

АНАЛІЗ ВОЛЬТАМПЕРОГРАМ ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ЗАСОБАМИ LABVIEW

Д. В. Мосьпан, О. О. Юрко, Д. В. Кухаренко, В. В. Гладкий, С. В. Саньков

Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського

ORCID: 0000-0002-2151-4858; 0000-0002-8244-2376; 0000-0002-2845-6881; 0000-0003-0553-4637, 0000-0002-0888-5232

У даній роботі удосконалено алгоритм та створено віртуальний прилад в програмному середовищі Labview для визначення параметрів вольтамперограм окислювально-відновлювальних процесів: потенціалу півхвилі та значення струму дифузії. Запропоновано визначити потенціал півхвилі $E_{1/2}$ шляхом згладжування та графічного диференціювання вольтамперограми. Екстремум отриманої залежності дозволяє визначити шуканий потенціал в умовах не явного переходу вольтамперограми в стадію насичення струму. Попереднє згладжування даних перед графічним диференціюванням вольтамперограм дозволяє уникнути неоднозначності при визначенні точки перегину характеристики та збільшити впевненість визначення потенціалу півхвилі. Отримані значення дифузійного струму в залежності від концентрації апроксимуються показниковим рівнянням в якому невідомі коефіцієнти: знаходяться за допомогою логарифмування даних. В результаті за рівнянням апроксимації будується графік кривої для градування. Послідовність дій з лінеаризації даних, лінійної апроксимації, розрахунку коефіцієнтів рівняння для градування та графічних побудов реалізована у вигляді віртуального приладу.

Ключові слова: вольтамперограми, окислювально-відновлювальні процеси, віртуальний прилад, потенціал півхвилі, крива градування.

АКТУАЛЬНІСТЬ РОБОТИ. При аналізі вольтамперограм окислювально-відновлювальних процесів для комірок з електродами виникає необхідність у визначенні потенціалу півхвилі $E_{1/2}$. Знаходження потенціалу півхвилі є основою якісного аналізу полярографічного та вольтамперометричного аналізів [1–4].

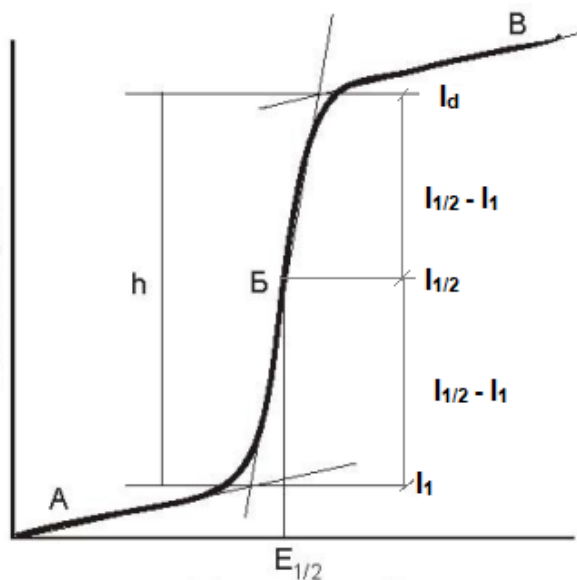


Рисунок 1 – Вольтамперограма окислювально-відновлювальних процесів

Середина ділянки (Б) скачкоподібної зміни струму між двома лінійно-зростаючими ділянками (А та В) і є точкою півхвилі на вольтамперограмі [5–7]. Іноді не вдається досягти можливого значення струму дифузії I_d (ділянка В) і тоді визначення висоти хвилі, як інтервал від початку загибуну ділянки А до останньої (максимальної) точки характеристики може давати похибку.

Оскільки на ділянці Б хвилі точка $E_{1/2}$ є точкою перегину кривої, то на графіку похідної, потенціалу півхвилі буде відповідати максимум функції. Отже

дану ознаку можна запропонувати для знаходження величини $E_{1/2}$ з вольтамперограм.

Мета роботи – удосконалення алгоритму аналізу вольтамперограм та розробка віртуального приладу в програмному середовищі Labview.

МАТЕРІАЛ І РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. Проведемо розрахунки за даними вольтамперограми отриманої при визначенні ванадія в триелектродній комірці з об'ємними електродами [8]. Дані різних циклів вимірювань для п'яти різних концентрацій представлені на рис. 2.

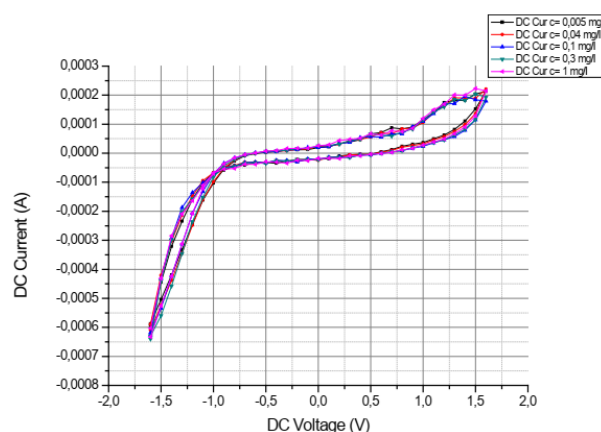


Рисунок 2 – Вольтамперограми окислювання-відновлення для комірки з об'ємними електродами [8]

Аналіз даних будемо проводити в програмі Labview. Спочатку проведемо апроксимацію лінійно-зростаючої ділянки характеристики в діапазоні потенціалів від $-0,8$ В до $0,8$ В.

На рис. 3 наведено фрагмент блок діаграми, який дозволяє в заданих межах виділити діапазон даних та за допомогою вбудованого віртуального приладу (ВП) Linear Fit [9–11] виконати лінійну апроксимацію масиву даних X, Y:

$$Y[i] = a X[i] + b.$$

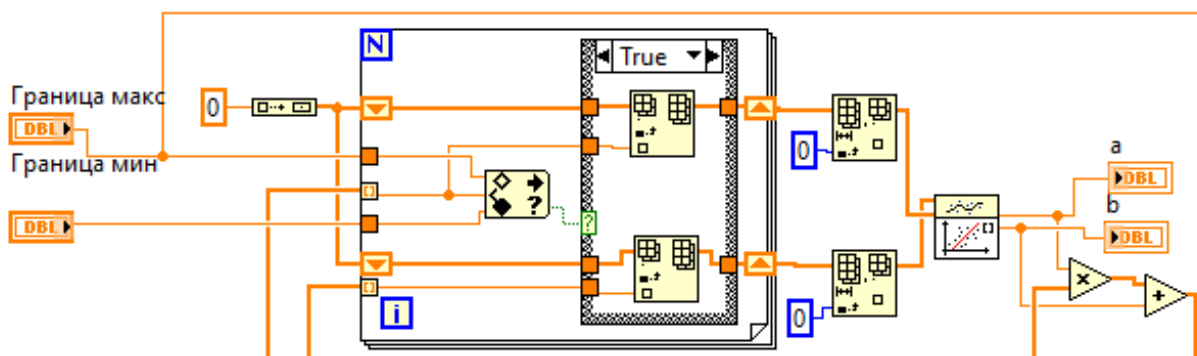


Рисунок 3 – Виділення діапазону даних та апроксимація лінійної ділянки

В даному випадку було застосовано метод найменших квадратів (встановлено за замовчуванням). Результатом роботи ВП є коефіцієнт нахилу прямої $a = 5,85 \times 10^{-5}$ А/В та коефіцієнт зсуву $b = 2,67 \times 10^{-5}$ А.

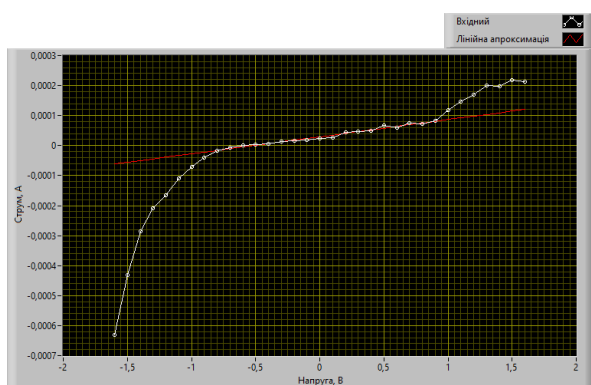


Рисунок 4 – Результат лінійної апроксимації

На рис. 4 графічно показаний результат апроксимації лінійної ділянки за отриманими коефіцієнтами для окислювального процесу при концентрації розчину 1 мг/л. Це дозволяє визначити початок загиби характеристики – ділянку, що відповідає хвилі з початковим струмом $I_1 = 7,35 \times 10^{-5}$ А.

Після визначення нижньої межі потенціалу хвилі, необхідно здійснити графічне диференціювання визначеної ділянки для знаходження потенціалу $E_{1/2}$. Але вольтамперограма має нерівномірності, що будуть сприйматися як екстремуми функції і виникне неоднозначність при визначенні точки перегину характеристики. Тому необхідно провести попереднє згладжування даних.

Були проведені спроби застосування медіанного фільтра з регульованою шириною вікна. Для цього було використано вбудований ВП Median. Попередньо необхідно симетрично збільшити масив даних шляхом дублювання крайніх значень на половину ширини обраного вікна. Застосування медіанного фільтра не дало бажаного результату для верхньої ділянки характеристики. Навіть застосування вікна у половину вибірки залишало пульсації на кінці характеристики.

Віконний фільтр нижніх частот (елемент вибірки замінюється на середньоарифметичне значення елементів вікна) дозволив досягти бажаного результату. При цьому раціональна ширина вікна склала 3 елементи. Фрагмент блок діаграми для реалізації вікон-

них медіанного фільтра та фільтра нижніх частот наведена на рис. 5.

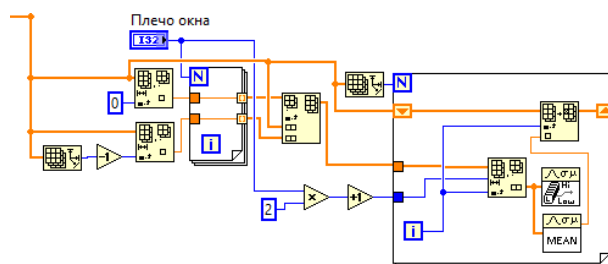


Рисунок 5 – Реалізація віконних фільтрів

Графічно результат згладжування даних за допомогою фільтра нижніх частот з шириною вікна в 3 елемента представлений на рис. 6. На цьому ж полі графіків наведена абсолютна похибка згладжування (як відхилення від нульового рівня). Очевидно, що пульсації верхньої частини вольтамперограми були усунуті.

Графічне диференціювання, як відношення зміни координат:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{Y_{i+1} - Y_i}{X_{i+1} - X_i},$$

реалізовано у вигляді блок діаграми, представленої на рис. 7.

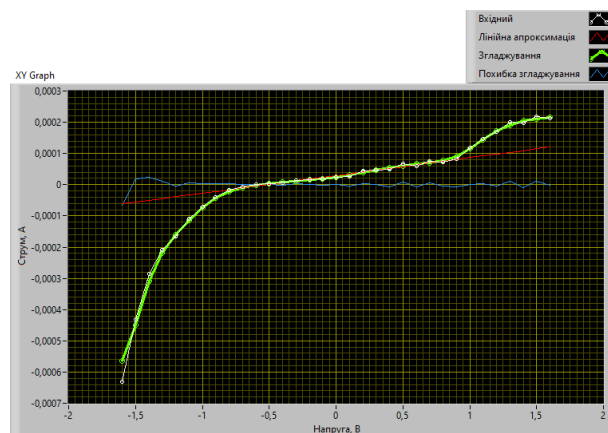


Рисунок 6 – Результати згладжування характеристики за допомогою фільтрації

Далі був виділений діапазон, що відповідає хвилі, та визначене максимальне значення. Тобто точка перегину вольтамперограми. Отримана точка і є потенціалом півхвилі $E_{1/2}$.

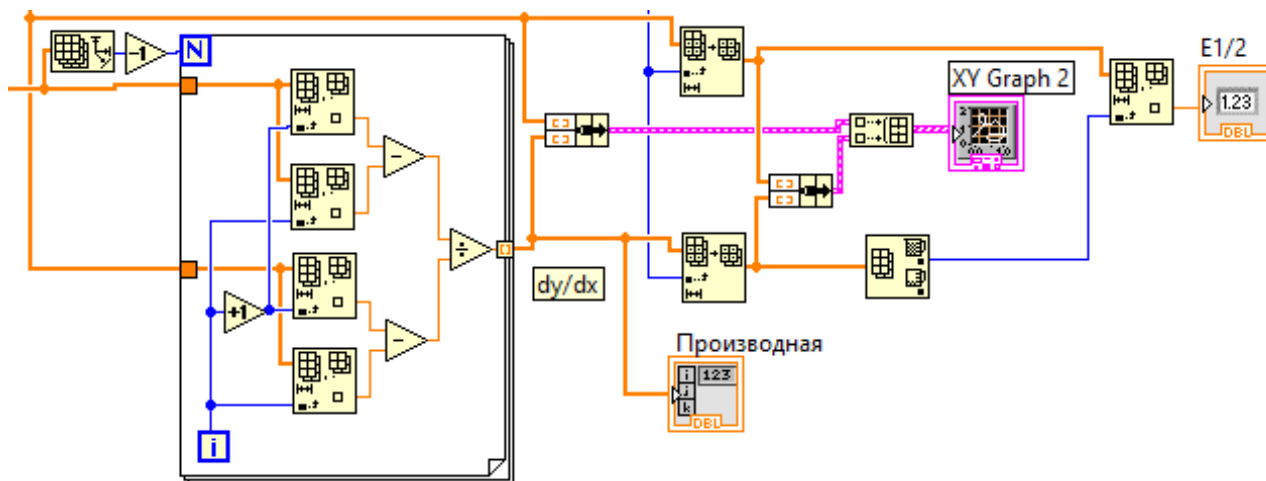


Рисунок 7 – Реалізація графічного диференціювання та визначення потенціалу півхвилі $E_{1/2}$

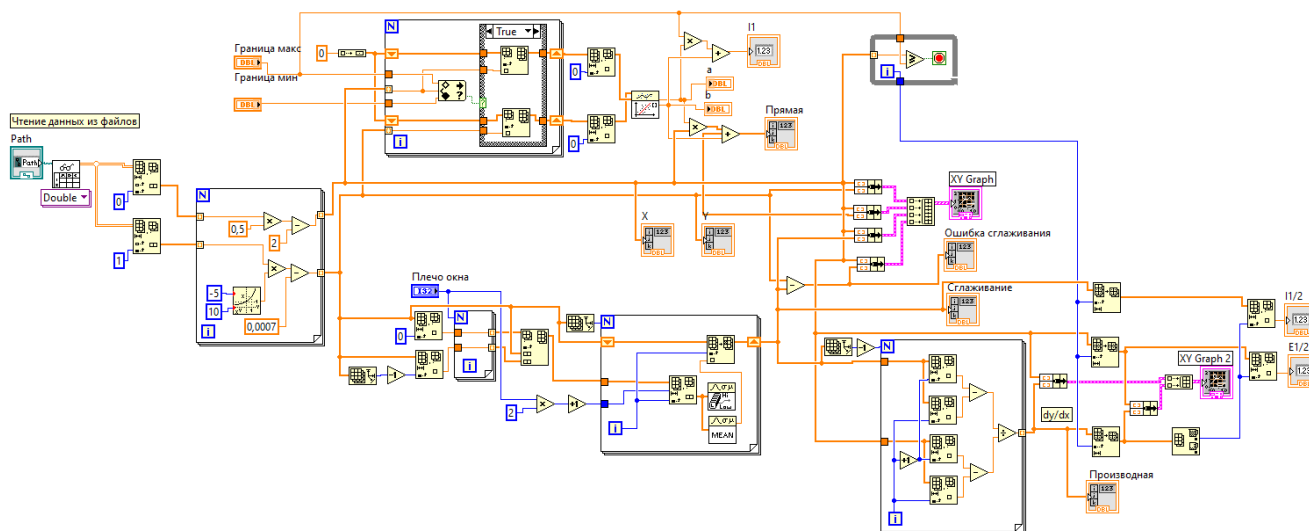


Рисунок 8 – Блок діаграма віртуального приладу для обробки вольтамперограми та визначення потенціалу півхвилі $E_{1/2}$

Дана послідовність дій реалізована у правій частині блок діаграми, представленої на рис. 7. Даний алгоритм щодо визначення потенціалу півхвилі $E_{1/2}$ за вольтамперограмами оформлено в окремий віртуальний прилад для зручності подальшої обробки характеристик з різними концентраціями розчину. Блок схема створеного ВП наведена на рис. 8.

На рис. 9 наведений результат графічного диференціювання характеристики, де більш товстою лінією наведена ділянка, що відповідає хвилювому потенціалу. Максимальне значення припадає на потенціал $E_{1/2} = 1$ В.

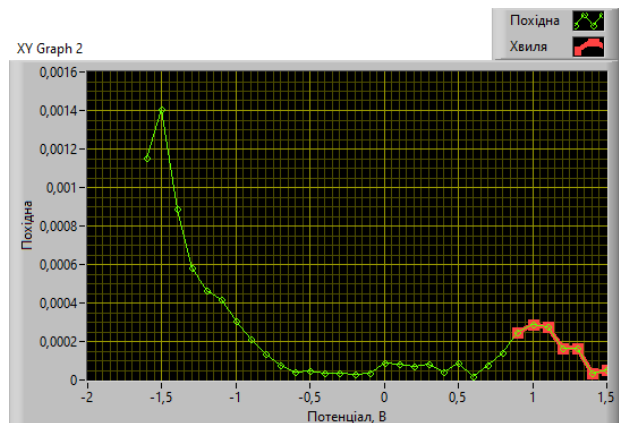


Рисунок 9 – Похідна характеристики

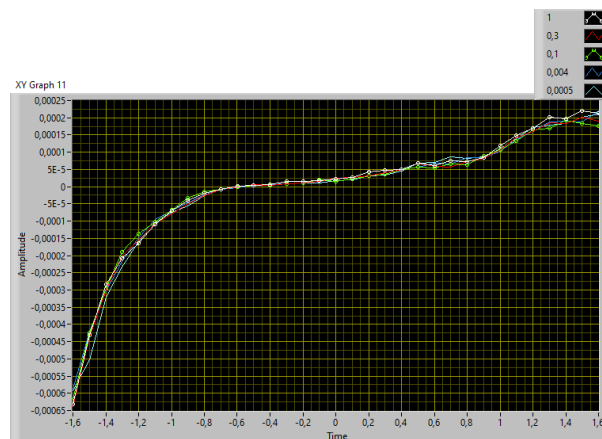


Рисунок 10 – Криві окислювальних процесів з різними значеннями концентрацій

Відповідні операції було проведено з усіма циклами окислювання для різних концентрацій. Вихідні дані зі значеннями концентрацій неведені на рис. 10.

В результаті застосування розробленого ВП на основі згладжування та диференціювання, були визначені потенціали півхвилі, значення яких співпадають і дорівнюють $E_{1/2} = 1$ В. Для отриманого значення потенціалу були визначені відповідні струми $I_{1/2}$, що залежать від концентрації суміші.

Відповідно до рис. 1 струми дифузії I_d визначаються за формулою:

$$I_d = I_{1/2} + (I_{1/2} - I_1) = 2I_{1/2} - I_1.$$

Значення дифузійних струмів I_d в залежності від концентрації C представлена на рис. 11 у вигляді точок, з'єднаних пунктирною лінією.

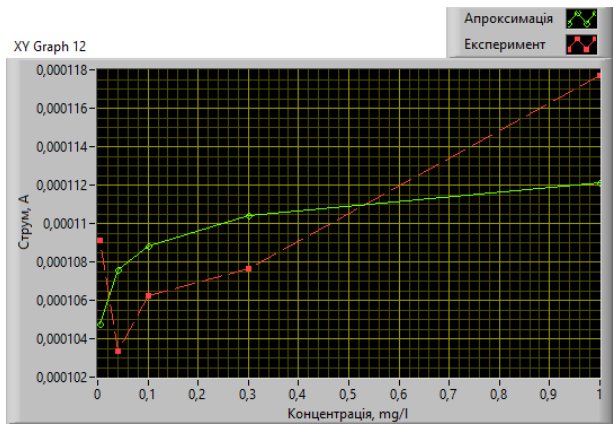


Рисунок 11 – Крива для градування

Отримані значення дифузійного струму апроксимуються рівнянням:

$$I_d = K \cdot C^\alpha, \quad (1)$$

де K – коефіцієнт, що залежить від конструкції електродів, α – коефіцієнт, що залежить від природи

струму. Ці коефіцієнти визначаються в результаті апроксимації.

Проведемо логарифмування рівняння (1):

$$\ln(I_d) = \ln K + \alpha \cdot \ln C,$$

Представимо рівняння у лінійному вигляді:

$$\ln(I_d) = a \cdot \ln C + b, \quad (2)$$

де a та b – коефіцієнти лінійного рівняння:

$$\begin{cases} \alpha = a, \\ b = \ln K. \end{cases} \quad (3)$$

Проведемо логарифмування масивів даних: струму насичення $\ln(I_d)$ та концентрації $\ln(C)$. Подано отримані масиви на входи Y та X ВП Linear Fit. Результатом роботи ВП відповідно до рівняння (2) є коефіцієнти лінійної апроксимації a та b . Тоді з рівняння (3) маємо:

$$\begin{cases} \alpha = a = 0,025, \\ K = e^b = 15,4 \cdot 10^{-5}. \end{cases}$$

Графік кривої для градування побудований за рівнянням апроксимації (1) наведений на рис. 11 суцільною лінією.

Наведена послідовність дій з лінеаризації даних, лінійної апроксимації, розрахунку коефіцієнтів рівняння (1) для градування та графічних побудов – реалізована у вигляді блок діаграми у правій частині рис. 12.

ВИСНОВКИ. У результаті в роботі:

1. Запропоновано знаходити значення потенціалу півхвилі $E_{1/2}$ за максимумом графіку, отриманого шляхом графічного диференціювання ділянки вольтамперограми, що відповідає хвилі. Це дозволить уникнути похибки у визначення $E_{1/2}$ при відсутності на вольтамперограмі максимального значення струму дифузії I_d .

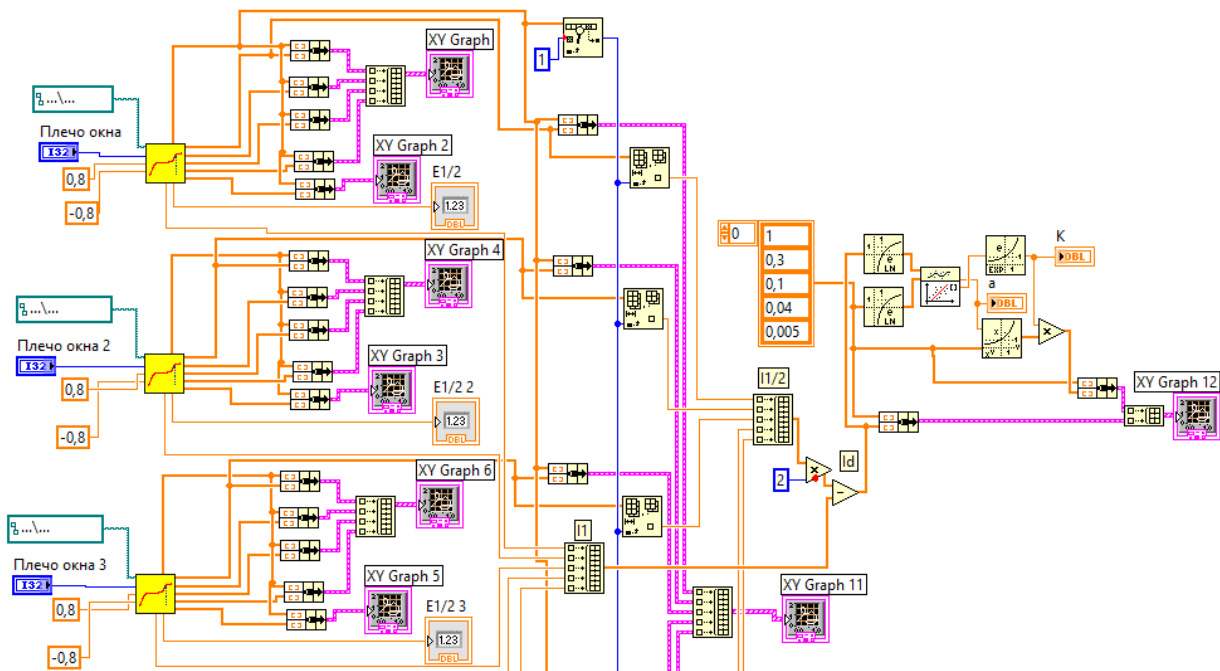


Рисунок 12 – Фрагмент блок діаграми віртуального приладу для розрахунку та побудови кривої для градування

2. Запропоновано провести попереднє згладжування даних перед графічним диференціюванням вольтамперограм. Це дозволяє уникнути неоднозначності при визначенні точки перегибу характеристики, оскільки нерівномірності експериментальної вольтамперограми будуть сприйматися як екстремуми функції. Найкращий результат у даному випадку дає застосування віконного фільтру нижніх частот з шириною вікна у 3 елементи.

3. Створено віртуальний прилад у програмі Labview, що реалізує запропонований алгоритм щодо визначення потенціалу півхвилі $E_{1/2}$ шляхом згладжування та графічного диференціювання вольтамперограм.

4. Створено віртуальний прилад у програмі Labview для аналізу даних вольтамперограм, отриманих для різних концентрацій. Результатом обробки даних є побудова кривої для градування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кочеров В. И., Козицина А. Н., Иванова А. В., Митрофанова Т. С., Матерн А. И. Инверсионная вольтамперометрия : учебнометодическое пособие по курсу «Аналитическая химия и физикохимические методы анализа». Екатеринбург : УрФУ, 2010. 110 с.
2. Будников Г. К., Майнстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. Москва : Мир, 2003. 592 с.
3. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. Москва : Химия, КолосС, 2006. 672 с.
4. Жерин И. И., Амелина Г. Н., Страшко А. Н., Ворошилов Ф. А. Основы электрохимических методов анализа. Часть 1. Москва : изд-во Томского политехнического университета, 2013. 101 с.
5. Сагитова Р. Н. Электрохимические методы анализа. Потенциометрия. Практическое руководство. Москва : Казанский государственный аграрный университет, 2010. 48 с.
6. Сагитова Р. Н., Давлетшина Л. Н., Фаизов Т. Х. Электрохимические методы анализа. Вольтамперометрия. Москва : Казанский государственный аграрный университет, 2012. 40 с.
7. Шляніна А. В. Практикум з аналітичної хімії : навч. посібник. Київ : ВСВ «Медицина», 2010. 144 с.
8. Шарипов Л. Д. Определение ванадия V+5 методом вольтамперометрии с использованием различных типов электродов. Выпускная квалификационная работа. Казань, 2016. 55 с.
9. Евдокимов Ю. К., Линдваль В. Р., Щербаков Г. И. LabVIEW в научных исследованиях. Москва : ДМК Пресс, 2018. 397 с.
10. Магда Ю. С. LabVIEW : Практический курс для инженеров и разработчиков. Москва : ДМК Пресс, 2012. 208 с.
11. Мосьпан Д. В., Мосьпан В. О., Фомовська О. В., Фомовський Ф. В., Юрко О. О. Використання функцій Гауса для апроксимації біологічних сигналів. Вісник КрНУ ім. Михайла Остроградського. Кременчук : КрНУ, 2021. Випуск 3 (128). С. 111–116.

ANALYSIS OF VOLTAMPEROGRAMS OF OXIDATION-REDUCTION PROCESSES WITH LABVIEW MEANS

D. Mospan, A. Yurko, D. Kuharenko, V. Gladkyi, S. Sankov

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University

ORCID: 0000-0002-2151-4858; 0000-0002-8244-2376; 0000-0002-2845-6881; 0000-0003-0553-4637, 0000-0002-0888-5232

Purpose. In the analysis of voltammograms of redox processes for cells with electrodes there is a need to determine the potential of the half-wave $E_{1/2}$. Finding the half-wave potential is the basis of qualitative analysis of polarographic and voltammetric analyzes. The middle of the area of the abrupt change of current between the two linearly increasing areas of saturation and is the point of the half-wave on the voltammetry. Sometimes it is not possible to reach the possible value of the diffusion current I_d and then determining the wave height as the interval from the beginning of the bend of the abrupt section to the last (maximum) point of the characteristic can give an error. **Methodology.** Since the point of the half-wave $E_{1/2}$ is the point of bending curve, then on the derivative plot, the potential of the half-wave will correspond to the maximum function. Thus, this feature can be proposed to find the value of $E_{1/2}$ with voltammograms. From the proposed algorithm has developed a virtual device based on smoothing and differentiation of data. As a result, the potentials of the half-wave were determined. For the obtained potential value, the corresponding diffusion currents $I_{1/2}$ were determined. The obtained values of diffusion current depending on the concentration are approximated by an exponential equation in which it is necessary to determine the unknown coefficients: constant multiplier and power factor. By logarithmizing the data, the dependency gets a linear look, which allows you to perform a linear approximation of the data set using the built-in virtual device Linear Fit. As a result, a curve for calibration was plotted according to the approximation equation. The sequence of actions for data linearization, linear approximation, calculation of equation coefficients for calibration and graphical constructions is implemented in the form of a virtual device. **Findings.** In this work, the algorithm for analyzing the voltammogram is improved: it is proposed to find the value of the half-wave potential $E_{1/2}$ from the maximum of the graph obtained by graphically differentiating the section of the voltammogram corresponding to the wave. This will allow avoiding errors in determining $E_{1/2}$ in the absence of the maximum value of the diffusion current I_d on the voltammogram. **Originality.** It is proposed to carry out preliminary data smoothing before graphical differentiation of voltammograms. This makes it possible to avoid ambiguity in determining the inflection point of the characteristic, since the irregularities of the experimental voltammogram will be perceived as the extrema of the function. The best result in this case is obtained by using a low-pass window filter with a window width of three elements. **Practical value.** A virtual device has been created in the Labview program, which implements

the proposed algorithm for determining the potential of the half-wave $E_{1/2}$ by smoothing and graphical differentiation of the voltammogram. **Conclusions.** The virtual instrument in Labview is designed to analyze voltammogram data obtained at various concentrations. The result of data processing is the construction of a curve for calibration.

Keywords: voltammograms, redox processes, virtual instrument, half-wave potential, curve for calibration.

REFERENCES

1. Kocherov, V. I., Kozitsina, A. N., Ivanova, A. V., Mitrofanova, T. S., Matern, A. I. (2010). Inversionnaya voltamperometriya: uchebno-metodicheskoe posobie po kursu «Analiticheskaya himiya i fizikohimicheskie metody analiza» [Stripping voltammetry: a training manual for the course «Analytical chemistry and physicochemical methods of analysis»]. Yekaterinburg, 110 p. [in Russian]
2. Budnikov, G. K., Mainstrenko, V. N., Vyaselev, M. R. (2003). Osnovy sovremennoego elektrohimicheskogo analiza [Fundamentals of modern electrochemical analysis]. Moskva, 592 p. [in Russian]
3. Damaskin, B. B., Petriy, O. A., Tsirlina, G. A. (2006). Elektrohimiya [Electrochemistry]. Moskva, 672 p. [in Russian]
4. Zherin, I. I., Amelina, G. N., Strashko, A. N., Voroshilov, F. A. (2013). Osnovy elektrohimicheskikh metodov analiza. Chast 1. [Fundamentals of electrochemical methods of analysis. Part 1.]. Moskva, 101 p. [in Russian]
5. Sagitova, R. N. (2010). Elektrohimicheskie metody analiza. Potentsiometriya. Prakticheskoe rukovodstvo [Electrochemical methods of analysis. Potentiometry. A practical guide]. Moskva, 48 p. [in Russian]
6. Sagitova, R. N., Davletshina, L. N., Faizov, T. (2012). Elektrohimicheskie metody analiza. Voltamperometriya [Electrochemical methods of analysis. Voltammetry]. Moskva, 40 p. [in Russian]
7. Shlyanina, A. V. (2010). Praktikum z analychnoi khimii: navch. posibnyk [Workshop on analytical chemistry: a master book]. Kyiv, 144 p. [in Ukrainian]
8. Sharipov, L. D. (2016). Opredelenie vanadiya V+5 metodom voltamperometrii s ispolzovaniem razlichnykh tipov elektrodov. Vypusknaya kvalifikatsionnaya rabota [Determination of vanadium V+5 by voltammetry using various types of electrodes. Final qualifying work]. Kazan, 55 p. [in Russian]
9. Evdokimov, Y. K., Lindval, V. R., Shcherbakov, G. I. (2018). LabVIEW v nauchnykh issledovaniyakh [LabVIEW in scientific research]. Moskva, 397 p. [in Russian]
10. Magda, Y. S. (2012). LabVIEW: Prakticheskii kurs dlya inzhenerov i razrabotchikov [LabVIEW: Practical course for engineers and developers]. Moskva, 208 p. [in Russian]
11. Mospan, D. V., Mospan, V. O., Fomovska, O. V., Fomovskiy, F. V., Yurko, O. O. (2021). Vykorystannia funktsii Hausa dlia aproksymatsii biolohichnykh syhnaliv [Using Gaussian functions to approximate biological signals]. *Transactions of Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskiy National University*. Volume 3 (128). pp. 111–116. [in Ukrainian]

Стаття надійшла 23.11.2021