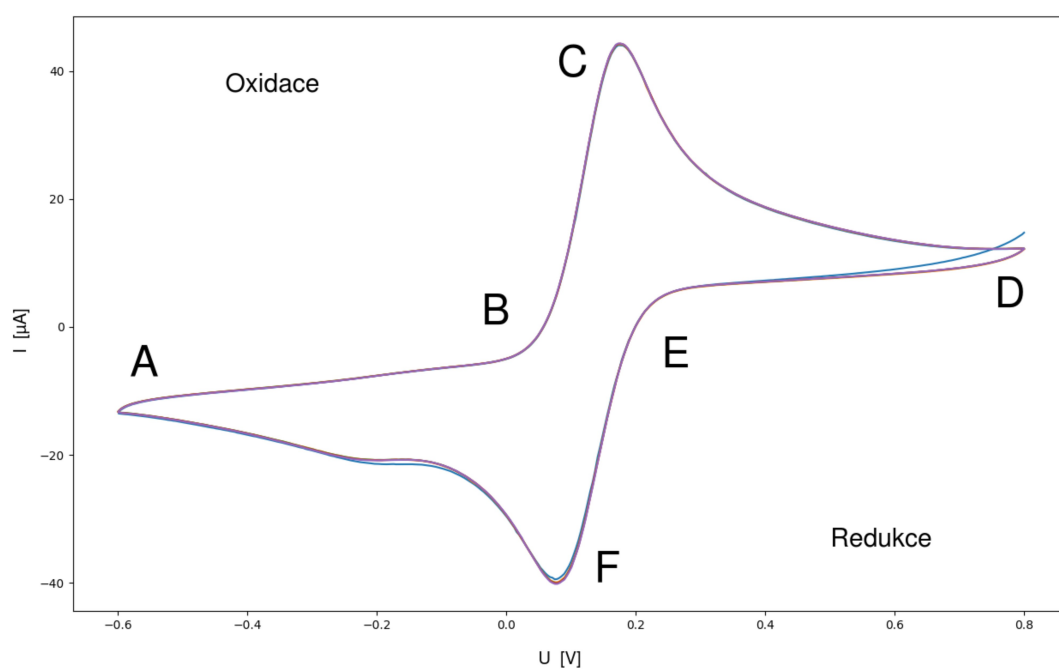


Obr. 4: Elektrický model elektrody

U ampérometrie se měří závislost proudu na napětí. Při této metodě se elektrody můžou nacházet v různých stavech, buď převládá faradaický nebo nefaradaický proces, jak je zobrazeno na Obr. 5.

Zjednodušeně lze tvar grafu popsat, že mezi body **A-B** je WE polarizovaná – chová se obdobně jako kondenzátor a elektrodou neprochází žádný proud (elektrony se fyzicky nedostanou z roztoku na elektrodu - probíhá nefaradaický proces). Od určitého napětí (bod **B**) začne elektroda vést proud a nastává oxidace (oblast **B-C**) - probíhá faradaický proces. Proud s napětím roste až do určité hodnoty bod **C**, kdy se kolem elektrody vytvoří prostorový náboj, který neumožní dalším iontům dosáhnout povrchu elektrody. Tím se prostor u elektrody vyčerpá od volného náboje a proud opět přestává protékat elektrodou, oblast **C-D**. Při dalším zvyšování napětí nad bod **D**, začíná proud exponenciálně narůstat [1], [5]. Tato oblast není na Obr. 5 zobrazena.

Pro oblast **D-E** je elektroda opět polarizovaná - probíhá nefaradaický proces. Od určitého napětí (bod **E**) začne elektroda vést proud a nastává redukce (oblast **E-F**) – probíhá faradaický proces. Proud s napětím roste až do určité hodnoty bod **F**, kdy se kolem elektrody vytvoří prostorový náboj, který neumožní dalším iontům dosáhnout povrchu elektrody.



Obr. 5: Příklad oblastí faradaického a nefaradaického procesu

2.3 Elektrody pro voltametrii

2.3.1 Pracovní elektroda

Základním kritériem pro výběr materiálu pracovní elektrody (WE) je, že musí být polarizovatelná.

Nejběžnějšími materiály pro WE jsou dle [6]:

- **Platinové** elektrody vykazují dobrou elektrochemickou inertnost a lze je snadno tvarovat.
- **Zlaté** elektrody mají podobné vlastnosti jako platinové. Liší se omezenou použitelností v oblasti kladných potenciálů v důsledku oxidace jejich povrchu.
- **Uhlíkové** elektrody umožňují snímání do zápornějších potenciálů než platina nebo zlato. Nejběžnější jsou uhlíkové elektrody se skelným uhlíkem, který je poměrně drahý a obtížně se opracovává.
- **Rtuťové** elektrody mají vynikající vlastnosti v katodickém směru, ale je značně omezena v anodickém směru svou snadnou oxidací.

2.3.2 Referenční elektroda

Základním kritériem pro výběr materiálu referenční elektrody (RE) je, že nesmí být polarizovatelná v podmínkách použitých při měření.

Nejběžnější RE elektrody jsou dle [7]:

- **Standardní vodíková elektroda** (SHE), složená z inertní pevné látky, jako je platina, na níž je adsorbován plynný vodík, ponořený do roztoku obsahujícího vodíkové ionty o jednotkové aktivitě.
- **Nasycená kalomelová elektroda** (SCE) je poloviční článek složený z chloridu rtuťnatého (Hg_2Cl_2 , kalomel) ve styku s kovovou rtuť.
- **Stříbrná/chloridová elektroda** (Ag/AgCl) se skládá ze stříbrného drátu (Ag) s povrchovou vrstvou pevného chloridu stříbrného (AgCl), ponořeného do nasyceného roztoku KCl.

Tab. 1: Přehled kombinací referenčních elektrod a elektrolytů [8]

RE elektrody	Hg/Hg ₂ Cl ₂	Hg/HgSO ₄	Ag/AgCl	Hg/HgO	Ag/AgNO ₃
alkalický roztok	+	+	+	+++	+
vodné roztoky	+	+	+	+	+
kyselina fluorovodíková	---	---	---	---	---
organické látky	-	-	-	-	+++
mořská voda	-	+	+	-	+

- + = akceptovatelná
- +++ = doporučuje se
- = nedoporučuje se
- = riziko poškození

2.3.3 Pomocná elektroda

Základním kritériem pro výběr materiálu pomocné elektrody (CE) je, že musí být prakticky nepolarizovatelná vzhledem k WE a prochází přes ní stejně velký proud, jako přes WE.

Nejběžnější CE elektrody jsou dle [7]:

- **Platinový drátek** s plochou podstatně větší (např. 10x) než je plocha WE, je vhodný vzhledem k jeho inertnosti a rychlosti s jakou probíhá většina elektrodoých reakcí na jeho povrchu.
- **Uhlíkové, měděné** nebo **nerezové** elektrody lze použít, pokud u konkrétního roztoku nenastane problém s korozí.

2.4 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (CV) patří mezi nejpoužívanější voltametrické metody pro analýzu chemických roztoků. Lze sledovat kinetiku a reverzibilitu elektrodoého děje, počet přenesených elektronů, adsorpční procesy, redukci a oxidaci analytu, apod.

Jeden cyklus měření proběhne postupnou změnou potenciálu elektrod od nastavené minimální do maximální hodnoty, odkud zase klesá do počátečního stavu. Tento postup se může periodicky opakovat, a proto se metoda nazývá cyklická.

Rychlost skenu, udává rychlost změny potenciálu na elektrodách, nejčastěji v intervalu 50 až 1000 mV · s⁻¹. Velikost napětí na elektrodách většinou nepřesáhne několik voltů [3].

Pro faradaický elektrodoý děj $ox + n \cdot e^- \rightleftharpoons red$ lze odvodit z termodynamických úvah Nernstovou rovnicí v následujícím tvaru [9]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (1)$$

E = elektrodoý potenciál (V)

E^0 = standardní elektrodoý potenciál (V)

R = molární plynová konstanta (8,314 J · mol⁻¹ · K⁻¹)

T = teplota (K)

n = počet vyměněných elektronů (-)

F = Faradayova konstanta (96485 C · mol⁻¹), je určena součinem elementárního náboje a Avogadrovy konstanty ($F = e \cdot N_A = 1,60217 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

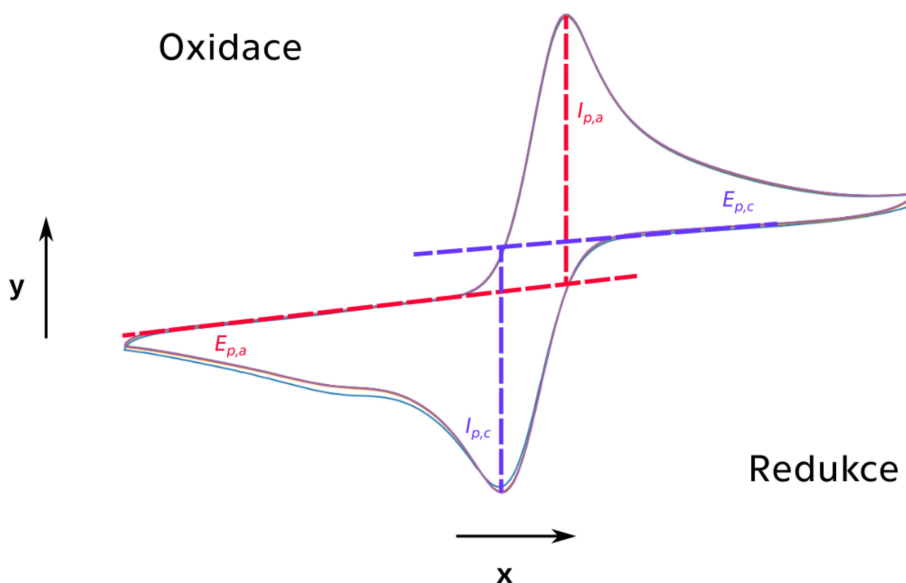
$a_{ox/red}$ = aktivita oxidované nebo redukované formy (-)

Zjednodušeně, v Nernstové rovnici lze ionty považovat za ideální plyn, vlastní rozpouštědlo za vakuum a aktivity za koncentrace iontů ve dvou prostředích [9]. Rovnice (1) v rovnováze určuje, že [10]:

- různá koncentrace iontů v prostředích vytváří potenciálový rozdíl,
- přivedené napětí může způsobit pohyb iontů mezi prostředími (pumpování),
- potenciál je přímo úměrný teplotě,
- potenciál je logaritmicky závislý na podílu koncentrací iontů v těchto prostředích.

2.4.1 Voltamogram

Výstupem CV je cyklický voltamogram (Obr. 6) obsahující křivku závislosti proudu na napětí. Pro reverzibilní reakce je křivka uzavřená. Křivka má obecně dvě části odpovídající oxidační a redukční reakci. Každá část může mít několik píků nebo žádný. Píky charakterizujeme polohou a velikostí. $E_{p,a}$, $I_{p,a}$ značí anodický potenciál a maximální anodický proud, které odpovídají oxidaci redukované formy analytu a píky $E_{p,k}$, $I_{p,k}$ značí katodický potenciál a maximální katodický proud, které charakterizují redukci oxidované formy analytu. Z výšky píku proudu $I_{p,a}$, $I_{p,c}$ lze určit koncentraci látky v roztoku, čím vyšší pík, tím vyšší koncentrace při zachování rychlosti skenu. Polohy píku jsou pro danou látku charakteristické [11].



Obr. 6: Voltamogram

Na ose x se odečítají hodnoty pro $E_{p,a}$ a $E_{p,c}$ po spuštění kolmic z vrcholu píku a na ose y se odečítají hodnoty $I_{p,a}$ a $I_{p,c}$. Nulovou hodnotu (baseline) není osa x, ale tečna k části křivky odpovídající hodnotám kapacitního proudu.

Existuje více typů konvencí voltamogramu. Nejvyžívanější je konvence podle IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [11], ve které rostoucí napětí směřuje zleva doprava a kladný anodický proud směřuje nahoru.

Matematické vyjádření reverzibilního proudu udává Randlesova–Ševčíkova rovnice (2). Popisuje závislost rychlosti snímání na maximálním proudu I_p . Pro ireverzibilní děje byla odvozena Berzins-Delahayová rovnice (3) [12].

$$I_{pa} = I_{pc} = 0.4463 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C \left(\frac{n \cdot F \cdot v \cdot D}{R \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$I_{pa} = I_{pc} = 0.6105 \cdot n \cdot F \cdot C \left(\frac{n \cdot F \cdot v \cdot D}{R \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

- n = počet elektronů přenesených v redoxním ději (obvykle 1) (-)
- A = plocha elektrody (cm^2)
- F = Faradayova konstanta ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- D = difúzní koeficient ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$)
- C = koncentrace ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- v = rychlost skenování ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)
- R = plynová konstanta ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- T = teplota (K)

Jedná-li se o systém reverzibilní, můžeme z cyklického voltamogramu odečíst výšky píků a ze znalosti difúzního koeficientu látky vypočítat elektroaktivní plochu měřené elektrody z Randlesova–Ševčíkove rovnice (2), podle vzorce (4).

$$A = \frac{I_p}{2.687 \cdot 10^5 \cdot C \cdot \sqrt{n \cdot D \cdot v}} \quad (4)$$

- I_p = maximální proud píku (A)
- A = plocha elektrody (cm^2)
- n = počet elektronů přenesených v redoxním ději (obvykle 1) (-)
- D = difúzní koeficient ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$)
- C = koncentrace ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- v = rychlost skenování ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)

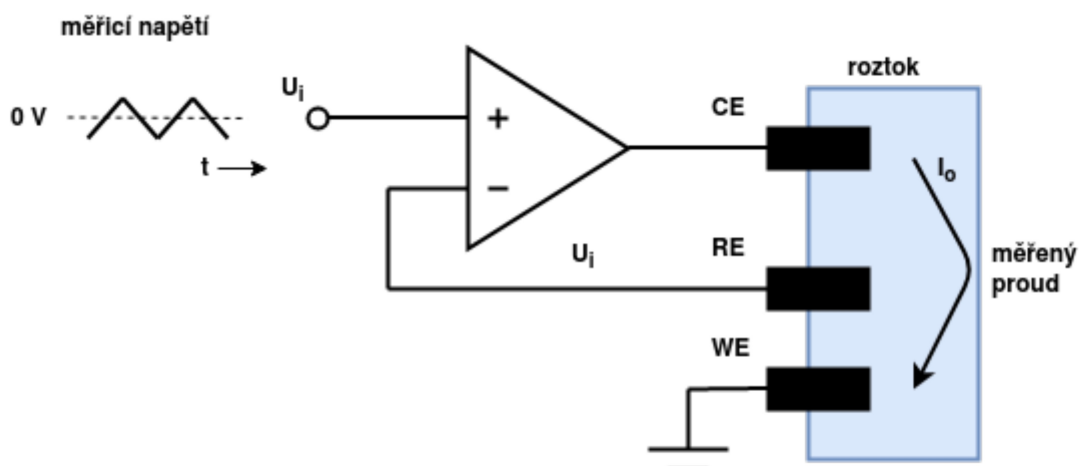
3 Potenciostat

Potenciostat je měřicí přístroj, který se používá u elektrochemických měření.

Příklad vlastností potenciostatu:

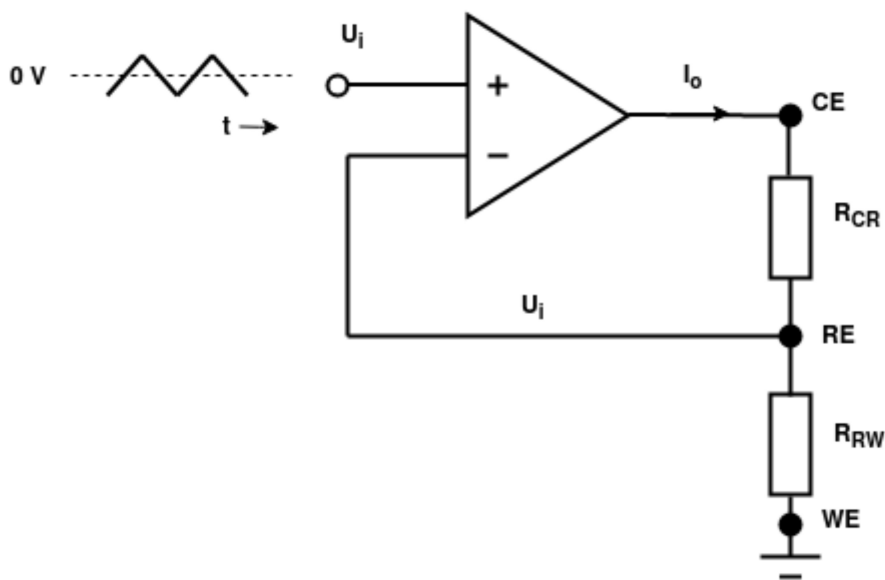
- nastavit trojúhelníkové měřicí napětí v rozsahu alespoň -1,5 V do +1,5 V
- měřit proudy v řádech jednotek mA až desítek nA
- provádět měření automaticky podle zadané skenovací rychlosti od $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ do $2000 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Potenciostat lze jednoduše realizovat pomocí neinvertujícího operačního zesilovače (OZ), kde jsou elektrody zapojené mezi výstupem, negativním vstupem OZ a zemí (viz Obr. 7).



Obr. 7: Zjednodušené schéma potenciostatu [23]

Pro obvodovou simulaci lze oblast elektrod a roztoku ve faradaické oblasti nahradit pomocí odporů (Obr. 8). Pro komplexní modelování všech jevů, které probíhají na elektrodách by musely být použity složitější náhradní schémata s použitím kondenzátoru a cívek [13].



Obr. 8: Náhradní obvodové schéma potenciostatu pro simulaci měření ve Faradaické oblasti

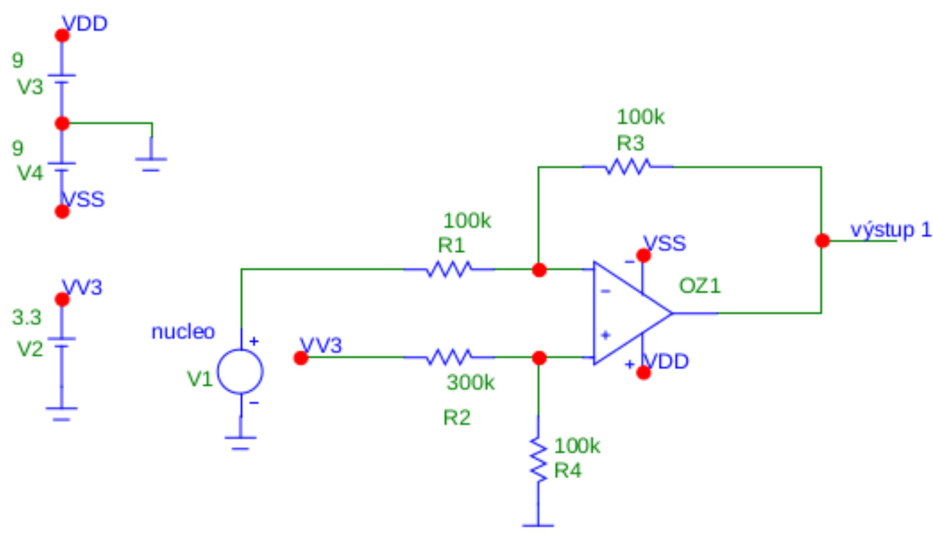
Odpor mezi pomocnou elektrodou a referenční (R_{CR}) je vždy několikrát menší než odpor mezi referenční a pracovní elektrodou (R_{RW}). Skutečné hodnoty závisí na použitých elektrodách, roztoku a poloze elektrod v roztoku (viz Tab. 2).

Tab. 2: Tabulka hodnot odporů pro náhradní schéma elektrod, převzato z [14]

Pracovní elektroda	R_{CR} [k Ω]	R_{RW} [k Ω]
Zlato	14	65
Iridium	10	33
Paladium	12	30
Platina	11	30
Rhodium	10	25

Trojúhelníkové napětí v rozsahu -1,5 V až 1,5 V lze nejlépe realizovat pomocí mikroprocesoru z důvodu současného využití i pro měření výstupního proudu a následnou komunikaci s řídicím počítačem.

Jako vhodné se jeví použití mikroprocesoru Nucleo F446RE [15] se zabudovaným D/A převodníkem. Výstupní napětí z D/A převodníku je vždy kladné (0 V až 3,3 V) a proto je nutné přidat do obvodu prvky pro převod kladného napětí na požadovaný rozsah (-1,65 V až 1,65 V). Tento posun se může provést pomocí diferenčního zesilovače (Obr. 9).



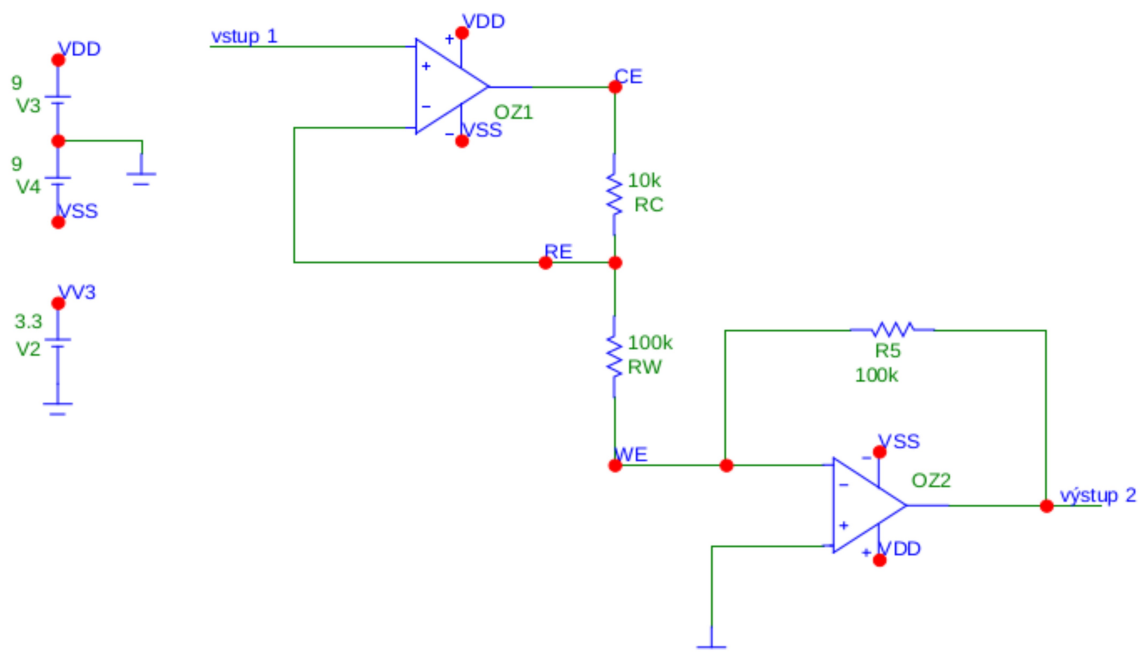
Obr. 9: Obvodové schéma převodníku napětí (0–3,3)V na (-1,65–1,65)V pomocí diferenciálního zesilovače

Pro výstupní napětí diferenciálního zesilovače platí vztah (5), (6):

$$V_{\text{výstup1}} = -V_1 \frac{R_3}{R_1} + V_2 \frac{R_4}{R_2 + R_4} \frac{R_1 + R_3}{R_1} \quad (5)$$

$$V_{\text{výstup1}} = -V_1 \frac{100\text{ k}}{100\text{ k}} + V_2 \frac{100\text{ k}}{300\text{ k} + 100\text{ k}} \frac{100\text{ k} + 100\text{ k}}{100\text{ k}} = -V_1 + 0.5 V_2 \quad (6)$$

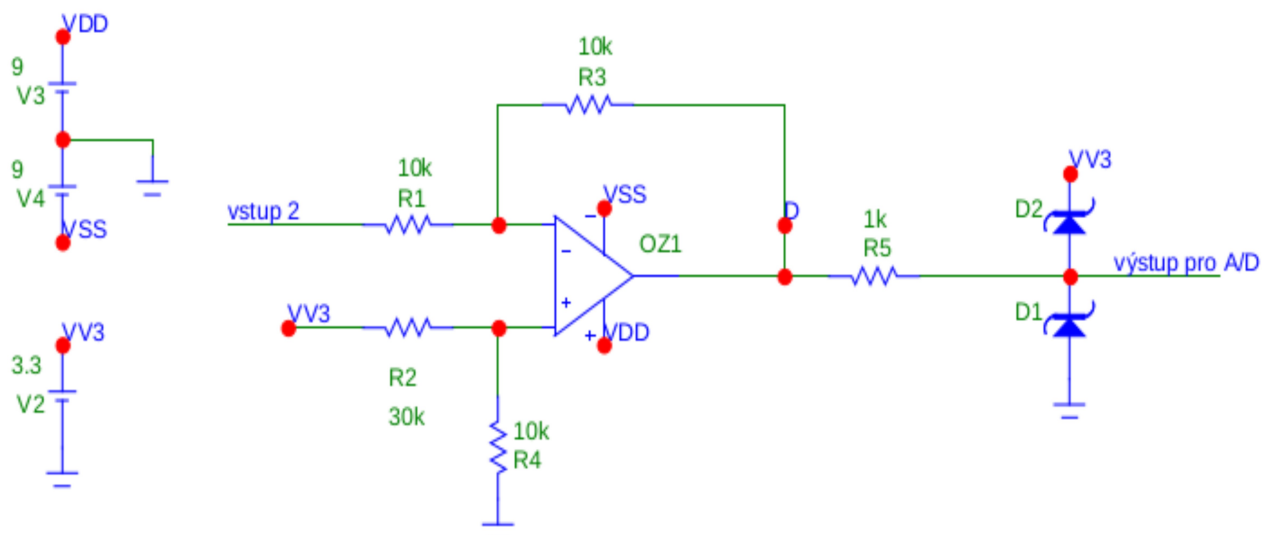
Vlastní měřicí část potenciostatu je uvedena na Obr. 10 i s převodníkem proud-napětí. Odpor R_5 je vhodné při realizaci nahradit například digitálním potenciometrem z důvodu nastavení zesílení pro různé rozsahy měřeného proudu.



Obr. 10: Obvodové schéma potenciostatu s převodníkem proud-napětí

V měřicí části je proud převáděn na napětí, které má obě znaménka a proto se musí toto napětí transformovat do kladných hodnot, aby se mohlo načíst A/D převodníkem mikroprocesoru [16].

Vstup A/D převodníku je vybaven ochranou před případným přepětím pomocí rychlých Schottkyho diod D1, D2 a ochranným odporem R5 (Obr. 11).



Obr. 11: Obvodové schéma převodníku výstupního napětí $(-1,65-1,65)V$ na $(0-3,3)V$ s ochranou vstupu mikroprocesoru

Pro výstupní napětí diferenčního zesilovače platí vztah (7), (8):

$$V_D = -V_1 \frac{R_3}{R_1} + V_2 \frac{R_4}{R_2 + R_4} \frac{R_1 + R_3}{R_1} \quad (7)$$

$$V_D = -V_1 \frac{10\text{ k}}{10\text{ k}} + V_2 \frac{10\text{ k}}{30\text{ k} + 10\text{ k}} \frac{10\text{ k} + 10\text{ k}}{10\text{ k}} = -V_1 + 0.5V_2 \quad (8)$$

S navrhovaným řešením pomocí mikrokontroléru je možné automatizovat proces měření a analýzu dat a vytvořit koncept moderního low-cost t.j. levného potenciostatu. Vlastní realizace a vytvoření takového měřicího systému jde nad rámec cílů této práce.

4 Experimentální část

4.1 Elektrochemická měření

V experimentální části byla prováděna měření cyklickou voltametrií pomocí potenciostatu Ossila. Byl použit tříelektrodový systém zapojení s platinovou pomocnou elektrodou, Ag/AgCl referenční a platinovou pracovní o průměru 2 mm. První tři experimenty se zabývají ověřením lineární závislosti proudového píku cyklického voltamogramu na odmocnině rychlosti skenování nebo-li ověřením Randles-Ševčíkovy rovnice na kyselině askorbové, peroxidu vodíku a ferro-ferrikyanidu draselném. Ve čtvrtém experimentu jsou porovnávány čtyři pracovní elektrody z různých materiálů a průměrů a v pátém experimentu proběhlo měření pomocí tištěné mikroelektrody Micrux ED-S1PE-C. Výsledky měření byly zpracovány programem v jazyce Python [17].

Základním elektrolytem byl roztok 0,1M KCl. Skenovací rychlosti byly $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $400 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Výsledky měření jsou zobrazeny pomocí voltamogramů a kalibračních křivek.

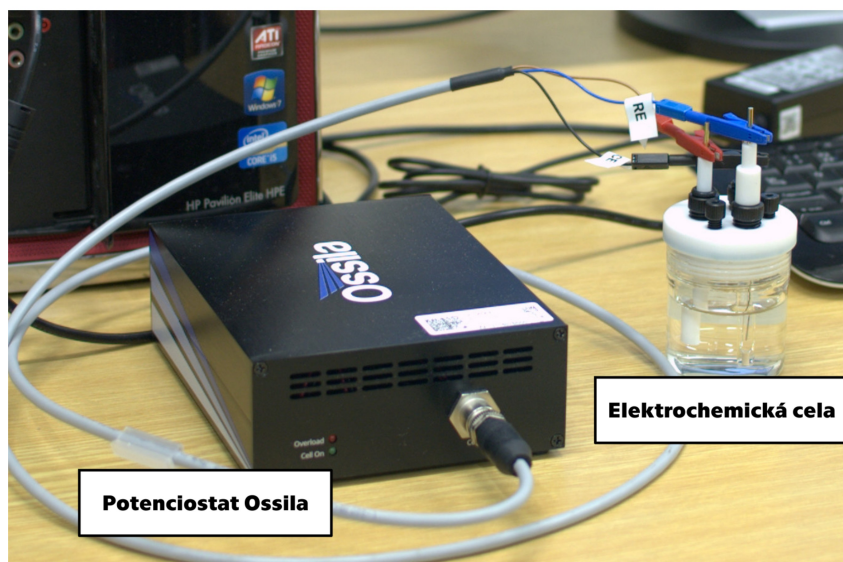
Lineární závislost je počítána pomocí funkce `linregress()` v knihovně `scipy.stats` [18]. Míra linearity je stanovována korelačním koeficientem R^2 , který nabývá rozsahu $<0,1>$ [19]. Krajní hodnota 1 znamená funkční lineární závislost. Znaménko udává jestli se jedná o rostoucí nebo klesající funkci.

4.2 Příprava měření

Měření voltamogramů bylo prováděno na potenciostatu od firmy Ossila (Obr. 12). Jedná se o potenciostat, který je vhodný spíše pro výukové účely, má jednoduchou obsluhu a software (SW) neumožňuje analýzu dat.

Základními parametry přístroje Ossila jsou:

- Napěťový rozsah: $\pm 7.5 \text{ V}$
- Napěťové rozlišení: $333 \mu\text{V}$
- Proudový rozsah: $\pm 10 \text{ nA}$ do $\pm 200 \text{ mA}$



Obr. 12: Potenciostat Ossila

Seznam látek, které byly použité pro měření roztoků:

- Kyselina askorbová
- Peroxid vodíku
- Ferro-ferrikyanid draselný
- Kyselina močová
- Chlorid draselný
- Dusičnan draselný
- Dusičnan stříbrný
- Hydroxid sodný
- Thiosíran sodný

Výběr látek, které byly použité pro vyhodnocení:

- Kyselina askorbová
- Peroxid vodíku
- Ferro-ferrikyanid draselný
- Chlorid draselný

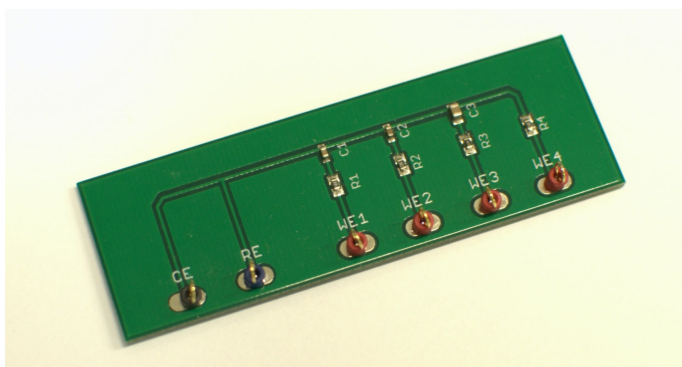
Obecný postup měření:

- zapojení měřicího aparátu
- kalibrace přístroje Ossila
- příprava roztoků

- čištění elektrod a elektrochemické cely
- obnovení referenční elektrody
- měření voltamogramů
- zpracování výsledků

Poznámky k měření:

- Elektrochemická cely a elektrody se propláchnou demineralizovanou (demi) vodou a vysuší papírovou utěrkou.
- Spodní část WE elektrody se leští tzv. osmičkou, aby se neopotřebovala jedna strana elektrody.
- Referenční elektroda se plní pomocí injekce nasyceným (minimálně 3M) roztokem KCl, aby změny koncentrace Cl neovlivňovalo měření.
- Ověření správné funkce potenciostatu Ossila se provádí pomocí měřicího přípravku (Obr. 13).
- Obnova referenční elektrody se provádí pokud odpor mezi RE a CE je větší než 1 k Ω v 0,1 M roztoku KCl. Obnova se provede přivedením napětí 2 V mezi CE (-) a RE (+) elektrodu, alespoň na 10 min. RE elektroda by měla postupně měnit barvu (ztmavne). Před obnovou je vhodné zapojit na 1 min elektrody opačně, (-) k RE a (+) k CE, pro očištění povrchu RE.
- Referenční elektroda se umísťuje pokud možno co nejbližší k pracovní elektrodě.
- Před samotným měřením je nutné najít vhodné potenciálové okno (hledá se na vyšších skenovacích rychlostech, které obsahují 15-30 cyklů), aby neobsahovalo exponenciální oblast a reakce na elektrodách byla ustálena.
- Měření začíná vždy cyklováním, aby se očistily elektrody.



Obr. 13: Měřicí přípravek

4.3 Experiment 1 – Kyselina askorbová C₆H₈O₆

Zadání:

Ověření Randles-Ševčíkovy rovnice (2) na kyselině askorbové.

Kyselina askorbová C₆H₈O₆ vlastnosti:

- C₆H₈O₆ je vitamín C rozpustný ve vodě.
- Vyskytuje se jako bílý až slabě žlutý krystal nebo prášek s mírně kyselou chutí.
- Nachází se v citrusových plodech a zelené zelenině.
- Při vystavení světlu postupně ztmavne.
- V suchém stavu je relativně stabilní, ale v roztoku rychle oxiduje.
- Je účinné redukční a antioxidační činidlo, které působí v boji proti bakteriálním infekcím, při detoxikačních reakcích a při tvorbě kolagenu ve vláknité tkáni, zubech, kostech, pojivové tkáni, kůži a kapilárách.

Příprava roztoků kyseliny askorbové C₆H₈O₆:

Pro měření byly připravené roztoky 25 mM, 50 mM, 100 mM C₆H₈O₆ v 0,1 M ⊙ KCl o celkovém objemu 100 ml. K dispozici byla kyselina askorbová ve formě bílého prášku a 3 M ⊙ KCl.

Postup přípravy:

Do baňky byl připraven zásobní roztok o objemu 500 ml a koncentraci 200 mM kyseliny askorbové. Kyselina askorbová by se měla uchovávat v tmavých nádobách, protože oxiduje na světle.

Stanovení molarity (koncentrace) c dané látky:

Molarita je počet molů dané látky v jednom litru roztoku, viz rovnice (9). Uvádí se v jednotkách mol · l⁻¹, mol · dm⁻³ nebo také M (1 mol · l⁻¹ = 1 mol · dm⁻³ = 1 M).

Molární hmotnost (M_A) udává hmotnost jednoho molu a vyjadřuje se v jednotkách g · mol⁻¹.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M_A \cdot V} \quad (9)$$

- c = molární koncentrace (mol · l⁻¹)
 n = látkové množství dané látky (mol)

- V = celkový objem roztoku (l)
 m = hmotnost dané látky (g)
 M_A = molární hmotnost dané látky ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Pro přípravu roztoku s danou molární koncentrací (c) a daným objemem (V) se potřebné množství látky vypočte podle vztahu (10).

$$m = M_A \cdot c \cdot V \quad (10)$$

Údaj o molární hmotnosti dané látky (M_A) bývá běžně udáván výrobcem na etiketě balení či případně lze tento údaj vypočítat na základě relativních atomových hmotností (A_r) jednotlivých prvků sloučeniny.

Výpočet molární hmotnosti kyseliny askorbové $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$:

Údaje vyčtené z periodické tabulky:

- $M_A(\text{uhlíku}) = 12,011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M_A(\text{vodíku}) = 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M_A(\text{kyslíku}) = 15,999 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Molární hmotnost $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$: $6 \cdot 12,011 + 8 \cdot 1,008 + 6 \cdot 15,999 = 176,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$M_A(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Potřebné množství kyseliny askorbové pro výrobu zásobního roztoku o objemu 500 ml a koncentraci 200 mM se vypočítá podle vzorce (10):

$$m_{\text{kys.ask.}} = 176,12 \cdot 0,2 \cdot 0,5 = 17,6 \text{ g}$$

Navážené množství 17,6 g kyseliny askorbové se doplní 500 ml demi vodou a promíchá dokud se nerozpustí.

Ze zásobního roztoku $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ lze ředěním vyrobit roztoky o koncentracích 25 mM, 50 mM a 100 mM. Pro přípravu roztoku o molární koncentraci c_2 a objemu V_2 ze zásobního roztoku s molární koncentrací c_1 a objemu V_1 se používá vztah (11):

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \quad (11)$$

Množství pro odebrání ze zásobního roztoku se určí podle vztahu (12):

$$V_1 = \frac{V_2 \cdot c_2}{c_1} \quad (12)$$

Postup výroby 100 ml roztoku obsahující 100 mM C₆H₈O₆ a 0,1 M ⊙ KCl

Roztoky složené z více látek se vyrábí postupným stanovením množství každé látky samostatně a doplněním demi vodou do požadovaného objemu $V_2 = 100$ ml.

Určení objemu pro $c_2 = 0,1$ M roztok z $c_1 = 3$ M roztoku KCl:

$$V_{1KCl} = \frac{100 \cdot 0,1}{3} = 3,3 \text{ ml}$$

Určení objemu pro $c_2 = 100$ mM roztok ze zásobního roztoku $c_1 = 200$ mM C₆H₈O₆:

$$V_{1kys. ask.} = \frac{100 \cdot 0,1}{0,2} = 50 \text{ ml}$$

Roztok se připraví smícháním 50 ml C₆H₈O₆ a 3,3 ml KCl ze zásobních roztoků a dolije se demi vodou do 100 ml.

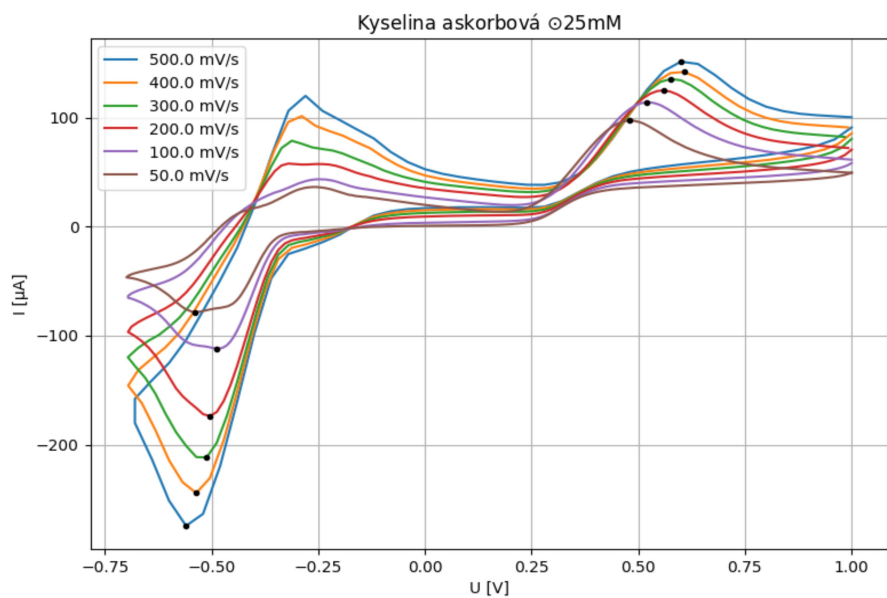
Stejný postup se aplikuje i pro přípravu 25 mM a 50 mM roztoku, ale za c_2 se dosadí postupně 0,025 M a 0,05 M.

$$V_{1kys. ask.} = \frac{100 \cdot 0,025}{0,2} = 12,5 \text{ ml}$$

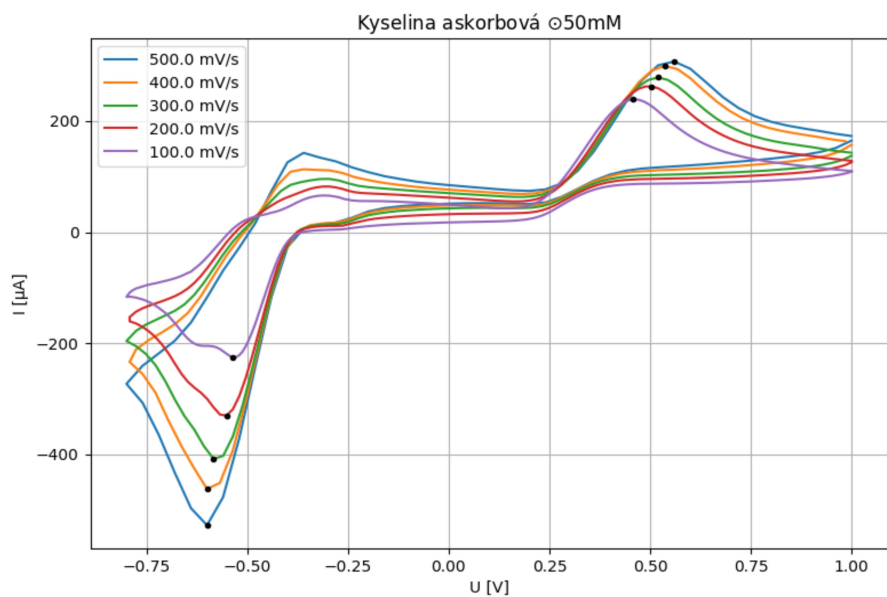
$$V_{1kys. ask.} = \frac{100 \cdot 0,05}{0,2} = 25 \text{ ml}$$

Voltamogramy:

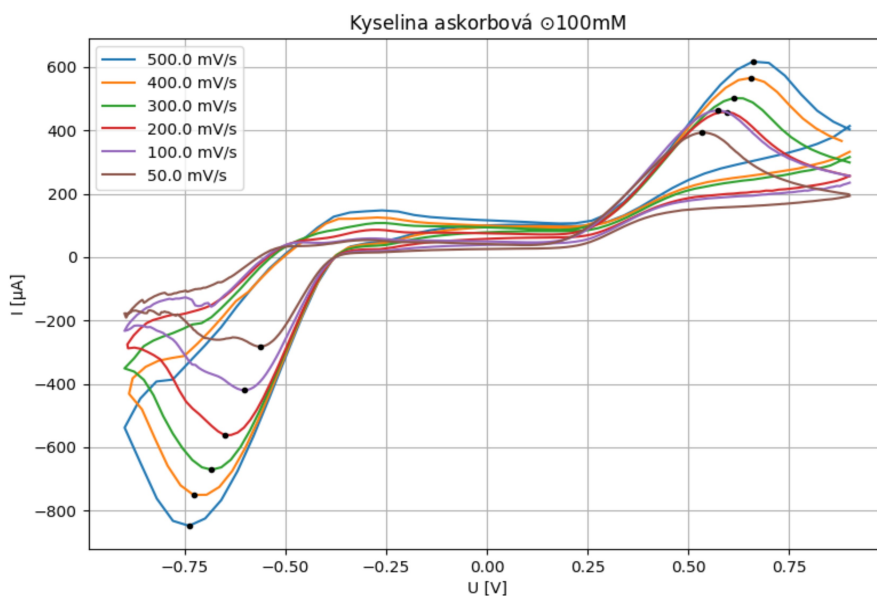
Série naměřených voltamogramů pro různé skenovací rychlosti jsou na následujících grafech.



Obr. 14: Voltamogramy 25 mM \odot $C_6H_8O_6$



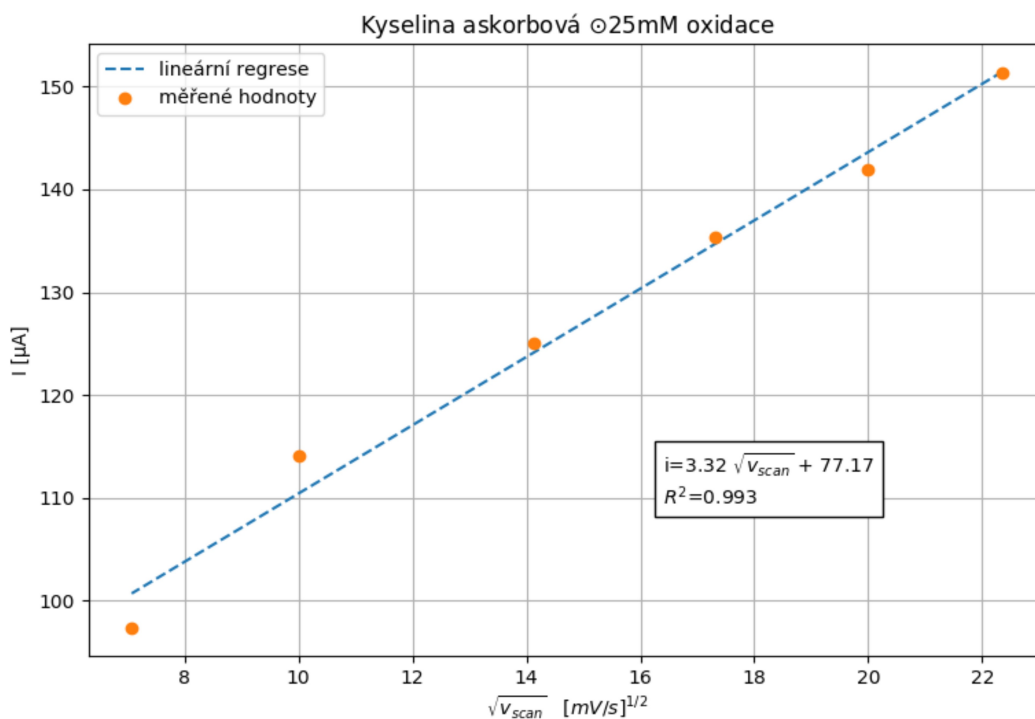
Obr. 15: Voltamogramy 50 mM \odot $C_6H_8O_6$



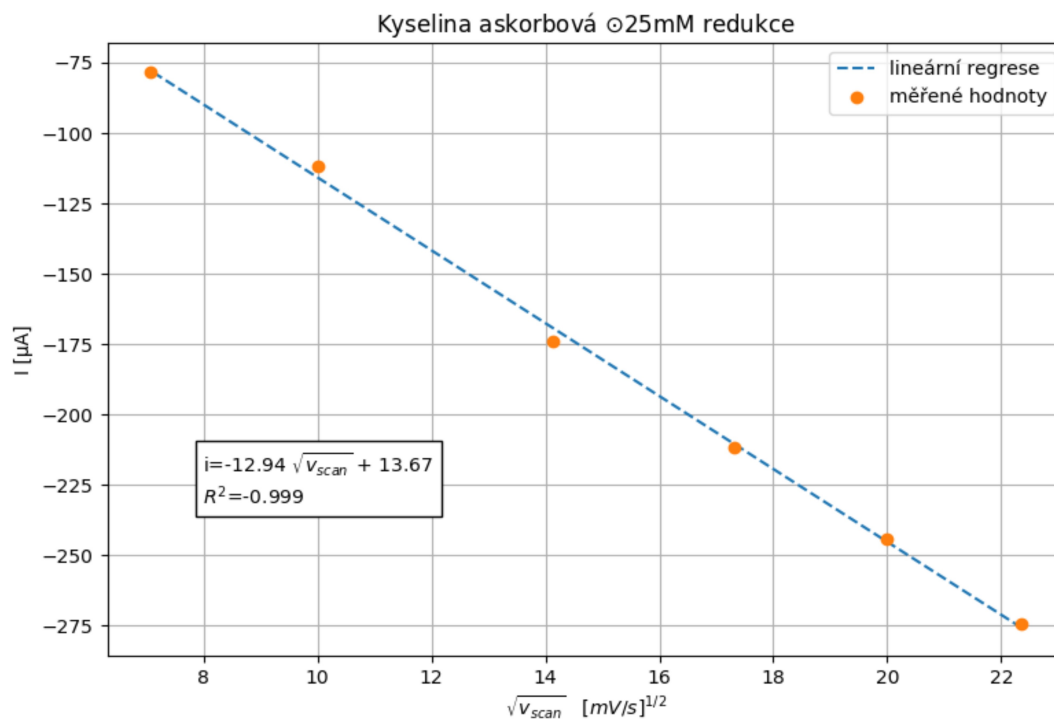
Obr. 16: Voltamogramy 100 mM \odot $C_6H_8O_6$

Kalibrační křivky

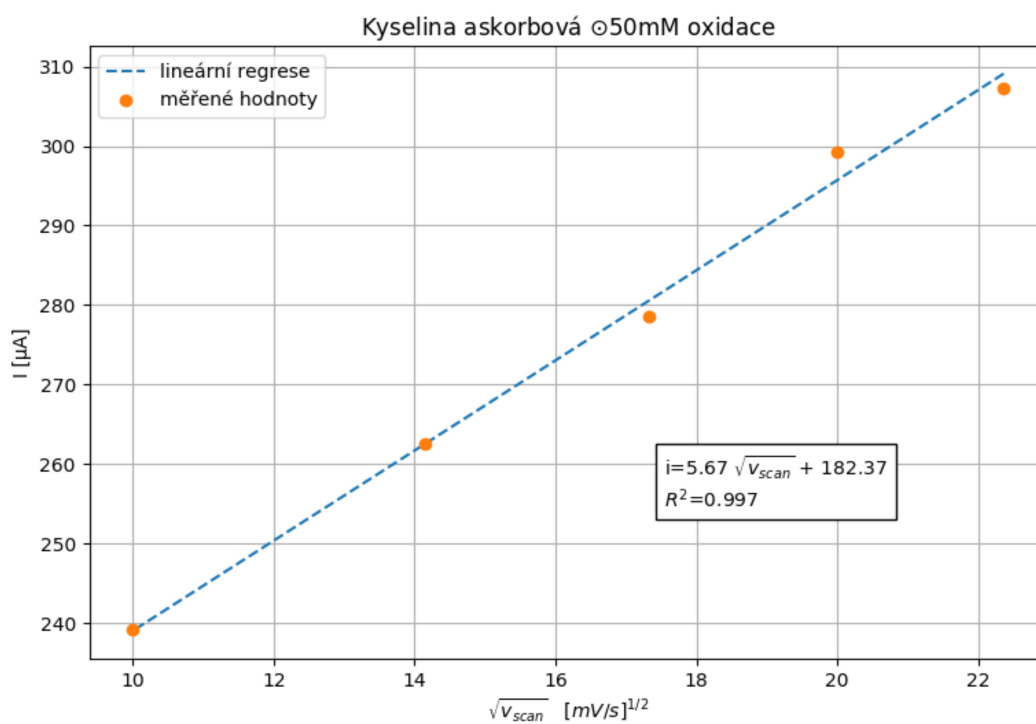
Kalibrační křivky určují lineární závislost píku proudu ve faradaické oblasti na odmocnině skenovací rychlosti (rovnice 2 a 3).



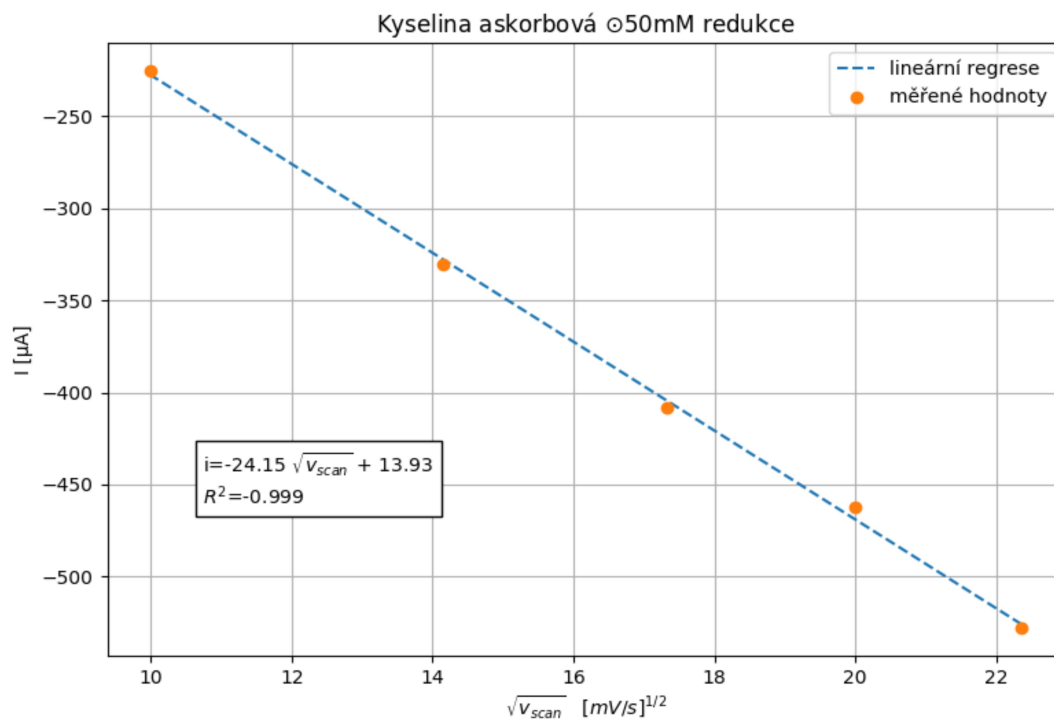
Obr. 17: Závislost píkového proudu pro oxidaci 25 mM \odot $C_6H_8O_6$



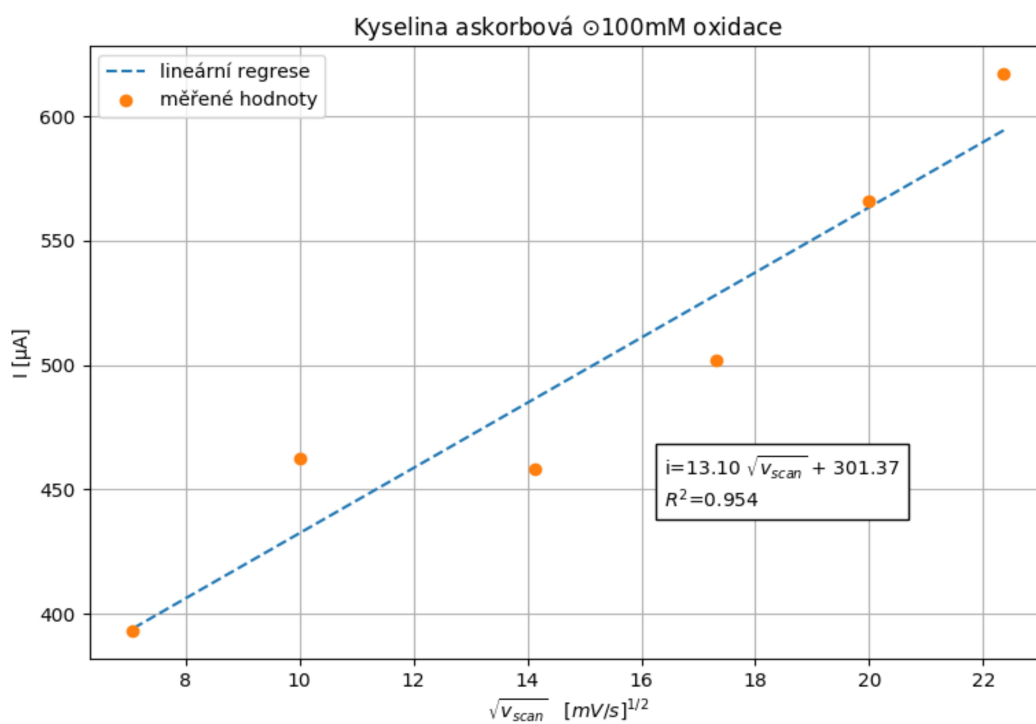
Obr. 18: Závislost píkového proudu pro redukci 25 mM \odot $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$



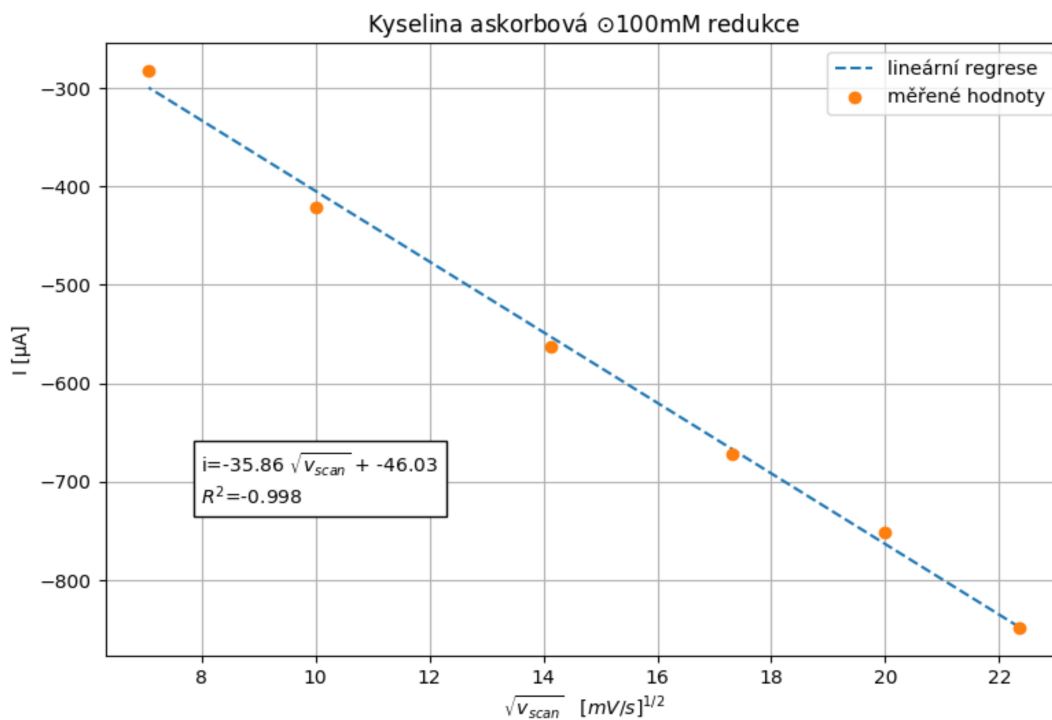
Obr. 19: Závislost píkového proudu pro oxidaci 50 mM \odot $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$



Obr. 20: Závislost píkového proudu pro redukci 50 mM \odot $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$



Obr. 21: Závislost píkového proudu pro oxidaci 100 mM \odot $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$



Obr. 22: Závislost píkového proudu pro redukci 100 mM \odot $C_6H_8O_6$

Zhodnocení

Byly analyzovány tři roztoky kyseliny askorbové. Pro koncentrace 25 mM a 50 mM je lineární závislost píkového proudu na odmocnině velice dobrá, korelační koeficient $R^2 > 0,99$, pro koncentraci 100 mM v oxidační části je pozorována větší chyba měření, která mohla být způsobena nečistotami na elektrodě.

4.4 Experiment 2 – Peroxid vodíku H₂O₂

Zadání:

Ověření Randles-Ševčíkovy rovnice (2) na peroxidu vodíku.

Peroxid vodíku (H₂O₂)

- H₂O₂ je bezbarvá kapalina s hořkou chutí.
- Oxidační činidlo s dezinfekčními, antivirovými a antibakteriálními účinky.
- Nestabilní a za uvolňování tepla se snadno rozkládá na kyslík a vodu.
- Silné oxidační činidlo, které může při kontaktu s organickým materiálem způsobit samovznícení.
- V mnoha domácnostech se v nízkých koncentracích (3–9%) používá pro zdravotní účely nebo jako odbarvovač vlasů.
- V průmyslu se peroxid vodíku ve vyšších koncentracích používá jako bělidlo na textil a papír, jako součást raketových paliv, na výrobu pěnové gumy a organických chemikálií.

Příprava roztoků peroxidu vodíku H₂O₂:

Pro měření byly připravené roztoky 100 mM, 50 mM, 25 mM H₂O₂ v 0,1 M ⊙ KCl o objemu 100 ml. K dispozici byl zásobní roztok 3 M ⊙ KCl a 3% ⊙ H₂O₂.

Přepočítání procentuální koncentrace na molární pro 3% peroxid vodíku:

Pro výpočet se použije upravený vztah (9), který zahrnuje hmotnostní koncentraci látky v roztoku.

$$c = \frac{m \cdot w}{V \cdot M_A} = \frac{\rho \cdot w}{M_A} \quad (13)$$

- ρ = hustota (g·cm⁻³)
 m = hmotnost (g)
 V = objem (cm³)
 c = molární koncentrace (m·l⁻¹)
 M_A = molární hmotnost dané látky (g·mol⁻¹)
 w = hmotnostní koncentrace (%)

Znamé údaje:

$$\rho = 1,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ při pokojové teplotě}$$

$$w = 3\% = 0,03$$

$$M_A(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c = \frac{\rho \cdot w}{M_A} = \frac{1,01 \cdot 0,03}{34,01} = 0,89 \text{ mM}$$

Vypočtena hodnota se použije ve vztahu (12).

Pro roztok o koncentraci 100mM H_2O_2 :

$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,1}{0,89} = 11,2 \text{ ml}$$

Pro roztok o koncentraci 50mM H_2O_2 :

$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,05}{0,89} = 5,6 \text{ ml}$$

Pro roztok o koncentraci 25mM H_2O_2 :

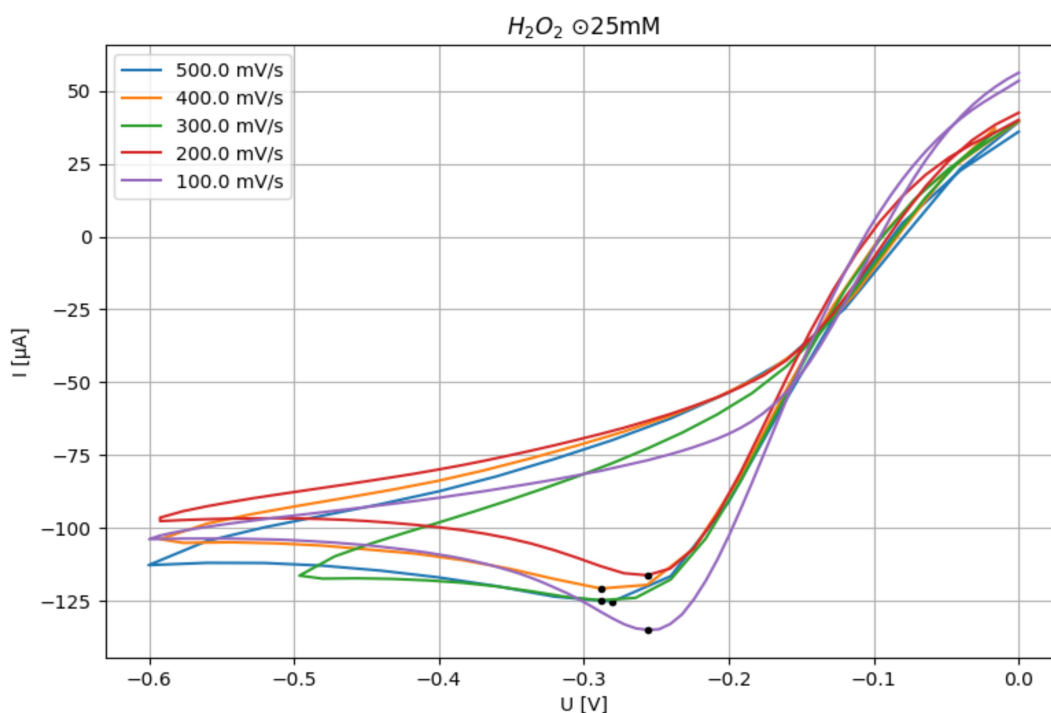
$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,025}{0,89} = 2,8 \text{ ml}$$

Pro 0,1M \odot KCl:

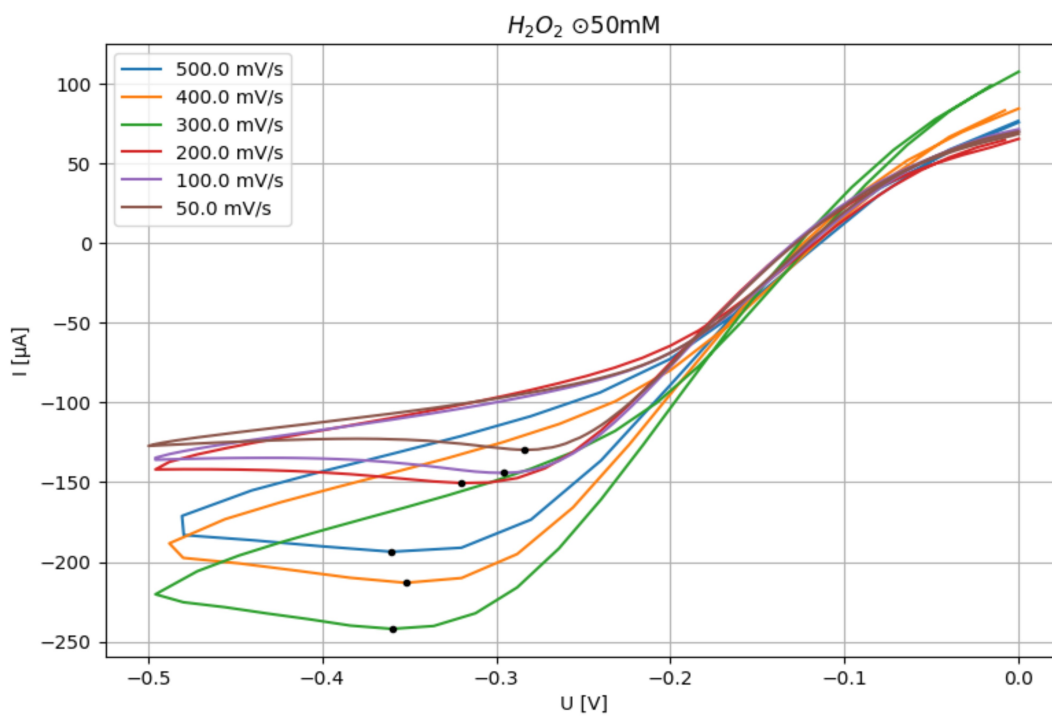
$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,1}{3} = 3,3 \text{ ml}$$

Voltamogramy

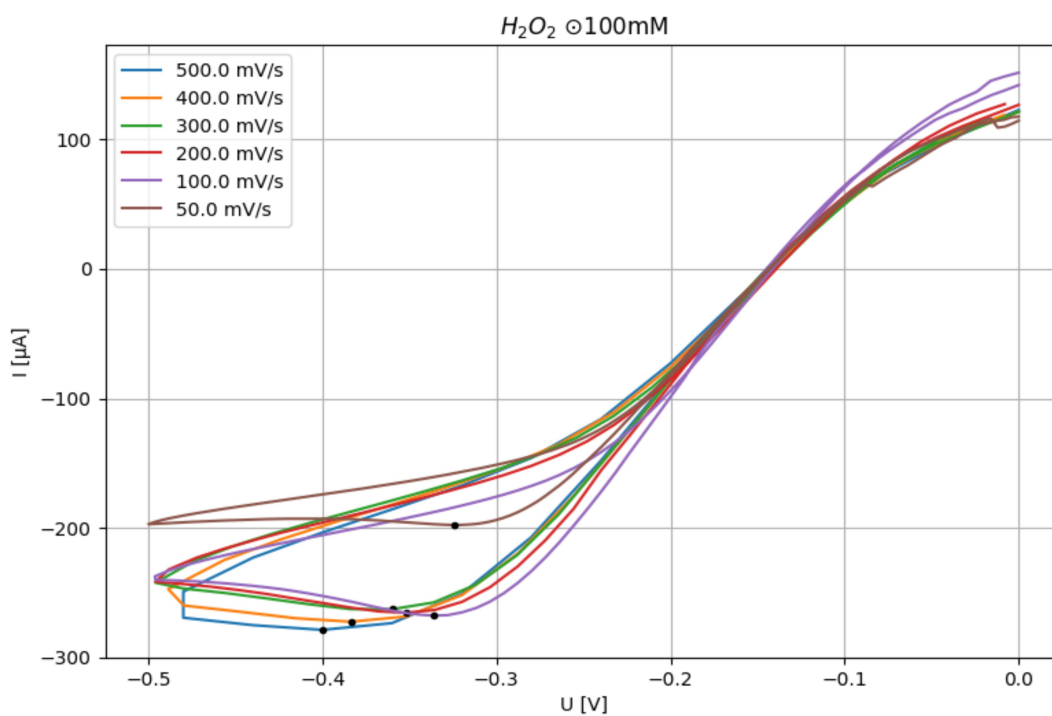
Série naměřených voltamogramů pro různé skenovací rychlosti jsou na následujících grafech.



Obr. 23: Voltamogramy 25mM \odot H_2O_2

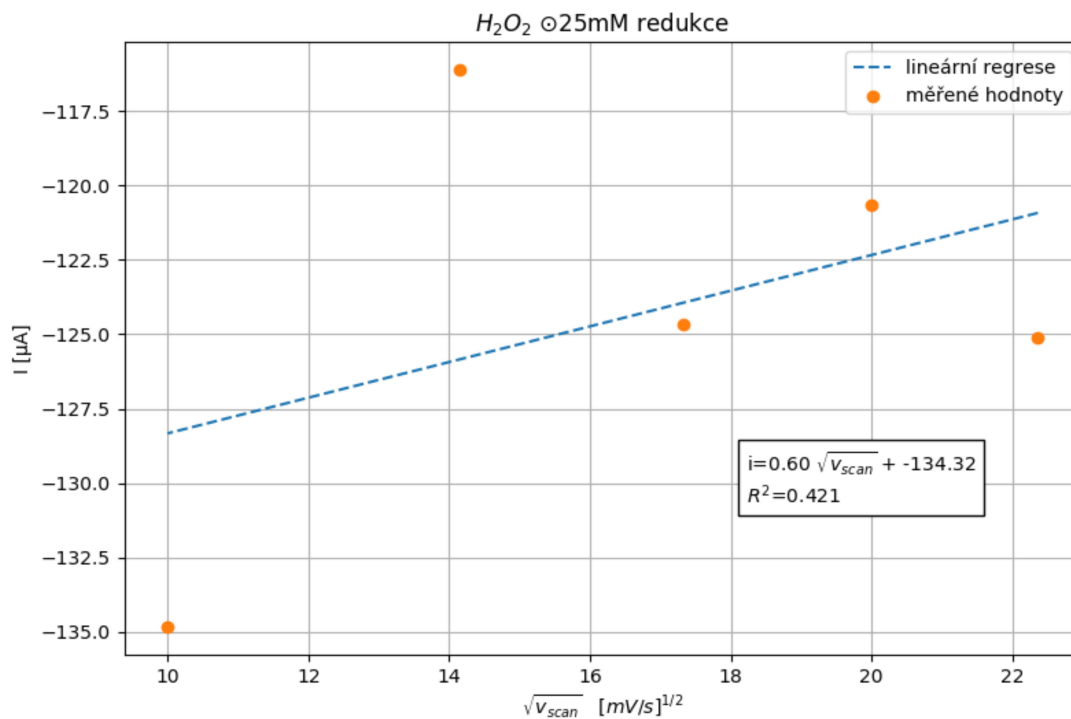


Obr. 24: Voltamogramy 50 mM \odot H_2O_2

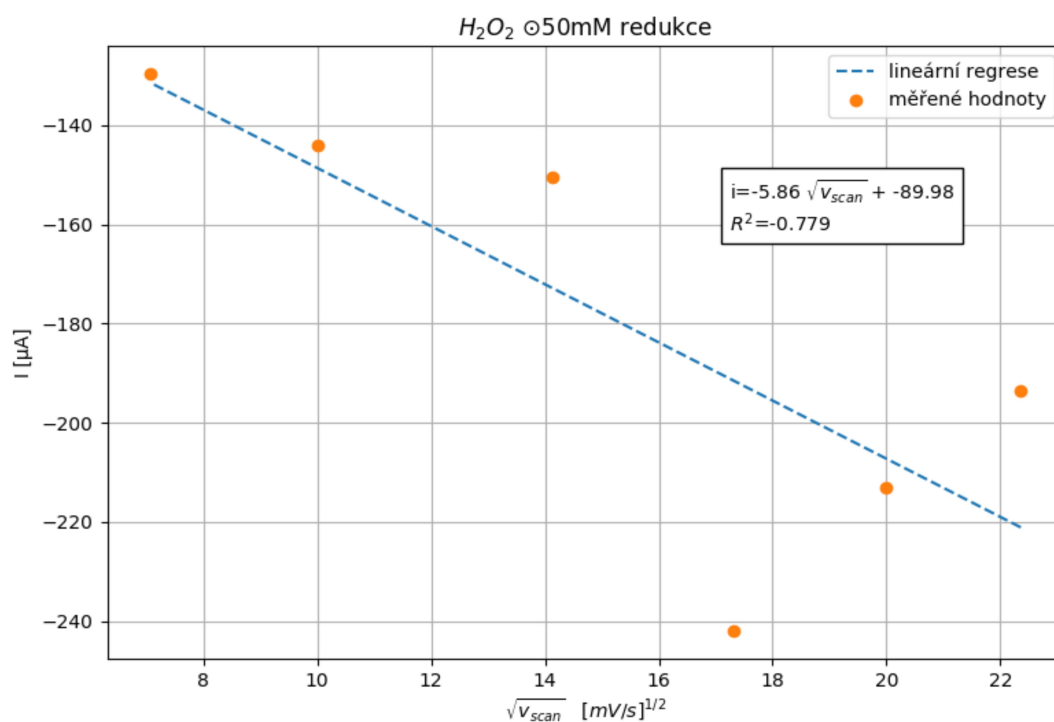


Obr. 25: Voltamogramy 100 mM \odot H_2O_2

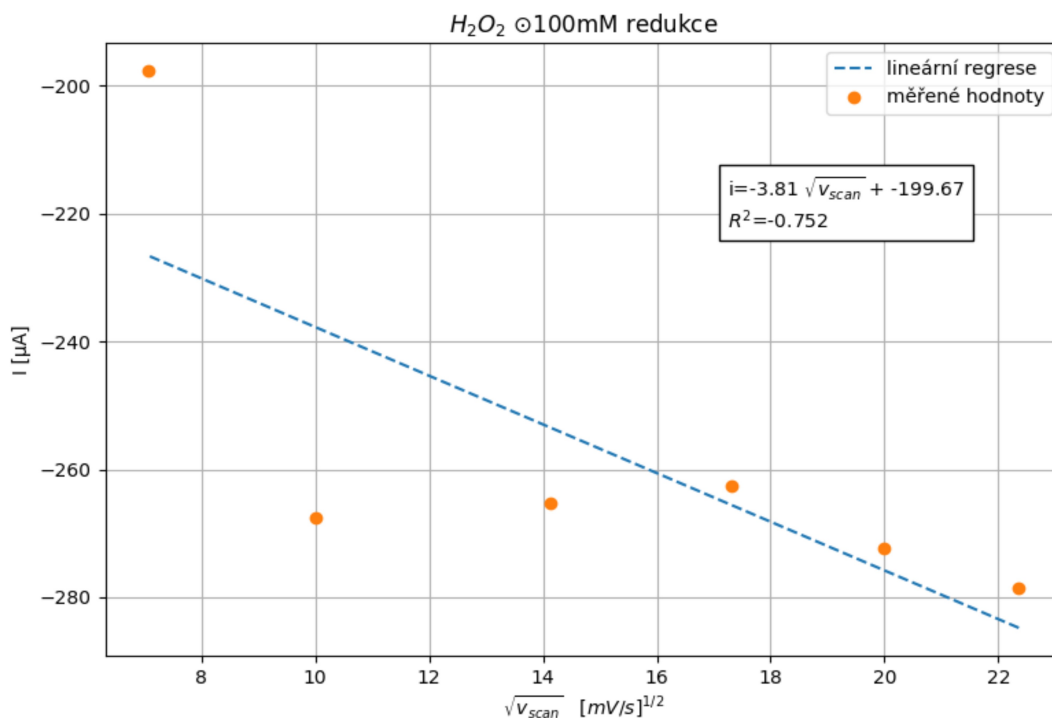
Kalibrační křivka



Obr. 26: Závislost píkového proudu pro redukci 25 mM \odot H_2O_2



Obr. 27: Závislost píkového proudu pro redukci 50 mM \odot H_2O_2



Obr. 28: Závislost píkového proudu pro redukci 100 mM \odot H_2O_2

Zhodnocení

U voltamogramů s roztokem H_2O_2 se objevují píky pouze v redukční oblasti, v oxidační oblasti neprobíhají oxidační reakce. Jedná se o ireverzibilní děj.

Z grafů je vidět, že měření voltamogramů H_2O_2 nejsou zcela ve shodě s Ševčíkovou rovnicí. Největší rozdíl je pozorován pro koncentraci 25 mM, kde je závislost dokonce otočena. Důvodem by mohla být nestabilita H_2O_2 , i krátkodobé probublávání roztoku dusíkem způsobovalo neměřitelné charakteristické výsledky voltamogramu H_2O_2 .

4.5 Experiment 3 – Ferro-ferrikyanid draselný

Zadání:

Ověření Randles-Ševčíkovy rovnice (2) na ferro-ferrikyanidu draselném.

Příprava ferro-ferrikyanidu draselného:

Příprava ferro-ferrikyanidu draselného o koncentraci 1 mM, 2,5 mM, 5 mM v 0,1 M \odot KCl. Roztok směsi se skládá z hexakynoželezitanu draselného (ferrikyanid draselný – $K_3[Fe(CN)_6]$) a hexakynoželeznatanu draselného (ferrokyanidu draselného – $K_4[Fe(CN)_6]$).

Příprava 200 ml 0,1M \odot KCl:

K dispozici byl KCl v bílé krystalické formě.

$$M_A(KCl) = 74,551 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dosazení do vzorce (10):

$$m_{KCl} = 74,551 \times 0,2 \times 0,1 = 1,5 \text{ g}$$

Odebere se 1,5 g KCl a doplní se 200 ml demi vody.

Ferro-ferrikyanid draselný:

$$M_A(K_3[Fe(CN)_6]) = 329,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_A(K_4[Fe(CN)_6]) = 422,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Výpočet:

Pro 1 mM:

$$m_{K_3[Fe(CN)_6]} = 329,24 \times 0,2 \times 0,001 = 0,066 \text{ g}$$

$$m_{K_4[Fe(CN)_6]} = 422,392 \times 0,2 \times 0,001 = 0,084 \text{ g}$$

Pro 2,5 mM:

$$m_{K_3[Fe(CN)_6]} = 329,24 \times 0,2 \times 0,0025 = 0,165 \text{ g}$$

$$m_{K_4[Fe(CN)_6]} = 422,392 \times 0,2 \times 0,0025 = 0,211 \text{ g}$$

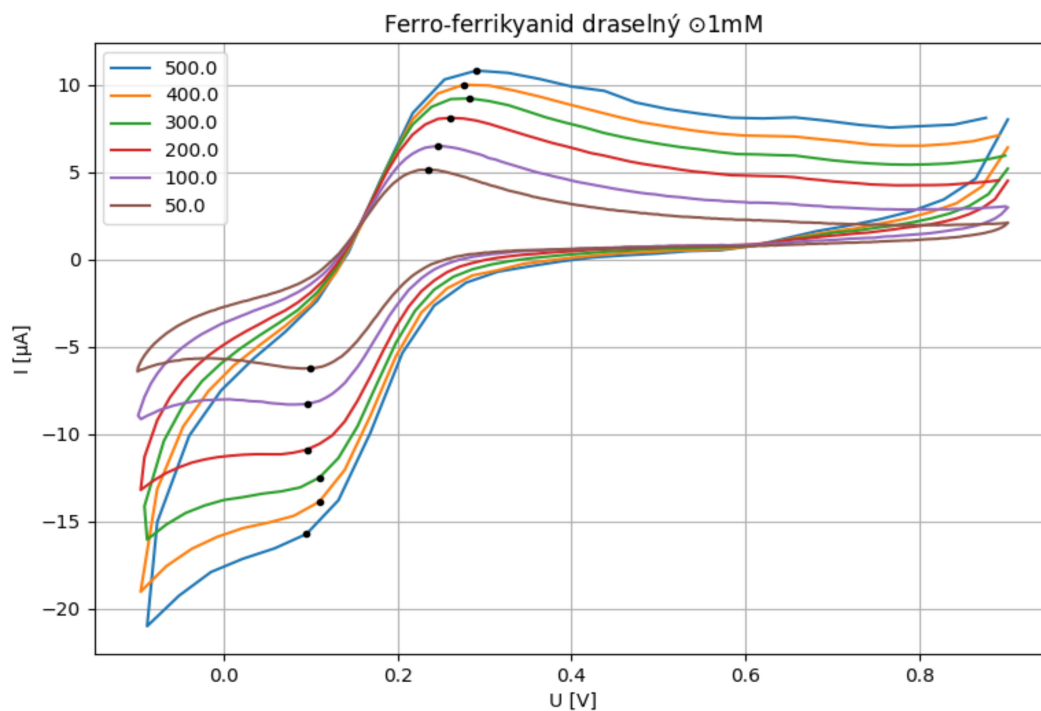
Pro 5 mM:

$$m_{K_3[Fe(CN)_6]} = 329,24 \times 0,2 \times 0,005 = 0,329 \text{ g}$$

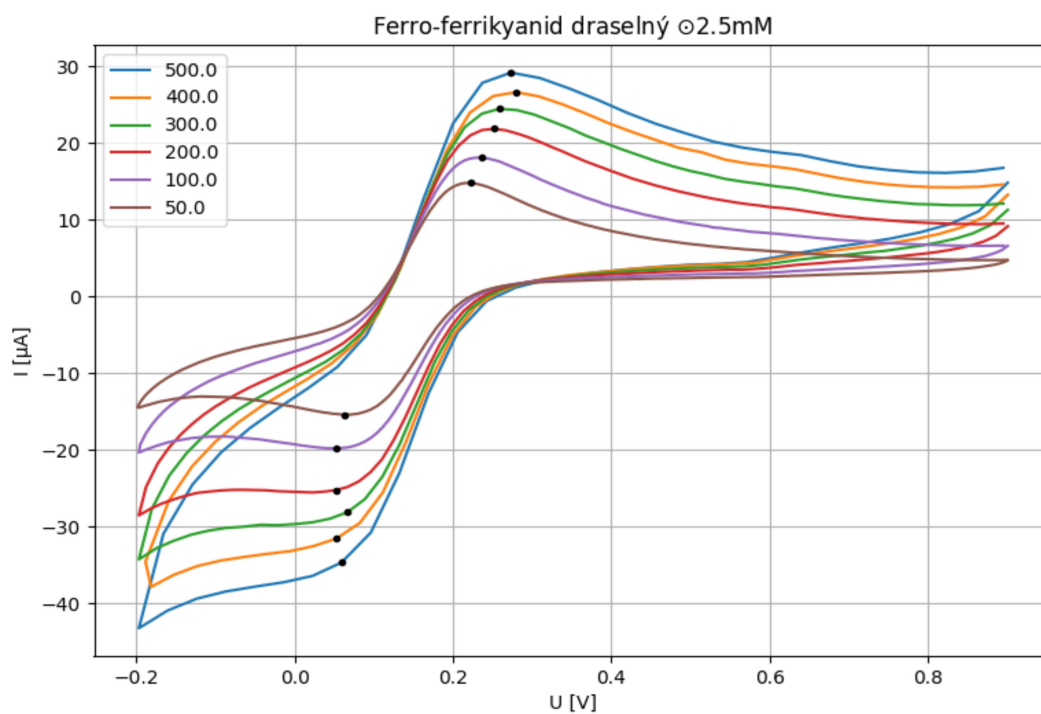
$$m_{K_4[Fe(CN)_6]} = 422,392 \times 0,2 \times 0,005 = 0,422 \text{ g}$$

Voltamogramy

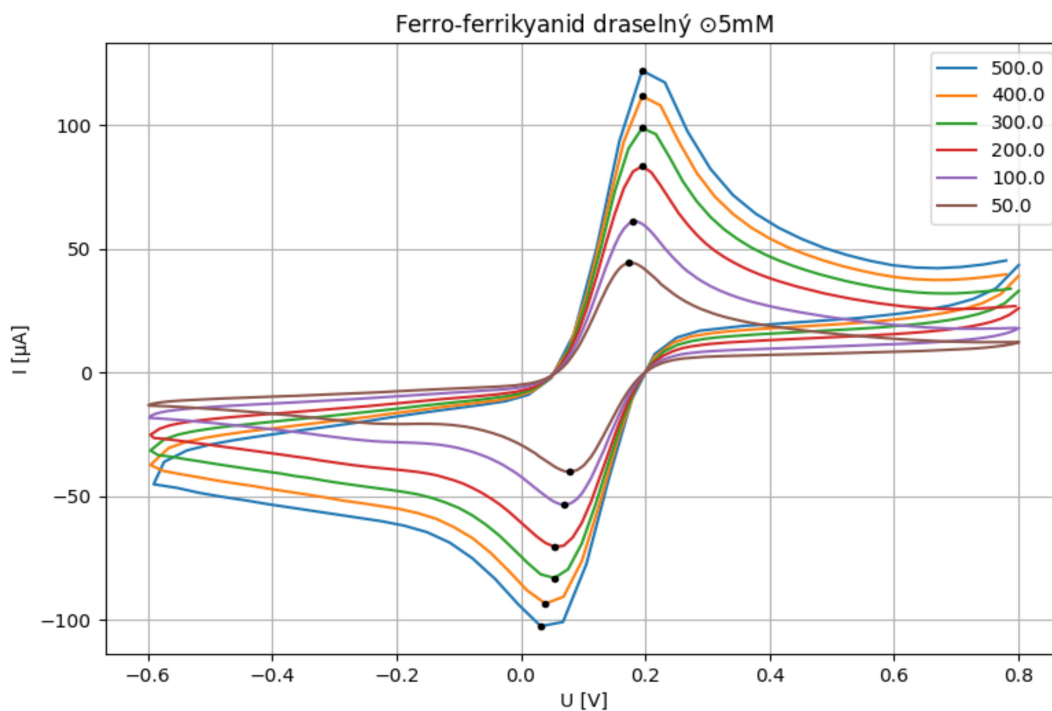
Série naměřených voltamogramů pro různé skenovací rychlosti jsou na následujících grafech.



Obr. 29: Voltamogramy 1 mM \odot ferro-ferrikyánid draselný

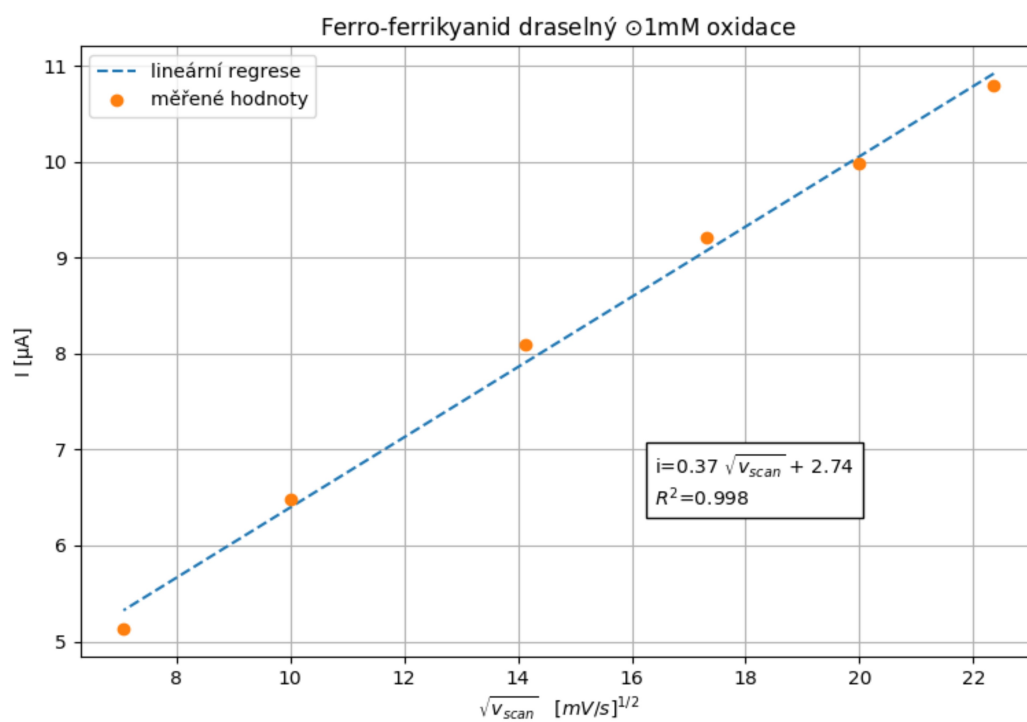


Obr. 30: Voltamogramy 2,5 mM \odot ferro-ferrikyánid draselný

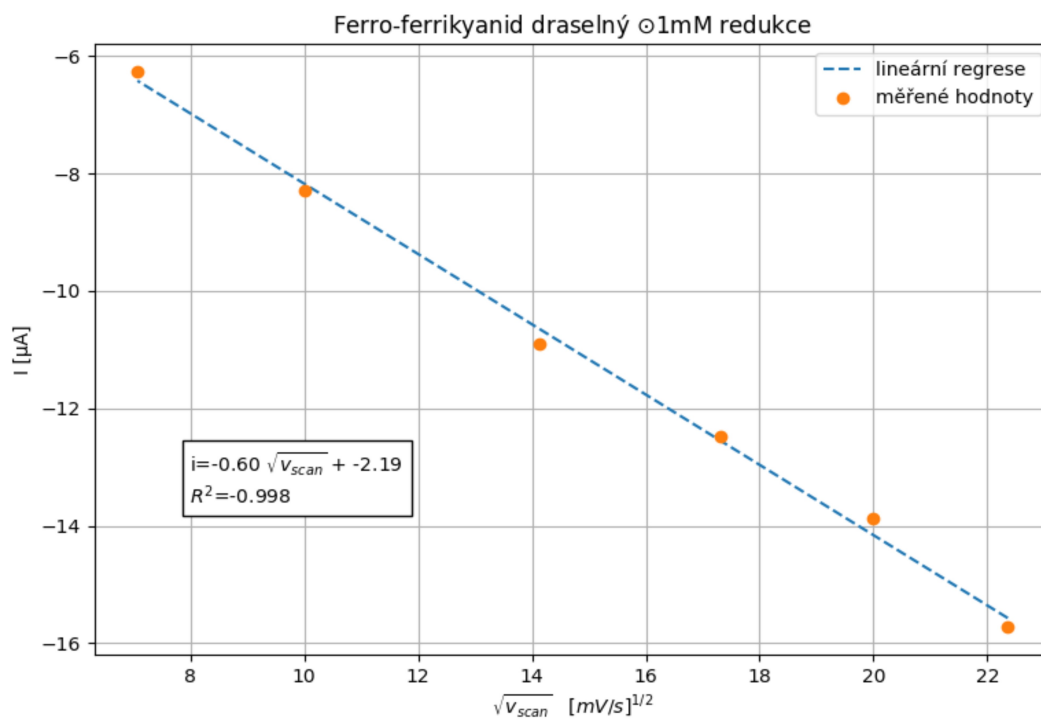


Obr. 31: Voltamogramy 5 mM \odot ferro-ferrikyjanid draselný

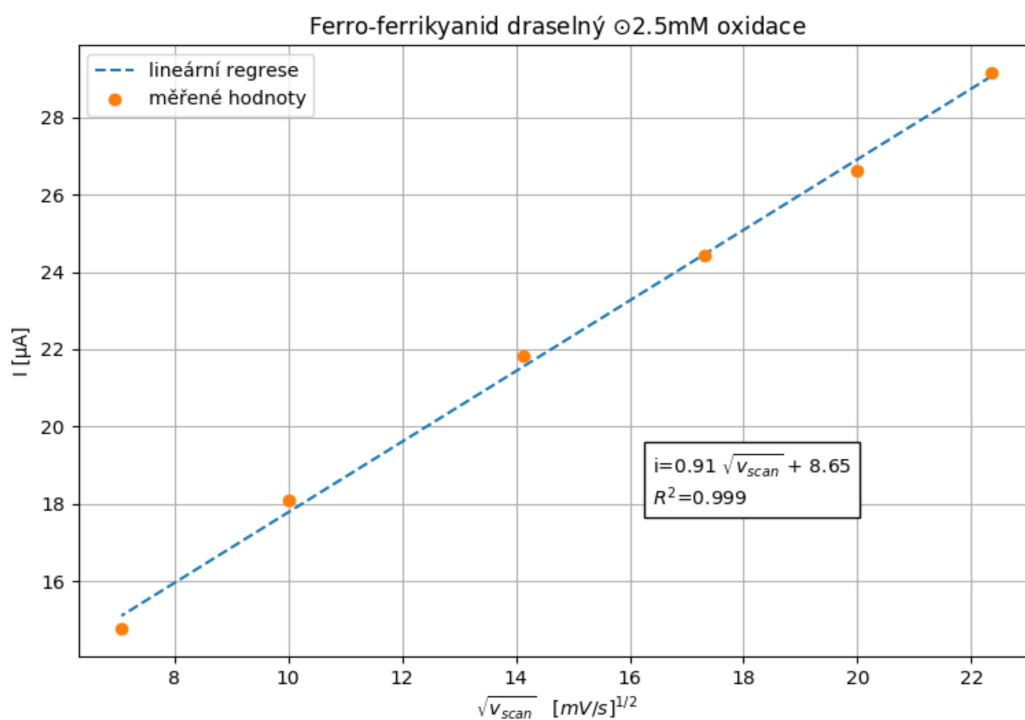
Kalibrační křivky



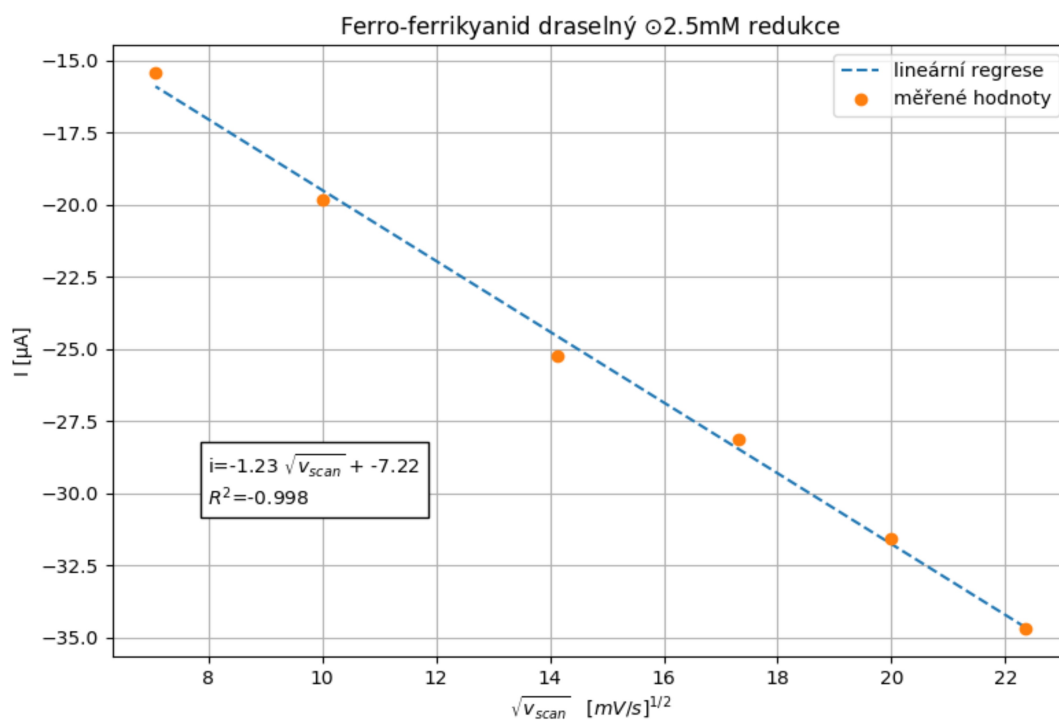
Obr. 32: Závislost píkového proudu pro oxidaci 1 mM \odot ferro-ferrikyjanidu draselného



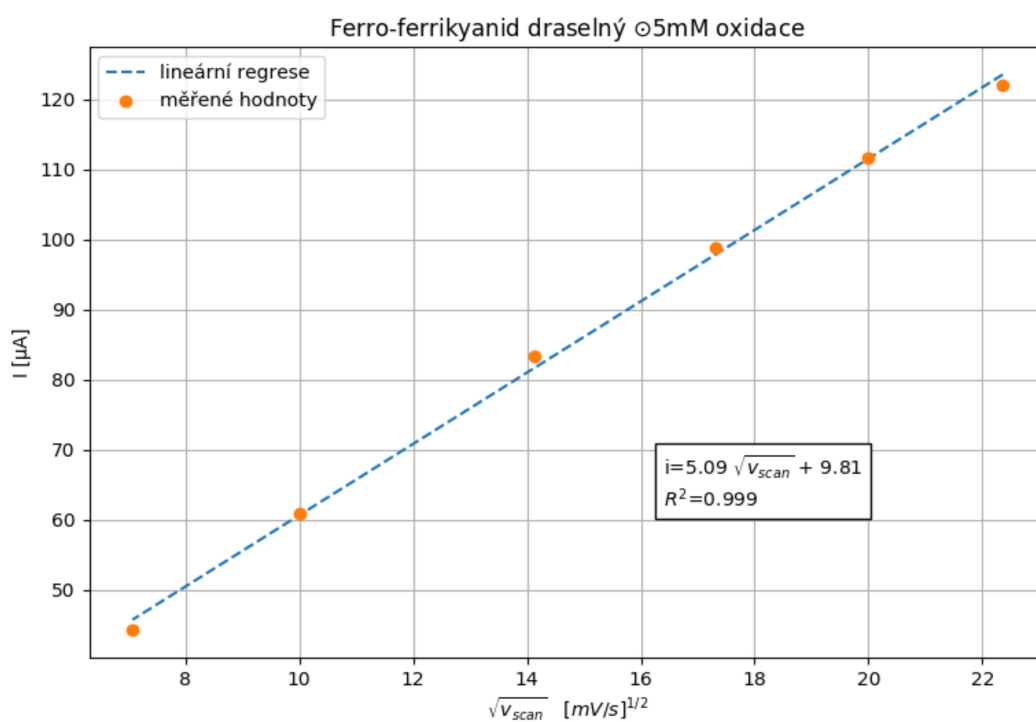
Obr. 33: Závislost píkového proudu pro redukci 1 mM \odot ferro-ferrikyanidu draselného



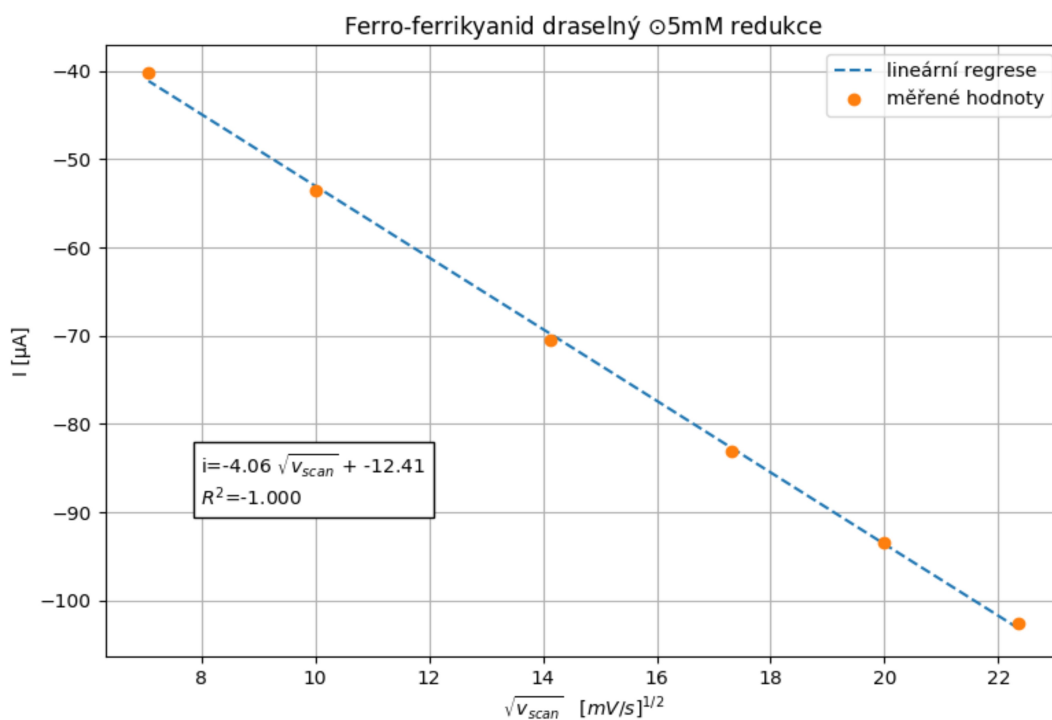
Obr. 34: Závislost píkového proudu pro oxidaci 2,5 mM \odot ferro-ferrikyanidu draselného



Obr. 35: Závislost píkového proudu pro redukci 2,5 mM \odot ferro-ferrikyanidu draselného



Obr. 36: Závislost píkového proudu pro oxidaci 5 mM \odot ferro-ferrikyanidu draselného



Obr. 37: Závislost píkového proudu pro redukci 5 mM \odot ferro-ferrikyanidu draselného

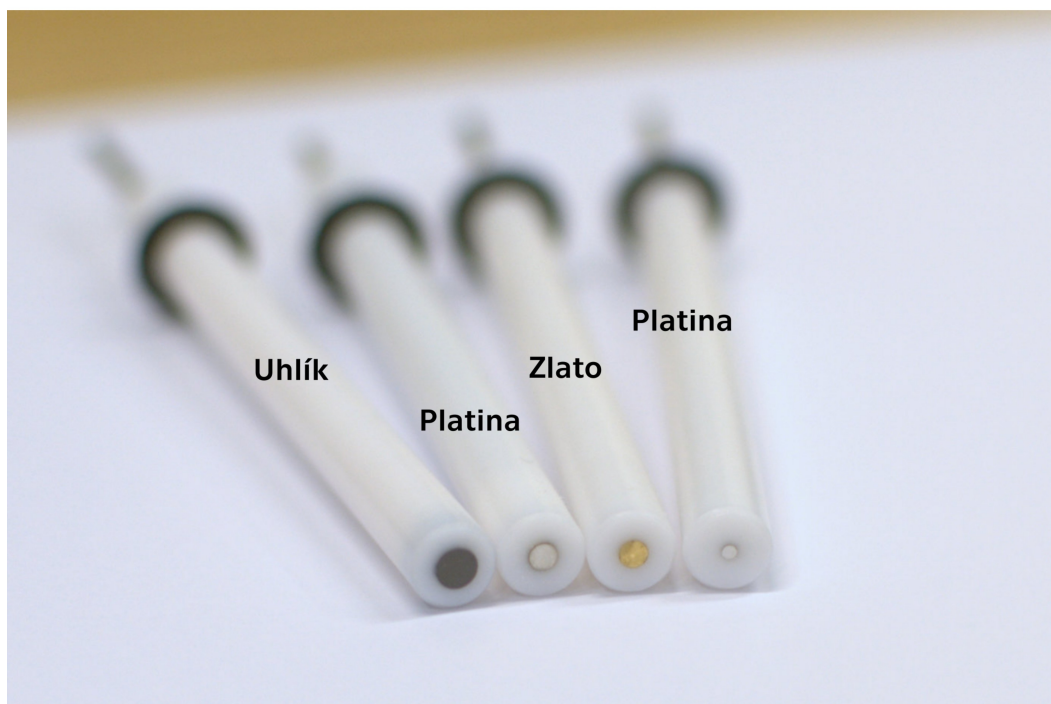
Zhodnocení

Byly analyzovány tři roztoky ferro-ferrikyanidu draselného. Voltamogramy pro ferro-ferrikyanid draselný splňují Randles-Šěvčíkovou rovnici. Ve všech případech je korelační koeficient $R^2 \geq 0,998$. Hodnota proudových píků je přímo úměrná druhé odmocnině skenovací rychlosti.

4.6 Experiment 4 – Porovnání WE elektrod

Zadání

Porovnání různých pracovních elektrod (Obr.38) v roztoku kyseliny askorbové o koncentracích 25 mM, 50 mM a 100 mM v 0,1 M \odot KCl.

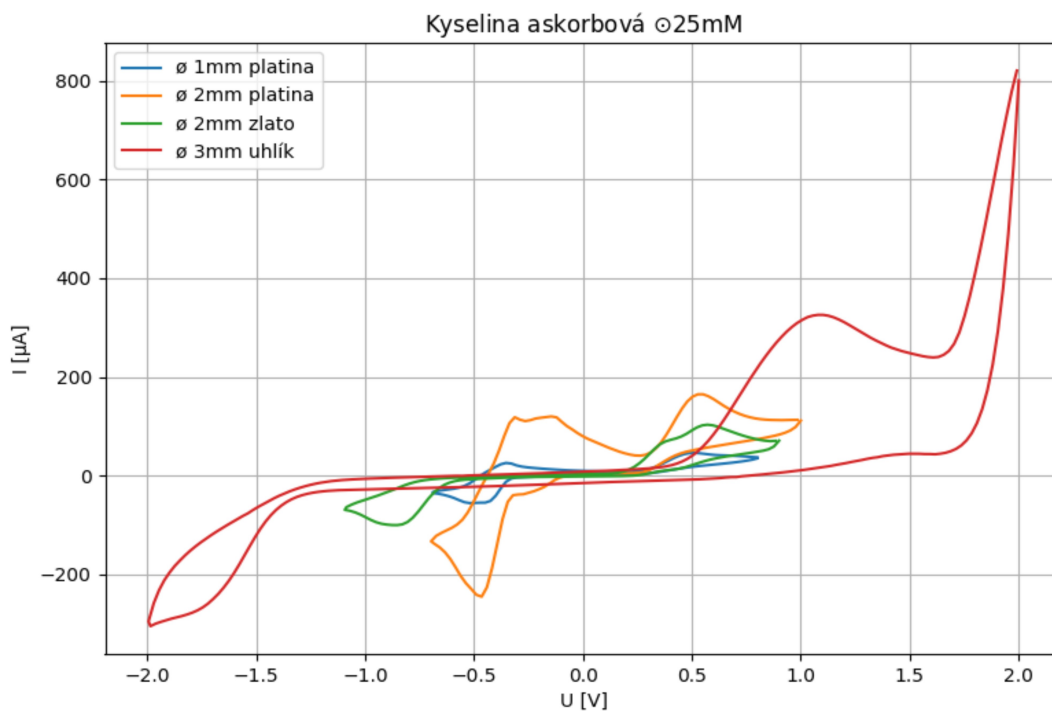


Obr. 38: Pracovní elektrody

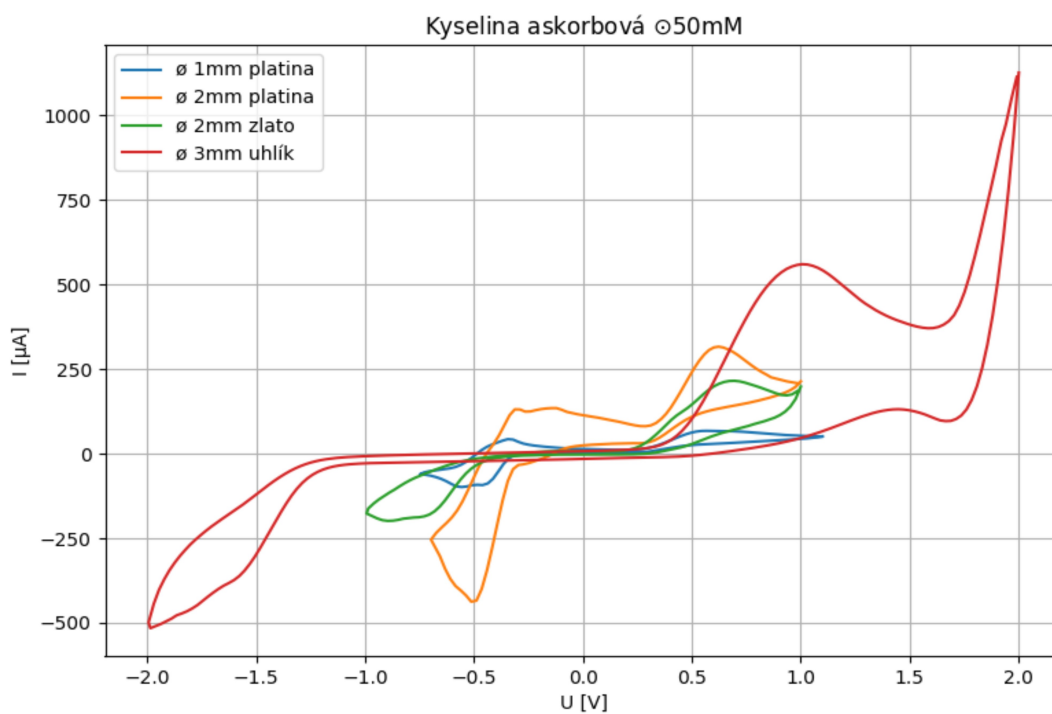
Materiál	Poloměr
Platina	1 mm
Zlato	2 mm
Platina	2 mm
Uhlík	3 mm

Voltamogramy

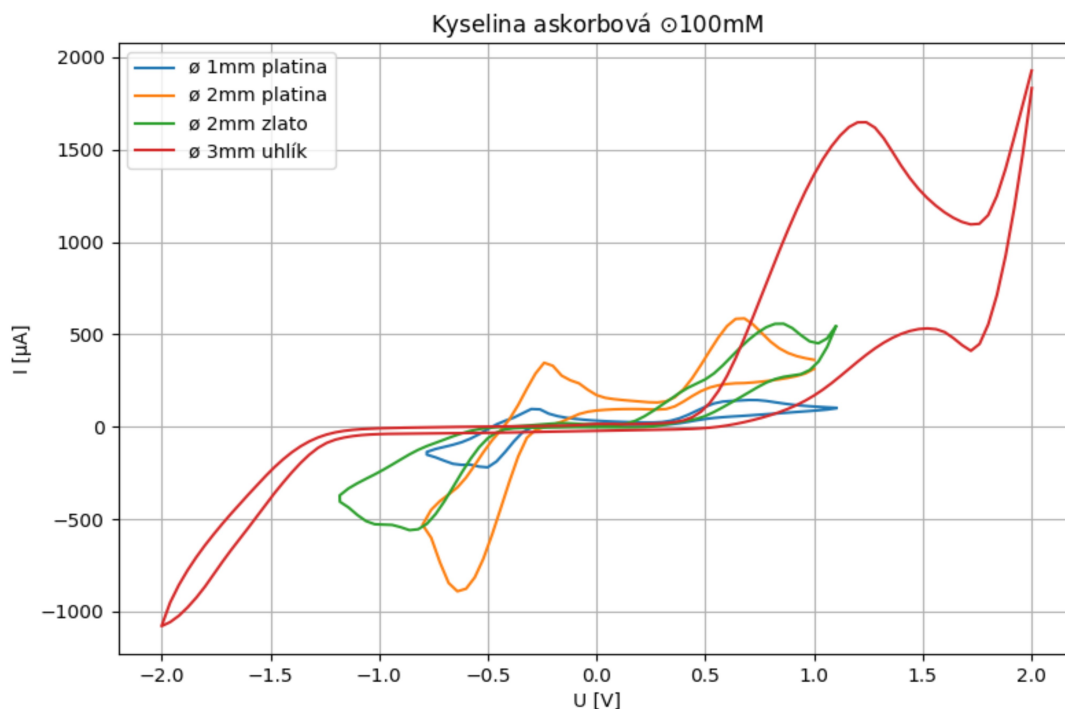
Série naměřených voltamogramů pro různé materiály WE a jednu skenovací rychlost $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ jsou na následujících grafech.



Obr. 39: Voltamogramy WE elektrod aplikované na 25 mM \odot $C_6H_8O_6$



Obr. 40: Voltamogramy WE elektrod aplikované na 50 mM \odot $C_6H_8O_6$



Obr. 41: Voltamogramy WE elektrod aplikované na 100 mM \odot $C_6H_8O_6$

Zhodnocení

Byly analyzovány výsledky měření voltamogramů pro různé materiály WE.

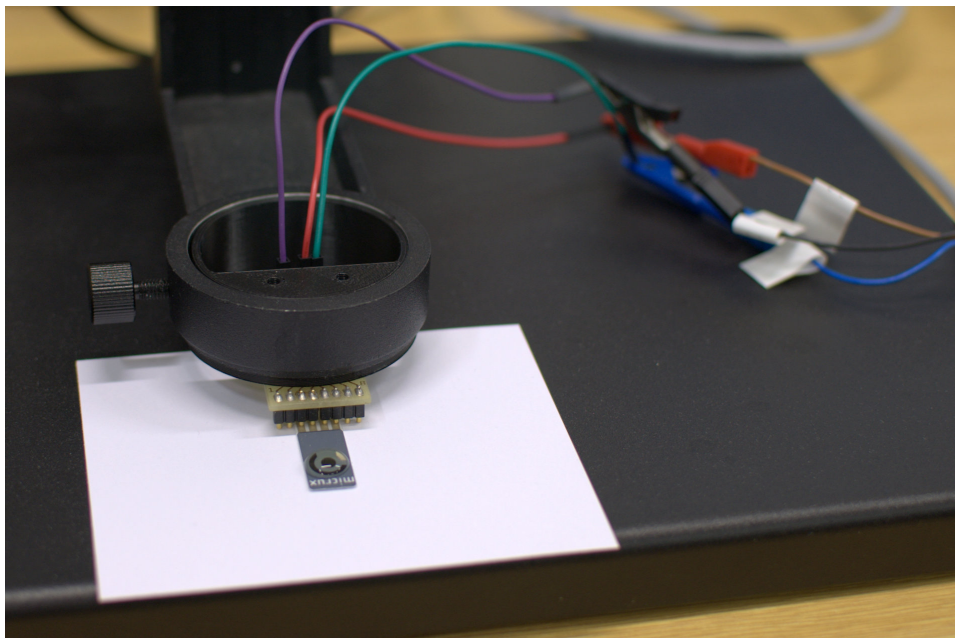
- Podle Randles-Ševčíkovy rovnice (2) je proud přímo úměrný ploše elektrody. Z grafu je vidět, že proud platinové WE o průměru 2 mm je přibližně 4x větší než u platinové WE o průměru 1 mm.
- Zlatá WE se přibližně chová jako platinová WE o průměru 2 mm. Poloha píků závisí na elektrodovém potenciálu, který se pro každý materiál liší, podle Nernstové rovnice (1).
- Uhlíková elektroda není vhodná pro měření kyseliny askorbové, protože se na grafech nezobrazuje redukční oblast.

4.7 Experiment 5 – Mikroelektroda Micrux ED-S1PE-C

Zadání

Ověření Randles-Ševčíkovy rovnice pomocí tištěné mikroelektrody Micrux ED-S1PE-C (Obr. 42).

Mikroelektrody

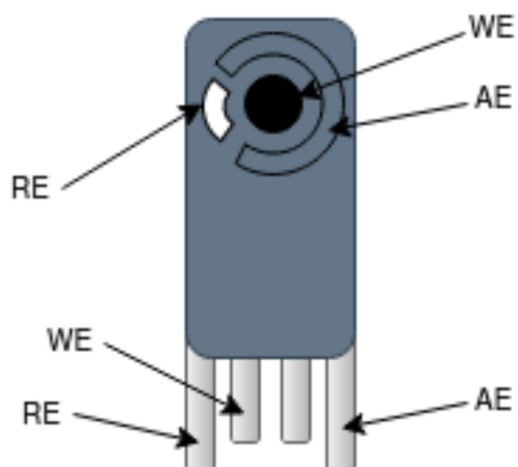


Obr. 42: Mikroelektroda Micrux ED-S1PE-C

Tištěné mikroelektrody jsou další možností elektrochemické detekce analytu. Jedná se o tříelektrodový systém zapojení [20], vyroben tlustovrstvou technologií.

Technologie tlustých vrstev se provádí nanášením vrstev o tloušťce desítek mikrometrů nevakouovou technikou [21]. Jejich výhodou je masová produkce, miniaturizace, snadná manipulace a nízká cena (lze je používat jednorázově). Jejich využití je vhodné pro biologické vzorky – např. glukometr.

V tomto experimentu se analyzoval roztok ferro-ferrikyanidu draselného a byla použita uhlíková mikroelektroda Micrux ED-S1PE-C. Ověřovala se lineární závislost proudového píku cyklického voltamogramu na rychlosti skenování.

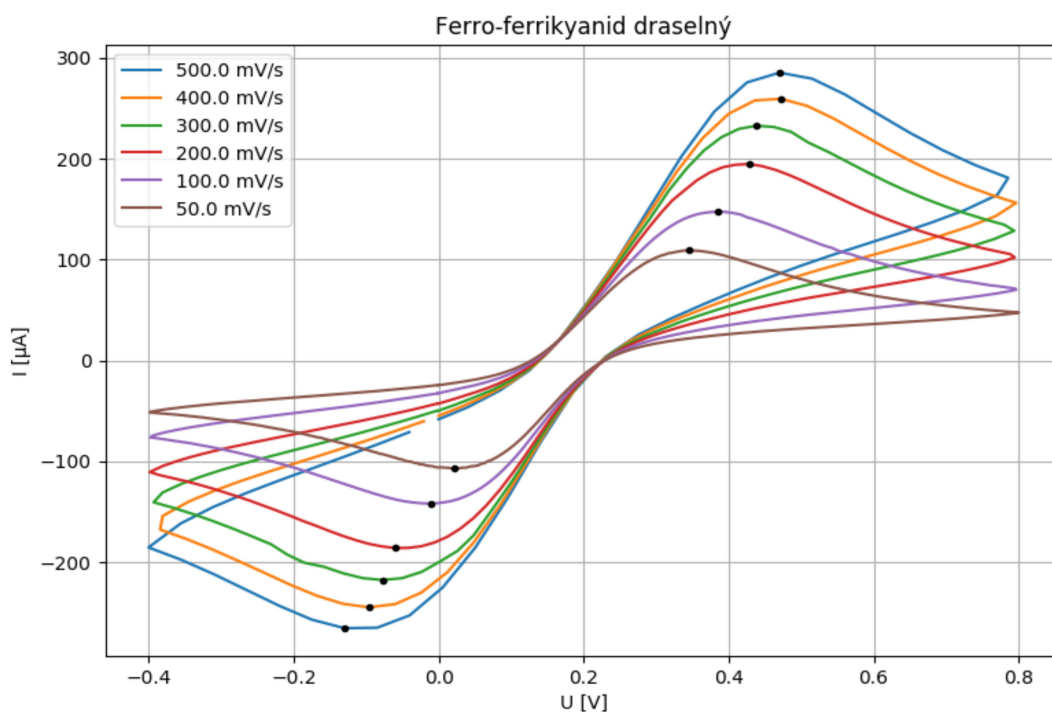


» Standard dimensions:	27.5 x 10.1 mm
» Substrate:	PET (white)
» Substrate thickness:	350 μm
» WE dimensions:	3 mm \varnothing (7,1 mm ²)
» Sample volume:	20 – 50 μL
» Electrode material	
Working electrode (WE):	Carbon
Reference electrode (RE):	Silver
Auxiliary electrode (AE):	Carbon

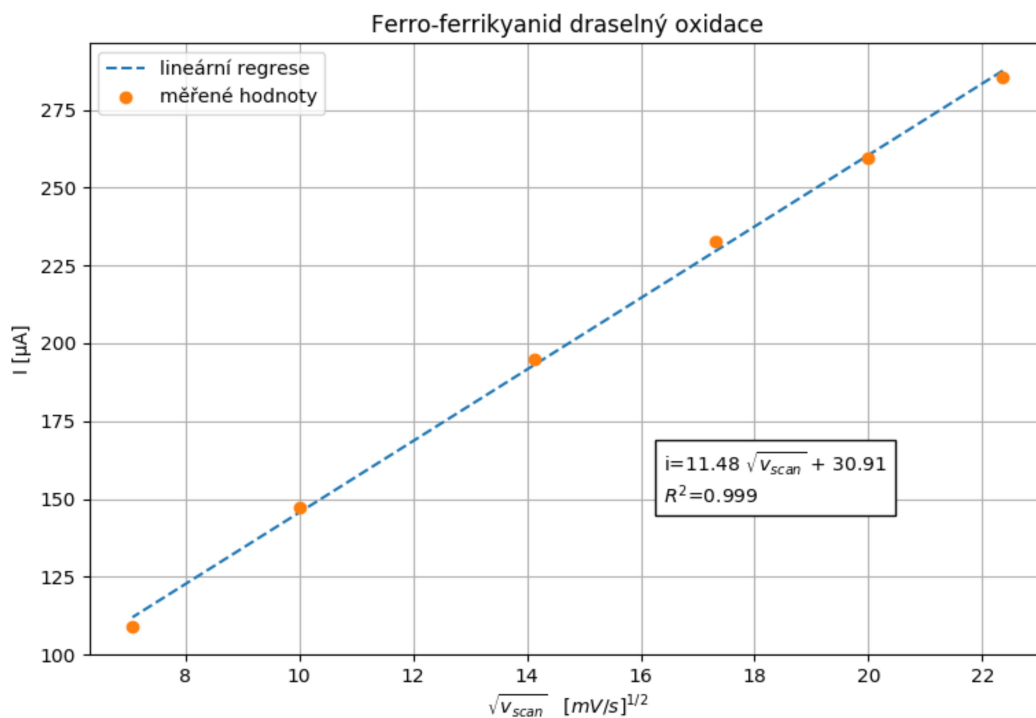
Obr. 43: Popis a parametry mikroelektrody Micrux ED-S1PE-C [22]

Voltamogram

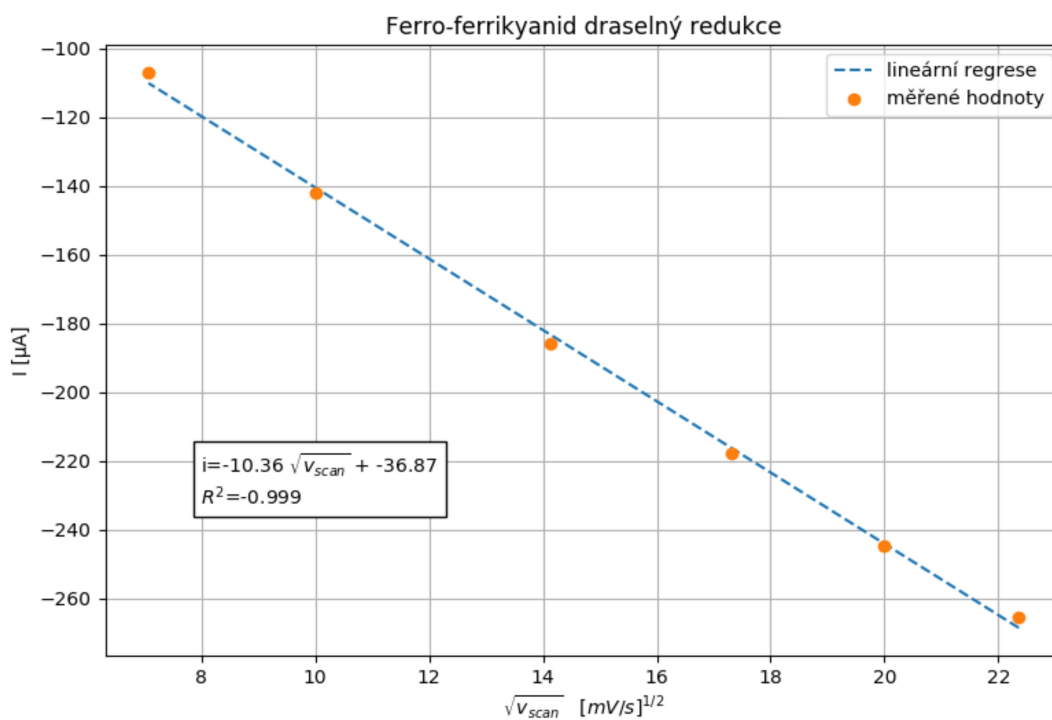
Série naměřených voltamogramů pro tištěnou mikroelektrodu jsou na následujících grafech.



Obr. 44: Voltamogramy mikroelektrody Micrux ED-S1PE-C



Obr. 45: Závislost píkového proudu pro oxidaci - mikroelektroda Micrux ED-S1PE-C



Obr. 46: Závislost píkového proudu pro redukci - mikroelektroda Micrux ED-S1PE-C

Zhodnocení

Výsledky měření pomocí mikroelektrody jsou srovnatelné s měřením pomocí standardních elektrod. Mikroelektroda byla v tomto případě méně citlivá, než standardní platinová elektroda.

5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo seznámit se se základními elektrochemickými metodami, zejména cyklickou voltametrií a jejím využití pro senzorové aplikace.

Po prostudování problematiky byly připraveny a provedeny experimenty s měřením voltamogramů. Shoda měření s Randles-Ševčíkovou rovnicí je považována za ověření správnosti přípravy a provedení elektrochemického měření. Výsledky ukazují, jak je důležité znát chemické a elektrochemické vlastností jednotlivých sloučenin a jejich roztoků. Například, peroxid vodíku je těkavá látka a špatné zacházení s ním může výrazně zvýšit nejistotu měření.

V experimentální části bylo pro měření použito devět různých látek o různých koncentracích, z nichž pouze u přibližně poloviny bylo dosaženo výsledků vhodných pro další vyhodnocení. Pro zpracování výsledků byl napsán program v jazyce Python (viz Příloha B).

Zkoumán byl vliv výběru materiálu elektrod na výsledky měření. Bylo poukázáno na důležitost výběru správné kombinace elektrody a roztoku. U referenční elektrody bylo zdůrazněno, jak ověřovat její funkčnost a případně obnovovat její povrch, a tímto snižovat nejistotu způsobenou jejím narůstajícím znečištěním.

Pro výukové účely byla vytvořena laboratorní úloha (viz Příloha A), která má seznámit studenty nejen se samotnou cyklickou voltametrií, ale má sloužit i jako příručka chemických výpočtů pro přípravu různých roztoků, se kterými se studenti elektrotechnických škol běžně nesetkávají.

Pro senzorové aplikace byl popsán návrh jednoduchého potenciostatu řízeného mikroprocesorem. Byly popsány jeho základní funkční části, náhradním obvod pro měřicí elektrody a simulace v programu Microcap. Návrh a sestavení vlastního potenciostatu by mohla být součástí navazujících studentských závěrečných prací. Výhodou takové realizace by mohla být automatizace čištění elektrod cyklováním před samotným měřením s vyšší skenovací rychlostí než měření, automatizace cyklů měření voltamogramů nebo možnost univerzálních experimentů s různými elektrochemickými metodami.

Do další praxe je doporučeno zrealizovat pokročilejší moderní program pro zpracování výsledků z cyklické voltametrie a tak zvýšit přidanou hodnotu tohoto projektu.

Při chytrém projektovém záměru je možné na základě této bakalářské práce vytvořit také studentský start-up týkající se cenově dostupného přístroje pro elektrochemická měření.

6 Seznam literatury

- [1] MONK, Paul M. S. *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*. Manchester, UK: John Wiley & Sons, 2008. ISBN 978-0-470-51133-6.
- [2] KOPLÍK, R. *ELEKTROANALYTICKÉ METODY* [online]. [vid. 2021-08-07]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~koplíkr/Elektrochem.pdf>
- [3] BAREK, J., F. OPEKAR a K. ŠTUHLÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [4] BIESHEUVEL, P. M., S. PORADA a J. E. DYKSTRA. The difference between Faradaic and non-Faradaic electrode processes. *arXiv:1809.02930 [physics]* [online]. 2021 [vid. 2021-08-09]. Dostupné z: <http://arxiv.org/abs/1809.02930>
- [5] KRŮŽOVÁ, H. *Cyklická voltametrie aplikovaná na přírodní polyfenoly a antioxidanty*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2014.
- [6] Chemistry LibreTexts. C. Working Electrodes. *Chemistry LibreTexts* [online]. 22. září 2016 [vid. 2021-07-30]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/C._Working_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/C._Working_Electrodes)
- [7] Chemistry LibreTexts. B. Reference and Auxiliary Electrodes. *Chemistry LibreTexts* [online]. 22. září 2016 [vid. 2021-07-30]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/B._Reference_and_Auxiliary_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Analytical_Electrochemistry%3A_The_Basic_Concepts/05_Experimental_Hardware/B._Reference_and_Auxiliary_Electrodes)
- [8] BIOLOGIC SCIENCE INSTRUMENTS. *Best Laboratory Practices in Electrochemistry* [online]. 10. červenec 2014 [vid. 2021-08-03]. Dostupné z: <https://www.biologic.net/wp-content/uploads/2019/12/poster-blp.pdf>
- [9] OBDRŽÁLEK, Jan. *Nernstova rovnice srozumitelně* [online]. Praha: Univerzita Karlova: Ústav teoretické fyziky, 2003 [vid. 2021-08-09]. Dostupné z: <http://utf.mff.cuni.cz/~jobdr/download/NERNST.pdf>
- [10] HAVLÍK, J. *Základy fyziologie* [online]. [vid. 2021-08-09]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/18246751-Zaklady-fyziologie-x31zle-zaklady-lekarske-elektroniky-jan-havlik-katedra-teorie-obvodu-xhavlikjfel-cvut-cz.html>
- [11] BONTEMPELLI, G. a R. TONIOLO. Measurement methods: Electrochemical: Linear sweep and cyclic voltammetry. In: *Encyclopedia of electrochemical and power sources*. 2009, s. 643–654.
- [12] YAN, D., Martin Z. BAZANT, P. M. BIESHEUVEL, Mary C. PUGH a Francis P. DAWSON. Theory of linear sweep voltammetry with diffuse charge: Unsupported electrolytes, thin films, and leaky membranes. *Physical Review. E* [online]. 2017, **95**(3–1), 033303. ISSN 2470-0053. Dostupné z: [doi:10.1103/PhysRevE.95.033303](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.95.033303)
- [13] AINLA, Alar, Maral P. S. MOUSAVI, Maria-Nefeli TSALOGLOU, Julia REDSTON, Jeffrey G. BELL, M. Teresa FERNÁNDEZ-ABEDUL a George M. WHITESIDES. Open-Source Potentiostat for Wireless Electrochemical Detection with Smartphones. *Analytical Chemistry* [online]. 2018, **90**(10), 6240–6246. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.analchem.8b00850](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b00850)

- [14] KUMAR, Sanjeev, Arunangshu GHOSH, Bipan TUDU a Rajib BANDYOPADHYAY. An equivalent electrical network of an electronic tongue: A case study with tea samples. In: *2017 ISOCs/IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN): 2017 ISOCs/IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)* [online]. 2017, s. 1–3. Dostupné z: doi:10.1109/ISOEN.2017.7968930
- [15] *NUCLEO-F446RE - STM32 Nucleo-64 development board with STM32F446RE MCU, supports Arduino and ST morpho connectivity - STMicroelectronics* [online]. [vid. 2021-08-09]. Dostupné z: <https://www.st.com/en/evaluation-tools/nucleo-f446re.html>
- [16] LI, Yuguang C., Elizabeth L. MELENBRINK, Guy J. CORDONIER, Christopher BOGGS, Anupama KHAN, Morko Kwembur ISAAC, Lameck Kabambalika NKHONJERA, David BAHATI, Simon J. BILLINGE, Sossina M. HAILE, Rodney A. KREUTER, Robert M. CRABLE a Thomas E. MALLOUK. An Easily Fabricated Low-Cost Potentiostat Coupled with User-Friendly Software for Introducing Students to Electrochemical Reactions and Electroanalytical Techniques. *Journal of Chemical Education* [online]. 2018, **95**(9), 1658–1661. ISSN 0021-9584, 1938-1328. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jchemed.8b00340
- [17] PILGRIM, M. *Dive Into Python 3*. Apress. 2009. ISBN 978-1-4302-2416-7.
- [18] *Statistical functions (scipy.stats) — SciPy v1.7.1 Manual* [online]. [vid. 2021-08-08]. Dostupné z: <https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/stats.html#module-scipy.stats>
- [19] MACHEK, J. a J. LIKEŠ. *Matematická statistika*. 2.vydání. Praha: SNTL, 1988.
- [20] PRÁŠEK, J. a J. HUBÁLEK. *LabSensNano. Tištěný tříelektrodový systém elektrochemického senzoru* [online]. 2013 [vid. 2021-08-09]. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/LabSensNano/products.aspx?id=55>.
- [21] JANOVCOVÁ, M., H. DEJMKOVÁ, J. BAREK, K. PECKOVÁ a J. DĚDÍK. *Utilization of unmodified screen-printed carbon electrodes in electroanalysis of organic compounds*. Sensing in Electroanalysis. Pardubice: University Press Centre, 2011. ISBN 978-80-7395-434-5.
- [22] *Single Printed Electrodes (S1PE) | MicruX* [online]. [vid. 2021-08-08]. Dostupné z: <https://www.micruxfluidic.com/en/electrochemical-solutions/thick-film-electrochemical-sensors/single-electrodes-s1pe/>
- [23] What is a potentiostat? How potentiostats work and their use in Science & Industry. *Biologic* [online]. [vid. 2021-08-07]. Dostupné z: <https://www.biologic.net/topics/what-is-a-potentiostat-how-potentiostats-work-and-their-use-in-science-and-industry/>

P ř í l o h y

Příloha A Laboratorní úloha

CYKlickÁ VOLTAMETRIE

Úvod

Voltametrie označuje elektrochemické metody založené na měření závislosti elektrického proudu procházející pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku s časově proměnným potenciálem mezi pracovní a referenční elektrodou. Měření se provádí pomocí přístroje potenciostat, který nastavuje proměnné potenciály na pracovní elektrodu vzhledem k referenční elektrodě a zároveň měří protékající proud. Existuje celá řada voltametrických metod, jako např. stejnosměrná voltametrie, normálně pulzní voltametrie, diferenční pulzní voltametrie, rozpouštěcí voltametrie a cyklická voltametrie.

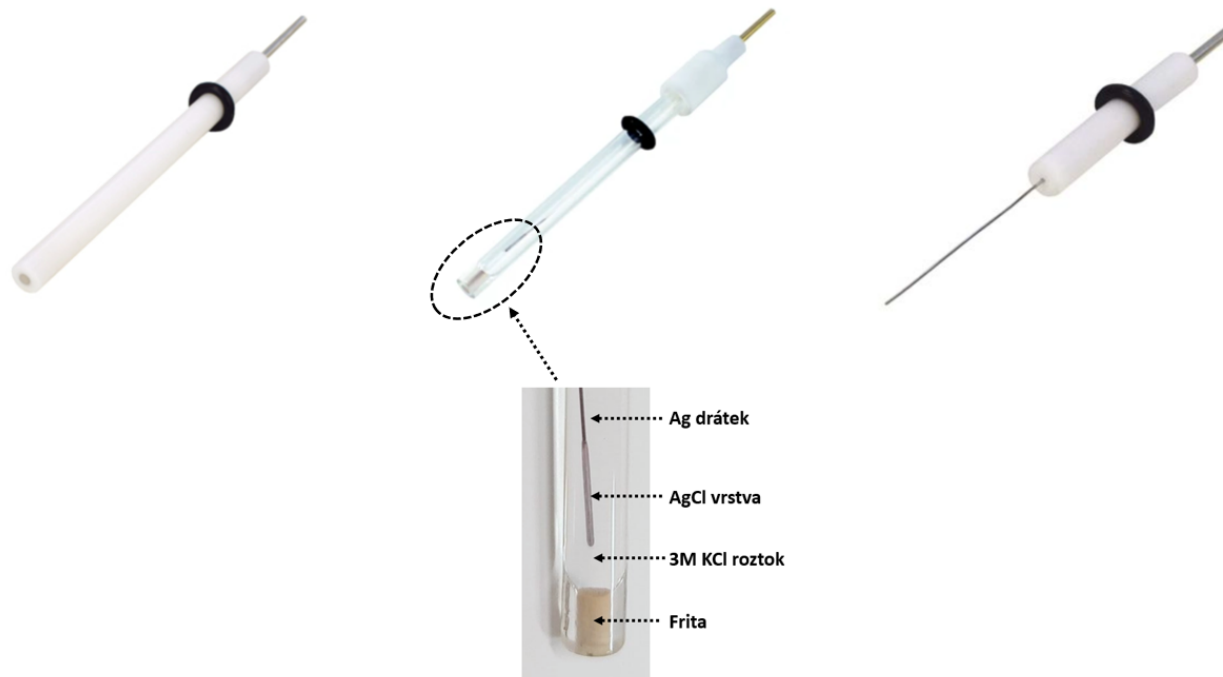
Cyklická voltametrie (CV) patří mezi nejpoužívanější voltametrické metody. Slouží k analýze chemických roztoků. Lze pomocí ní sledovat kinetiku a reverzibilitu elektrodového děje, počet přenesených elektronů, adsorpční procesy, redukci a oxidaci analytu, apod.

Při analýze se používají tři elektrody: pomocná (CE), pracovní (WE) a referenční (RE) (Obr. 1). Elektrody jsou ponořeny v elektrochemickém roztoku. Potenciál pracovní elektrody se měří proti referenční elektrodě, která udržuje konstantní potenciál. Důležité je, že mezi pracovní a referenční elektrodou neprochází téměř žádný proud. Měřený proud prochází hlavně mezi pracovní a pomocnou elektrodou (Obr. 2).

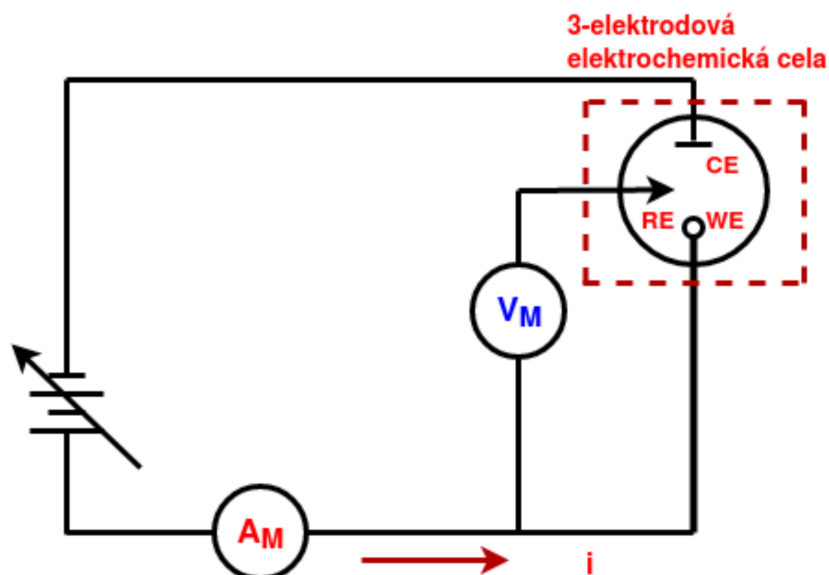
Pracovní elektroda (WE)
Platinový disk průměr 2 mm

Referenční elektroda (RE)
Argentochloridová (Ag/AgCl)

Pomocná elektroda (CE)
Platinový drátek



Obr. 1: Pracovní, referenční a pomocná elektroda



Obr. 2: Zjednodušené obvodové schéma použité při cyklické voltametii

Jeden cyklus měření probíhá postupnou změnou potenciálu elektrod od nastavené minimální hodnoty do maximální (dopředný sken), odkud zase klesá do počátečního stavu (zpětný sken). Tento postup se může periodicky opakovat, a proto se metoda nazývá cyklická.

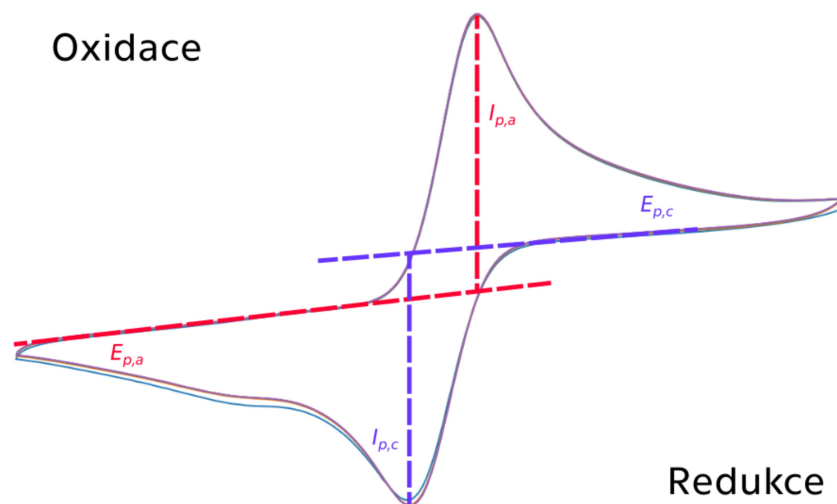
Rychlost skenu, udává rychlost změny potenciálu na elektrodách, nejčastěji v intervalu 50 až 1000 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Velikost napětí na elektrodách většinou nepřesáhne několik voltů.

Výstupem CV je cyklický voltamogram (Obr. 3) obsahující křivku závislosti proudu na napětí. Křivka má obecně dvě části odpovídající oxidační a redukční reakci.

Píky charakterizujeme polohou a velikostí:

- $E_{p,a}$, $I_{p,a}$ značí anodický potenciál a maximální anodický proud, které odpovídají oxidaci redukované formy analytu,
- píky $E_{p,c}$, $I_{p,c}$ značí katodický potenciál a maximální katodický proud, které charakterizují redukci oxidované formy analytu,
- z výšky píku proudu $I_{p,a}$, $I_{p,c}$ lze usoudit koncentraci látky v roztoku, čím vyšší pík, tím vyšší koncentrace při zachování rychlosti skenu,
- z píku pro potenciál $E_{p,a}$, $E_{p,c}$ je údaj pro danou látku charakteristický.

poznámka: Analyt – zkoumaná látka v roztoku, \odot – roztok



Obr. 3: Voltamogram

Měření voltamogramů se provádí pomocí potenciostatu, který lze jednoduše realizovat například zapojením s neinvertujícím operačním zesilovačem (Obr. 5).

V této laboratorní úloze si zkusíte měření na dvou potenciostatech:

Ossila (Obr. 6)

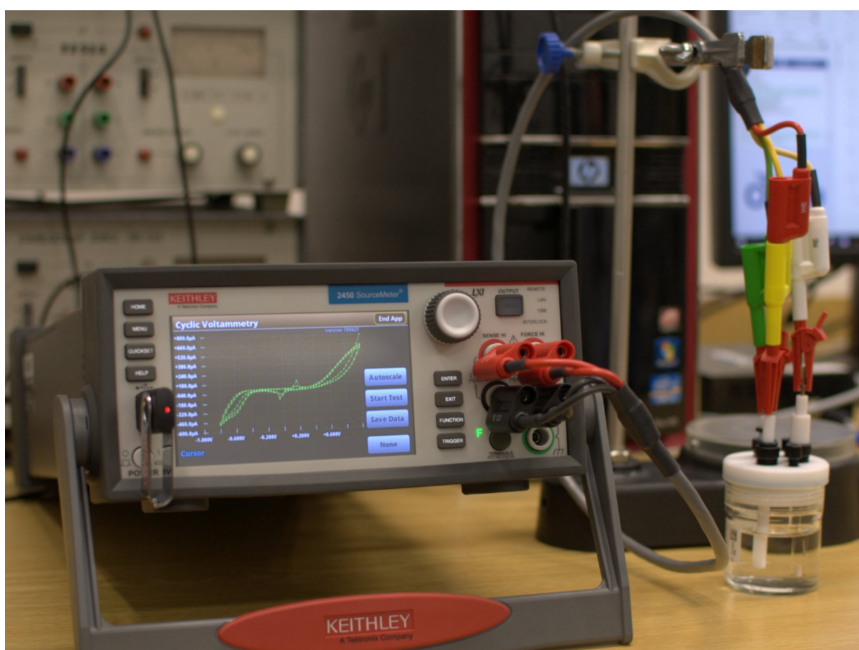
Základní parametry:

- Napěťový rozsah ± 7.5 V
- Napěťové rozlišení $333 \mu\text{V}$
- Proudový rozsah ± 10 nA do ± 200 mA

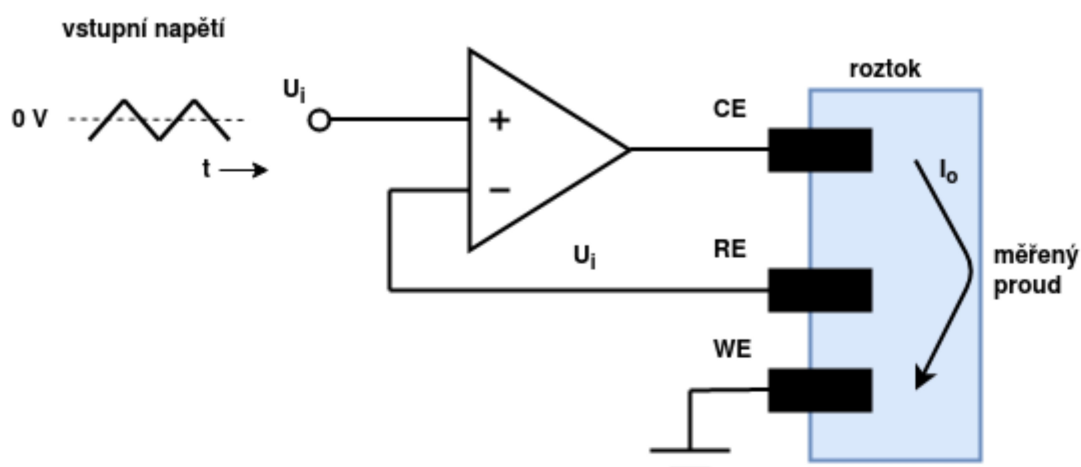
Keithley 2450-EC (Obr. 4)

Základní parametry:

- Napěťový rozsah ± 20 V
- Proudový rozsah ± 10 nA do ± 1 A
- Skenovací rychlost $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ do $3\,500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$



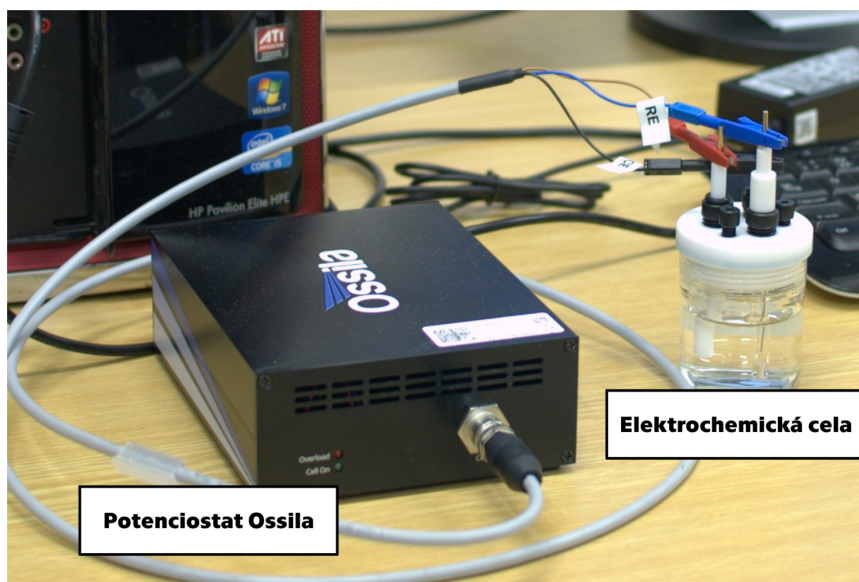
Obr. 4: Keithley 2450-EC



Obr. 5: Zjednodušené schéma potenciostatu

Postup měření

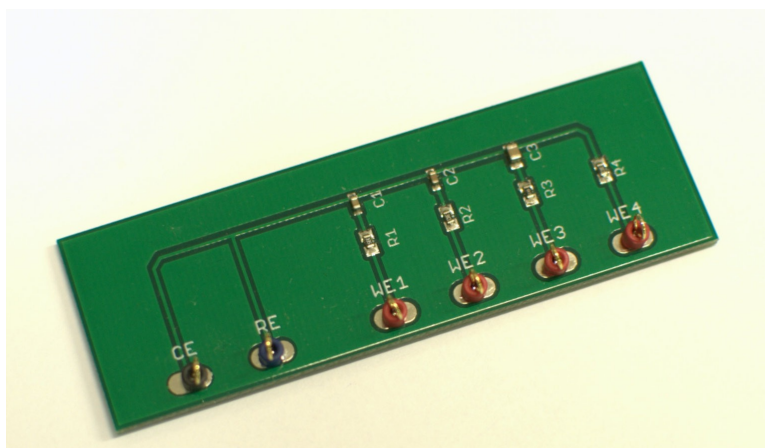
Potenciostat Ossila (Obr. 6) připojíme pomocí USB kabelu k počítači. Dále připojíme k potenciostatu měřicí kabel s třemi krokosvorkami na jednom konci. Následně připojíme síťový napájecí adaptér a potenciostat zapneme. Pokud je vše v pořádku, rozsvítí se nám zelená indikační dioda na předním panelu potenciostatu. Vlastní měření provádíme nejdříve 30 minut po zapnutí potenciostatu z důvodu teploty na provozní teplotu. Poté spustíme ovládací software "Ossila Cyclic Voltammetry" (ikona na ploše).



Obr. 6: Potenciostat Ossila a elektrochemická cela

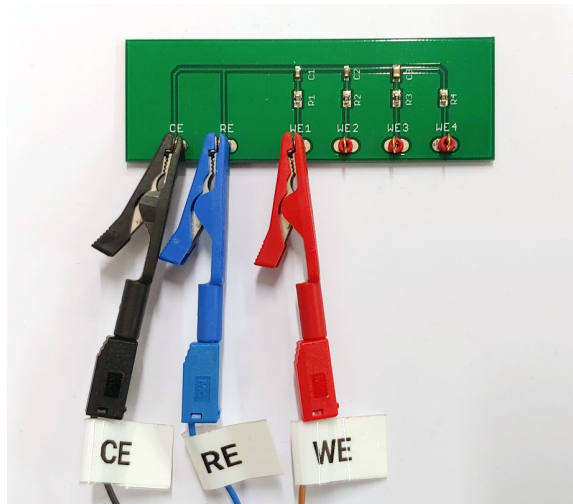
Úkol měření

- 1) Použijte měřicí přípravek pro ověření správné funkce měřicího přístroje (Obr. 7).



Obr. 7: Měřicí přípravek

- 2) Provedte záznam čtyř cyklických voltamogramů v konfiguraci s pracovní elektrodou připojenou postupně na WE1, WE2, WE3 a WE4 (Obr. 8). Pro měření nastavte počáteční potenciál, koncový potenciál, rychlost měření, počet cyklů (Obr. 9). Při správné funkci přístroje, by měly měřené výsledky odpovídat průběhům podle Obr. 10.



Obr. 8: Připojení k měřicímu přípravku

Current Range:

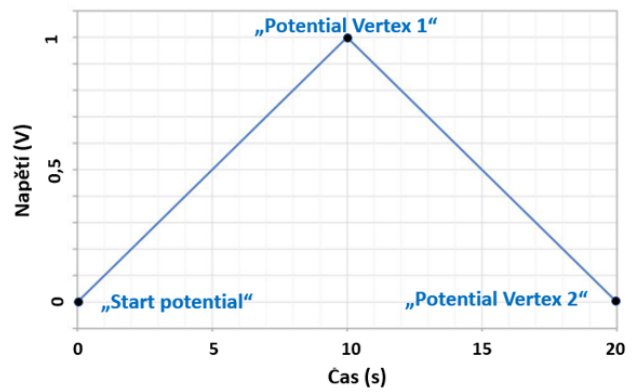
Start Potential (V):

Potential Vertex 1 (V):

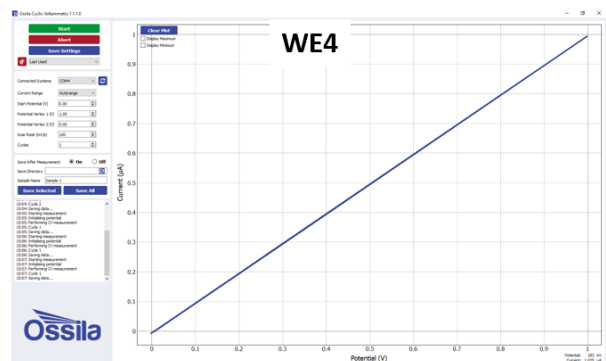
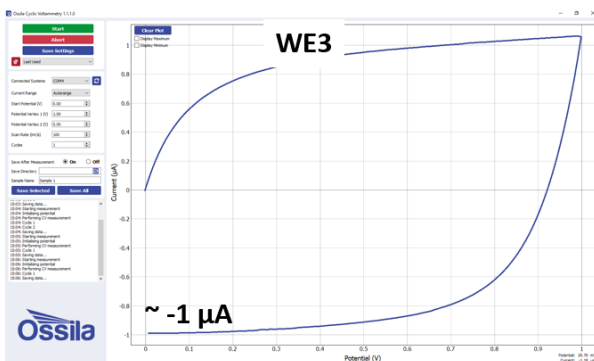
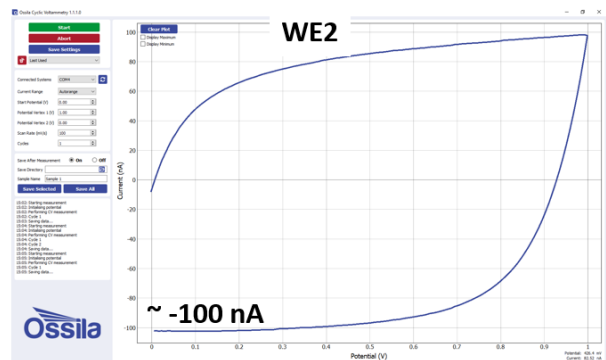
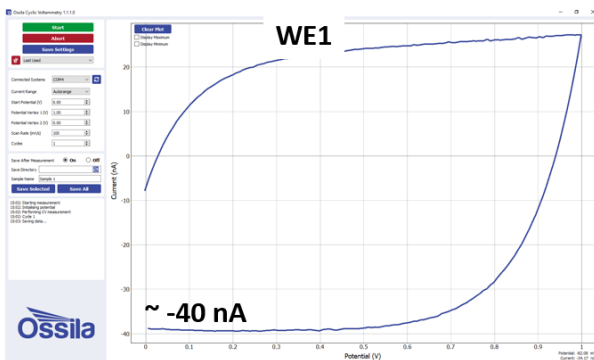
Potential Vertex 2 (V):

Scan Rate (mV/s):

Cycles:



Obr. 9: Nastavení počátečních hodnot



Obr. 10: Průběhy měření na měřicím přípravku

- 3) Připravte roztoky o celkovém objemu 100 ml a koncentraci 25 mM, 50 mM, 100 mM kyseliny askorbové v 0.1 M roztoku KCl.

Doporučuje se vyrobit zásobní roztok o objemu 500 ml a koncentraci 200 mM a poté ředit demineralizovanou (demi) vodou na požadované hodnoty molarity.

Molarita je počet molů dané látky v jednom litru roztoku. Uvádí se v jednotkách $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ nebo také M ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = 1 \text{ M}$). Molární hmotnost (M_A) udává hmotnost jednoho molu a vyjadřuje se v jednotkách $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Postup přípravy:

Vzorec pro přípravu požadované molární koncentrace $c = 200 \text{ mM}$:

$$m = M_A \cdot c \cdot V$$

m = hmotnost (g)

M_A = molární hmotnost dané látky ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

c = molární koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

V = objem (l)

Výpočet molární hmotnosti kyseliny askorbové $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$:

Údaje vyčtené z periodické tabulky:

$$M_A(\text{C}) = 12,011 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_A(\text{H}) = 1,008 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_A(\text{O}) = 15,999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Molární hmotnost $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ je:

$$M_A = 6 \cdot 12,011 + 8 \cdot 1,008 + 6 \cdot 15,999 = 176,124 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = 176,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \times 0,5 \text{ l} = 17,6 \text{ g}$$

Navažte 17,6 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, rozpusťte mícháním v 100 ml demi vodě a poté dolijte po rysku 500 ml. Po rozpuštění máte vyrobený 500 ml zásobního roztoku o koncentraci 200 mM $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Z něho vyrobte ředěním 25 mM, 50 mM a 100 mM:

Pro přípravu roztoku o molární koncentraci c_2 a objemu V_2 ze zásobního roztoku s molární koncentrací c_1 a objemu V_1 použijeme vztah:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

Množství pro odebrání ze zásobního roztoku se určí podle vztahu:

$$V_1 = \frac{V_2 \cdot c_2}{c_1}$$

Vyrobte 100 ml roztoku obsahující 100 mM $C_6H_8O_6$ a 0,1 M \odot KCl.

Postup výroby:

Roztoky složené z více látek se vyrábí postupným stanovením množství každé látky samostatně a doplněním demi vodou do požadovaného objemu.

Určení množství 0,1 M \odot KCl:

$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,1}{3} = 3,3 \text{ ml}$$

Určení množství 100 mM \odot $C_6H_8O_6$:

$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,1}{0,2} = 50 \text{ ml}$$

Odeberte 50 ml kyseliny askorbové a 3,33 ml KCl ze zásobních roztoků a dolijte demi vodou do 100 ml. Stejný postup aplikujte i pro přípravu 25 mM a 50 mM roztoků.

$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,025}{0,2} = 12,5 \text{ ml}$$

$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,05}{0,2} = 25 \text{ ml}$$

4) Připravte 0,1 M \odot KCl o celkovém objemu 100 ml.

$$V_1 = \frac{100 \cdot 0,1}{3} = 3,3 \text{ ml}$$

Poté dolijte do 100 ml demi vodu.

5) Sestavte experimentální celu

- Propláchněte celu demi vodou.
- Vyleštěte elektrody.
- Referenční elektrodu naplňte alespoň 3 M \odot KCl elektrolytem (aby změna koncentrace chlóru Cl neovlivňovala vodivost elektrody) pomocí injekční stříkačky.

6) Obnovte referenční elektrodu

Přidejte do cely 0,1 M \odot KCl a změřte odpor mezi referenční a pomocnou elektrodou. Odpor by měl být do 1000 Ω , v opačném případě obnovte elektrodu přivedením 2 V mezi pomocnou (-) a referenční (+) elektrodu,

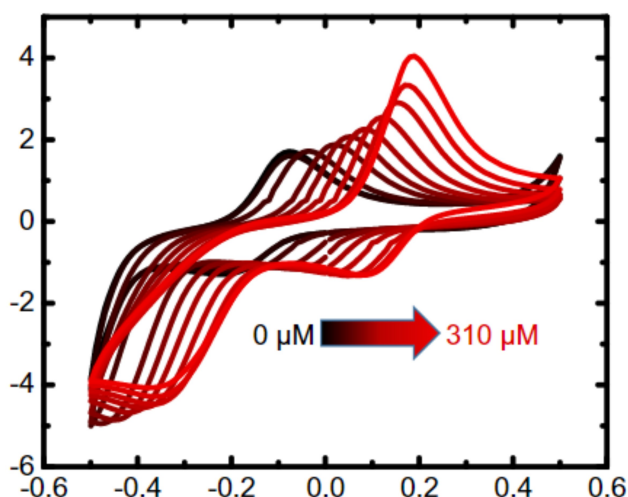
alespoň na 10 min. Pozorujte změnu barvy referenční elektrody (měla by ztmavnout).

7) Změřte pozadí 0,1 M \ominus KCl.

Zkuste najít vhodné potenciálové okno (krajní hodnoty min a max) tak, aby potenciál končil u náběžné hrany exponenciálního růstu proudu. Proveďte sérii měření pro 5 rychlostí: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $400 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Po měření vylijte roztok do odpadu a elektrochemickou celu a elektrody propláchněte demi vodou.

8) Zkoumejte postupně roztoky kyseliny askorbové v elektrochemické cele.

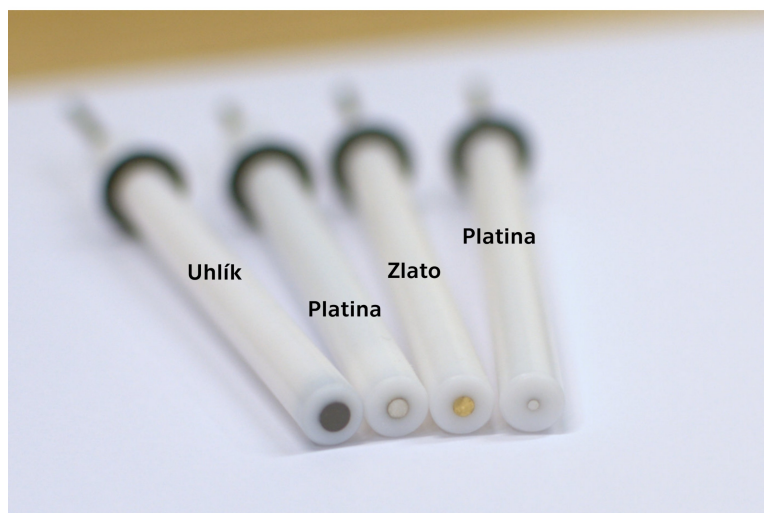
Začněte s nejvyšší koncentrací. Zkuste najít vhodné potenciálové okno pro kyselinu askorbovou (viz referenční graf kyseliny askorbové (Obr. 11)) a změřte pro 5 rychlostí. (Se zvyšující se rychlostí a koncentrací se mají zvyšovat píky v oxidační a redukční oblasti.)



Obr. 11: Referenční graf kyseliny askorbové

9) Pro jednu zvolenou koncentraci kyseliny askorbové porovnejte výsledky měření pro různé pracovní elektrody (Obr. 12):

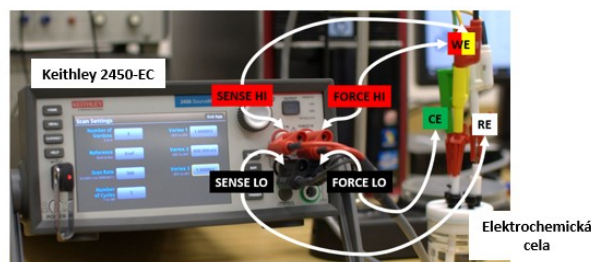
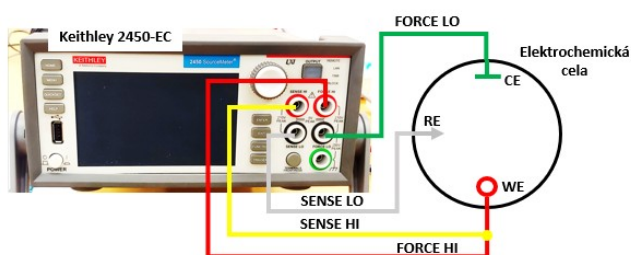
- uhlíková elektroda - průměr 3 mm
- zlatá elektroda - průměr 2 mm
- platinová elektroda - průměr 2 mm
- platinová elektroda - průměr 1 mm



Obr. 12: Pracovní elektrody

10) Pro jednu zvolenou koncentraci kyseliny askorbové provedte voltametrické měření pomocí potenciostatu Keithley 2450-EC.

- Potenciostat Keithley 2450-EC připojíme do zásuvky a zapneme. Na obrazovce zvolíme „Cyclic voltammetry“ .
- Připojíme krokosvorky dle Obr. 13.
- Nastavíme hodnoty.
- Spustíme měření.



Obr. 13: Připojení k potenciostatu Keithley 2450-EC

Závěr:

- 1) Zvyšoval se pík při vyšších skenovacích rychlostech?
- 2) Zvyšoval se pík při vyšší koncentraci?
- 3) Zhodnoťte rozdíly mezi pracovními elektrodami.
- 4) Zhodnoťte rozdíly mezi potenciostaty.

Příloha B Kódy pro zpracování výsledků

V této příloze se nachází dva kódy programů:

- `read_ossila.py`
- `cv_graf.py`

Program pro zpracování dat byl rozdělen do dvou částí z důvodu, že každý potenciostat má vlastní formát pro ukládání naměřených dat. První program načte naměřená data a převede do společného formátu pro všechny potenciostaty. Druhý program data zpracuje.

Potenciostat Ossila ukládá data do dvou souborů. V prvním souboru se nacházejí naměřená data a v druhém parametry měření. Kód **`read_ossila.py`** slouží k přeformátování výstupních naměřených dat z potenciostatu Ossila do formátu json.

- Vstupní data jsou v csv formátu. Data jsou uloženy ve sloupcích, počet sloupců je dán počtem měřených cyklů krát dva (ukládá se napětí a proud).
- Skenovací rychlost je v souboru nacházející se v adresáři Settings.
- Data jsou zobrazeny v grafu a uloženy do souboru v adresáři png.
- Z dat je vybrán poslední měřený cyklus, který je uložen ve formátu json v adresáři json.

Kód `cv_graf.py` provádí vlastní zpracování dat:

- Načtení dat z adresáře json2, ve kterém jsou ručně vybraná data z adresáře json. Vybírají se taková data, která mají minimum a maximum proudu v místě píků. Ostatní data nejsou vhodná k vyhodnocení.
- Data jsou setříděna podle skenovací rychlosti.
- Najde se poloha píků pro oxidaci a redukci. Hledáme maximum a minimum dat.
- Vykreslení kalibračních křivek.
- Provedení lineární regrese.
- Vykreslení a uložení grafu.

Kód read_ossila.py

```
#!/usr/bin/env python3

from pathlib import Path
import pandas as pd
from matplotlib import pyplot as plt
import re

def do_all(num):
    snum=" {:03d}".format(num)
    drel=Path("..")
    dmer = Path("1mMferro28.4.2021")
    dset= Path("Settings")
    fn1 = Path("Sample 1{}.csv".format(snum))
    dpng= Path("png") # vytvari adresar
    dpng2= drel / dmer / dpng # cesta kam adesar ulozit
    dpng2.mkdir(exist_ok=True)
    fn = drel / dmer / fn1
    fn2 = Path("Sample 1 Settings{}.csv".format(snum))
    sfn2=str(fn2)
    fs= drel / dmer / dset / fn2
    s= [int(s) for s in re.findall(r'-?\d+\.\d*', sfn2)]
    if len(s)>1:
        s='{:03d}'.format(s[1])
        print(s)
    print(type(fs))

    ss = pd.read_csv(fs,header=None)
    sd = pd.read_csv(fn)
    print(ss.to_string())
    cc = len(sd.columns)
    print("pocet={}".format(cc))
    col = []
    for i in range(1, cc//2+1):
        col.append("V{}".format(i))
        col.append("I{}".format(i))
    print(col)
    sd.columns=col
    print(sd.columns)

    CR=ss.iloc[0][1]
    SP=ss.iloc[1][1]
    PV1=ss.iloc[2][1]
    PV2=ss.iloc[3][1]
    SR=float(ss.iloc[4][1])
    CY=ss.iloc[5][1]
    z="CR={}, SP={}, PV1={}, PV2={}, SR={}, CY={}".format(CR, SP, PV1, PV2, SR, CY)
    print(z)

    fig,ax=plt.subplots(figsize=(15,9))

    for i in range(1,cc//2+1):
        ax.plot(sd["V{}".format(i)], sd["I{}".format(i)] * 1e6,
                label="cyklus{}".format(i)) # proudy nA

    ax.grid()
    ax.set_xlabel("U [V]")
    ax.set_ylabel("I [nA]")
    ax.set_title("{} \n {}".format(dmer,z))
    ax.legend()

    gn1 = Path("Sample 1 ({} ) sr_{}.png".format(s, int(SR)))
```

```

gn= dpng2 / gn1
print(gn)
fig.savefig(str(gn))
plt.close()

if __name__ == '__main__':
    for j in range(0,30):
        do_all(j)

```

Kód cv__graf.py

```

#!/usr/bin/env python3
import os, sys
from pathlib import Path
import pandas as pd
from matplotlib import pyplot as plt
import re
import numpy as np
import json
from scipy import interpolate
from scipy import stats

def do_all():
    drel = Path("../")
    dmer = Path("1mMferro28.4.2021")
    djon = Path("json2")
    dr = drel / dmer / djon      # vytvoreni souboru json

    jojdas=[]                    # seznam
    for fn in dr.glob('*.json'): # cyklus pres vsechny soubory s koncovkou .json
        print(fn)
        with open(fn, "r") as fi: # otevreme soubor .json
            jd = json.load(fi)    # nacteme soubor .json do dict
            jojdas.append(jd)     # pridavame do seznamu

    def myFunc(e):
        return e['scan']

    jojdas.sort(key=myFunc, reverse=True) # roztridit obracene podle scan rychlosti

    fig, ax = plt.subplots(figsize=(9, 6)) # nastavuji velikost grafu

    V_dws=[]
    I_dws=[]
    S_dws=[]

    V_ups=[]
    I_ups=[]
    S_ups=[]

    for jd in jojdas:           # prochazeni merenych dat
        V_dw=np.array(jd['V_dw']) # napeti klesajici casti grafu
        I_dw=np.array(jd['I_dw'])*1e6 # proud na mikroamper
        V_up=np.array(jd['V_up']) # napeti rostouci casti grafu
        I_up=np.array(jd['I_up'])*1e6 # proud mikroamper

    ## dolni
    f_dw = interpolate.interpld(V_dw, I_dw, kind='cubic') # prolozeni grafu
    VV_dw = np.arange(-0.1, 0.4, 0.001) # vyber intervalu, krok pro vzorkovani
    II_dw = f_dw(VV_dw) # interpolace proudu ve vyberu
    imin_dw=np.argmin(II_dw) # index minima proudu

```

```

# ax.plot(VV,II) # vykresleni
V_dws.append(VV_dw[imin_dw]) # zapamatovani minima U
I_dws.append(II_dw[imin_dw]) # zapamatovani minima S
S_dws.append(jd['scan']) # zapamatovani scan rychlosti

## horni
f_up = interpolate.interpld(V_up, I_up, kind='cubic') # proloženi grafu
VV_up = np.arange(-0.1, 0.4, 0.001) # vyber intervalu, krok pro vzorkovani
II_up = f_up(VV_up) # interpolace proudu ve vybranem vzorkovani
imax_up = np.argmax(II_up) # index minima proude
# ax.plot(VV,II) # vykresleni
V_ups.append(VV_up[imax_up]) # zapamatovani minima U
I_ups.append(II_up[imax_up]) # zapamatovani minima S
S_ups.append(jd['scan']) # zapamatovani scan rychlosti

V=np.hstack((np.flip(V_dw),V_up)) # horizontalni spojeni poli
I= np.hstack((np.flip(I_dw),I_up))
ax.plot(V,I,label=jd['scan']) # vykresleni grafu
ax.plot(VV_dw[imin_dw], II_dw[imin_dw], 'k.') # vykresleni minima klesani
ax.plot(VV_up[imax_up], II_up[imax_up], 'k.') # vykresleni maxima rustu

ax.grid() # mřížka
ax.set_xlabel("U [V]") # x osa
ax.set_ylabel("I [μA]") # y osa
ax.set_title("Ferro-ferrikyanid draselný  $\cdot$ 5mM") # nadpis
ax.legend() # legenda

fpng = dr / 'voltamogramy.png'
plt.savefig(str(fpng)) # ukladani grafu do png

plt.close()

# lin. reg. pro dolni piky
fig, ax = plt.subplots(figsize=(9, 6)) # nastavuji velikost grafu

S_dws=np.array(S_dws) # prevod do numpy
Sq_dws= np.sqrt(S_dws)
I_dws=np.array(I_dws)

res_dw = stats.linregress(Sq_dws, I_dws) # linearni regrese
print(res_dw) # slope - b, intercept - a

ftxt = dr / 'lin_reg_dw.txt' # ukladani vysledku lig. reg.
with open(ftxt,'w') as fo:
    fo.write(str(res_dw))

ax.plot(Sq_dws, res_dw.intercept + res_dw.slope * Sq_dws, '--', label='lineární
regrese')
ax.plot(Sq_dws, I_dws, 'o', label='měřené hodnoty')

ax.grid() # mřížka
ax.set_xlabel(r"$\sqrt{v_{scan}}$") # x osa
ax.set_ylabel("I [μA]") # y osa
ax.set_title(r"Ferro-ferrikyanid draselný  $\cdot$ 5mM dolní piky")
ax.legend() # legenda

fpng2 = dr / 'lin_reg_dw.png' # ukladani grafu; lin. reg.
plt.savefig(str(fpng2)) # ukladani grafu do png

plt.close()

```

```

# lin. reg. pro horní píky
fig, ax = plt.subplots(figsize=(9, 6)) # nastavuji velikost grafu

S_ups = np.array(S_ups) # prevod do numpy
Sq_ups = np.sqrt(S_ups)
I_ups = np.array(I_ups)

res_up = stats.linregress(Sq_ups, I_ups) # lineární regrese
print(res_up) # slope - b, intercept - a

ftxt2 = dr / 'lin_reg_up.txt' # ukladani vysledku lig. reg.
with open(ftxt2, 'w') as fo:
    fo.write(str(res_up))

ax.plot(Sq_ups, res_up.intercept + res_up.slope * Sq_ups, '--', label='lineární
regrese')
ax.plot(Sq_ups, I_ups, 'o', label='měřené hodnoty')

ax.grid() # mřížka
ax.set_xlabel(r"$ \sqrt{v_{scan}} $" ) # x osa
ax.set_ylabel("I [ $\mu$ A]") # y osa
ax.set_title(r"Ferro-ferrikyanid draselný  $\cdot$  5mM horní píky")
ax.legend() # legenda

fpng3 = dr / 'lin_reg_up.png' # ukladani grafu; lin. reg.
plt.savefig(str(fpng3)) # ukladani grafu do png

plt.close()

if __name__ == '__main__':
    do_all()

```

Příloha C Mnemotechnické pomůcky

Mnemotechnické pomůcky slouží pro snadné zapamatování chemických pojmů, které byly použity v této práci.

- **OIL RIG** (ropná plošina) – Oxidation Is Loss, Reduction Is Gain – Oxidace je ztráta elektronu. Redukce je získání elektronu.
- **An Ox** (vůl)– Anoda Oxidation – Na anodě vždy probíhá oxidační reakce (při oxidaci iont v roztoku ztrácí elektron, který přechází na elektrodu a elektroda získává záporný náboj).
- **Red Cat** (červená kočka) – Reduction Cathoda – Na katodě vždy probíhá redukční reakce (při redukci iont v roztoku získá elektron z elektrody a na elektrodě zůstává kladný náboj).