



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

SLEDOVÁNÍ ÚČINNOSTI ČISTÍCÍCH EMULZÍ PRO DESKY PLOŠNÝCH SPOJŮ

MONITORING OF EFFICIENCY CLEANING MEDIUM FOR PRINTED CIRCUIT BOARD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

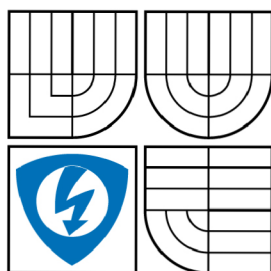
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ JELÍNEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MARTIN BURŠÍK

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Tomáš Jelínek
Ročník: 3

ID: 98434
Akademický rok: 2009/2010

NÁZEV TÉMATU:

Sledování účinnosti čisticích emulzí pro desky plošných spojů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Stanovení pravděpodobných aktivních složek čisticích emulzí a výběr způsobu sledování jejich obsahu v mycím roztoku.

Na základě analýzy sledovaného mycího roztoku navrhnout složení servisní mycí kapaliny určené k vývoji mycích zařízení.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynu vedoucího práce

Termín zadání: 8.2.2010

Termín odevzdání: 3.6.2010

Vedoucí práce: Ing. Martin Buršík

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku c.40/2009 Sb.

Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Tomáš Jelínek
Bytem: Brno, Bořetická 17, 629 00
Narozen/a (datum a místo): 17. 6. 1986, Brno

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):
- disertační práce
 - diplomová práce
 - bakalářská práce
 - jiná práce, jejíž druh je specifikován jako
- (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Sledování účinnosti čisticích emulzí pro desky plošných spojů
Vedoucí/ školitel VŠKP: Ing. Martin Buršík
Ústav: Ústav mikroelektroniky
Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- tištěné formě – počet exemplářů 2
- elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 27. 5. 2010

.....

Nabyvatel

.....

Autor

Abstrakt:

V této bakalářské práci jsou stručně popsány metody čištění a také různé typy čisticích médií běžně používané v elektrotechnice. V experimentální části je pak využita metoda cyklické voltametrie pro změření voltampérových charakteristik různě kontaminovaných čisticích emulzí VIGON A 200. Jsou porovnávány nové a znečištěné čisticí emulze. Je také sledován vliv měřících senzorů. V závěru práce jsou tyto poznatky shrnuty a jsou navrženy možné další postupy k analýze v této oblasti.

Klíčová slova:

Čištění, čisticí emulze, účinnost čištění, voltametrie, VIGON A 200

Abstract:

In this bachelor thesis various methods of cleaning and various types of cleaning agents commonly used in electrical engineering are described. In the experimental part cyclic voltammetry is used to measure the current–voltage characteristic of cleaning agent VIGON A 200. The new and the used cleaning agents are compared. Influence of measuring sensors is monitored. At the end of the bachelor thesis obtained data are evaluated and further processing steps for analysis are proposed.

Keywords:

Cleaning, cleaning medium, cleaning efficiency, voltammetry, VIGON A 200

Bibliografická citace:

JELÍNEK, T. *Sledování účinnosti čisticích emulzí pro desky plošných spojů-bakalářská práce*. Brno. 2010. 33s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martin Buršík, FEKT VUT v Brně

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne: 27. 5. 2010

.....
podpis autora

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Martinu Buršíkovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce. Dále chci poděkovat Ing. Martinu Adámkovi za odbornou pomoc při realizaci měření.

V Brně dne: 27. 5. 2010

.....
podpis autora

Obsah

1	Úvod	1
2	Metody čištění.....	2
2.1	Čištění ultrazvukem.....	3
2.2	Čištění postřikem.....	4
2.3	Čištění probubláváním	5
2.4	Čištění kýváním	5
3	Čistící média	6
3.1	Vodní čištění.....	6
3.2	Polovodní čištění	7
3.3	Čištění rozpouštědly.....	8
4	Cyklická voltametrie	9
5	Experimentální část.....	13
5.1	Polarograf VoltaLab® 50.....	13
5.2	VIGON® A 200	14
5.3	Podmínky měření, zkušební porovnání VA charakteristik	16
5.4	Vliv materiálu elektrod.....	20
5.5	Chemický rozbor emulze VIGON A 200.....	24
5.6	Měření stupně znečištění čistící emulze VIGON A 200	26
5.7	Umělé znečištění čistící emulze VIGON A 200	30
6	Závěr.....	34

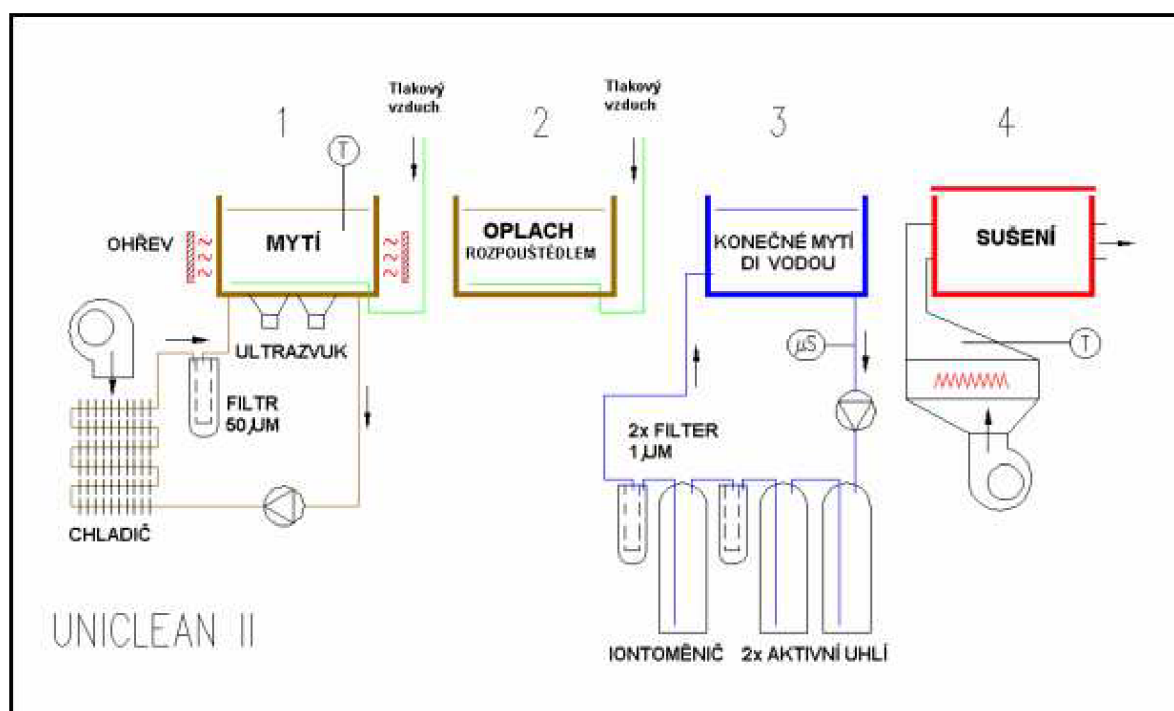
1 Úvod

Čištění desek plošných spojů, ale také například sítotiskových šablon, dispenzních jehel, rámu, pájecích masek, je dnes běžnou součástí elektrotechnického výrobního procesu. V honbě za co možná nejnižšími výrobními náklady je snaha od čištění upouštět anebo alespoň omezit na co nejnižší možnou úroveň. Avšak jeho vliv na jakost, spolehlivost a také estetický vzhled finálního výrobku je dostatečným argumentem k dalšímu vývoji v této oblasti. Nejčastějšími zdroji nečistot bývají zbytky tavidel, pájecích past a lepidel. Tyto zbytky mohou v průběhu života DPS snižovat povrchový izolační odpor mezi jednotlivými vývody a omezit tak požadovanou funkčnost zařízení [2]. Pokud si uvědomíme stále zkracování bezpečných vzdáleností na DPS, je tento faktor velmi důležitý, obzvláště pak v aplikacích, které by mohly ohrozit lidské životy (doprava, zdravotnictví, atd.)

Dnes se užívá s převážnou většinou čištění automatické nebo poloautomatické, které oproti ručnímu výrazně šetří čas, zvyšuje kvalitu a účinnost samotného mycího procesu. Při správném použití je také šetrnější k životnímu prostředí. Paradoxně právě ekologie je jeden z možných důvodů stavějících se proti procesu čištění. Bylo tomu tak hlavně dříve, kdy se běžně používala čistící rozpouštědla s vysokým obsahem tzv. freonů, avšak v roce 1987 po podpisu Montrealského protokolu o látkách poškozujících ozonovou vrstvu Země, muselo nastat jejich značné omezení. Současná zařízení dokonce běžně užívají uzavřený mycí okruh s vlastními filtry a mají tak minimální produkci odpadních vod. Další případy, kdy se upouští od závěrečného čištění DPS, jsou při použití tzv. no-clean tavidel a pájecích past. Tato bezoplachová technologie je však poměrně nová a nejsou přesně známy spolehlivostní parametry. Také je potřeba si uvědomit, že i při použití bezoplachových prostředků nám čištění může napravit chyby, kterých jsme se dopustili během celé výroby, jako například možná kontaminace DPS nežádoucími látkami během skladování nebo manipulace. Dalším bodem, se kterým si proces čištění musí poradit, je postupný přechod na bezolovnaté pájení. I když je jasné, že se bezoplachové a bezolovnaté postupy budou využívat stále častěji, zůstává velké množství aplikací, kde čistící proces nebude možné vypustit.

2 Metody čištění

Obecně lze proces čištění rozdělit na tři základní fáze: mytí, oplach, sušení. Na konečný výsledek má bezesporu největší vliv právě první fáze mytí, při které dochází ke kontaktu objektu s čisticí emulzí, do které se vlivem rozpouštěcích vlastností a mechanickým účinkem uvolňují zbytky tavidel, pájecích past, lepidel, či jiných nečistot. Následuje oplach odstraňující již kontaminovaný čisticí roztok z povrchu mytého předmětu. To lze provádět například slabým koncentrátem rozpouštědla nebo deionizovanou vodou. Nakonec dojde k sušení horkým vzduchem a odpaření zbytku oplachové látky. U všech těchto fází hrají důležitou úlohu nastavitelné parametry jako je čas procesu, teplota lázně, koncentrace roztoku, intenzita mechanického působení atd. Celý proces čištění názorně ukazuje obr. 2.1. Jedná se o čisticí zařízení UNICLEAN II od firmy PBT Rožnov pod Radhoštěm, s. r. o., používající k mytí účinků ultrazvuku. S metodou čištění úzce souvisí charakter mycího média (doporučeno výrobcem), typ kontaminace (tavidlo, pájecí pasta, lepidlo) a charakter mytého předmětu.



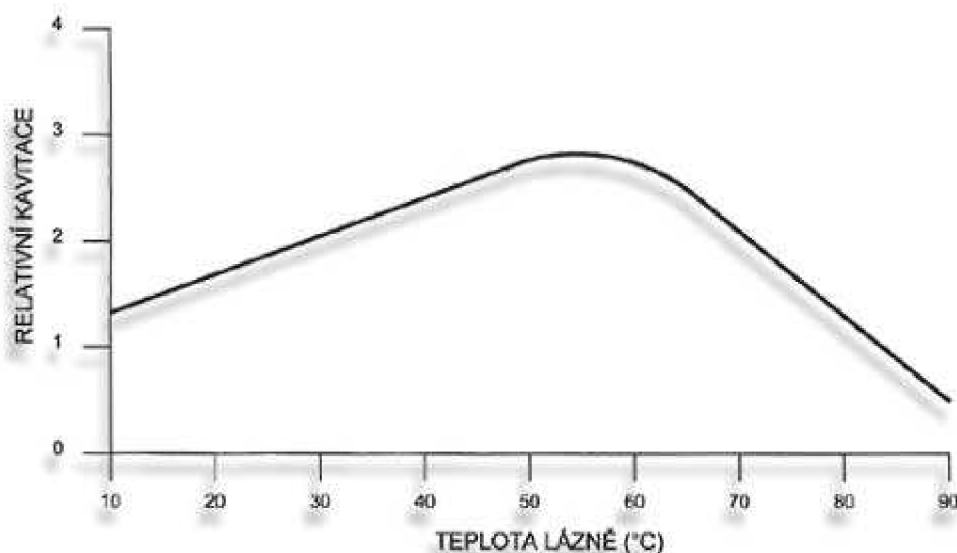
Obr. 2.1: Proces strojního čištění (zařízení UNICLEAN II firmy PBT Rožnov) [1]

Dle použité technologie můžeme metody čištění rozdělit následovně:

- Čištění ultrazvukem
- Čištění postřikem
- Čištění bubláním
- Čištění kýváním

2.1 Čištění ultrazvukem

Ultrazvuk v souvislosti s čištěním můžeme nalézt v mnoha odvětvích lidské činnosti, není proto divu, že našel své uplatnění v elektrotechnice. Ultrazvuk je akustické vlnění o kmitočtu vyšším než 20 kHz. Pro čištění se běžně používají frekvence okolo 40 kHz. Při této metodě se využívá jevu zvaného kavitace, kdy vlivem průchodu ultrazvuku kapalinou dochází k tvorbě dutin a jejich následné implozi, která má destruktivní účinek na okolní materiál a dochází tak lepšímu uvolňování zbytků. Výhodou této metody je její vysoká účinnost a celková doba potřebná k čištění, pohybující se v jednotkách minut. Při dostatečné intenzitě zdroje vlnění a správně zvolené čistící emulzi lze vyčistit i jinak velice těžko přístupná místa. Existují však i případy kdy mytí ultrazvukem nelze použít a to například v případě citlivých součástek, jenž by mohly být působením vlnění nenávratně poškozeny. Dalším důležitým parametrem je samotná teplota lázně. Podle grafu na obr. 2.2 je patrné, že maximální kavitační účinky má ultrazvuk při teplotách v rozmezí 50-60 °C.



Obr. 2.2: Vztah mezi kavitací a teplotou [1]

Pro vyšší účinnost se používá odplyněná voda. Na rozdíl od běžné vody obsahuje mnohem menší množství rozpuštěného vzduchu, který by do značné míry tlumil průchod ultrazvuku a znemožňoval tak vznik kavitace. Odplynění vody lze dosáhnout jednoduše jejím odstáním, což však může trvat u větších objemů i velmi dlouho, nebo chodem zařízení „naprázdno“. Některá zařízení mají za tímto účelem speciální režim, kdy používají periodicky se opakující pulzy k vytěsnění vzduchu.

Ultrazvukové myčky se skládají z ultrazvukového generátoru, ultrazvukového měniče a čistící vany [1]. Měnič může být zabudovaný ve stěnách nádoby nebo řešen jako ponorný. Bývají zhotoveny z odolné nerezové oceli, aby odolaly jak účinkům ultrazvuku, tak mnohdy

agresivním rozpouštědly. Jsou energeticky nenáročné, jednoduché na obsluhu, nabízeny v celé řadě objemů van a s tím souvisejícím výkonem generátorů. Bývají řešeny jako kompletní mycí jednotka a obsahují tak i funkci pro oplach pitnou či deionizovanou vodou a sušení horkým vzduchem. Mohou být provedeny s kompletně uzavřenými cirkulačními okruhy. Na obr. 2.3 je ukázána ultrazvuková myčka UNICLEAN pro DPS od firmy Rožnov pod Radhoštěm, s. r. o.



Obr. 2.3: Průmyslová ultrazvuková myčka UNICLEAN [8]

2.2 Čištění postříkem

V dnešní době zřejmě nejrozšířenější technika, kdy je čistící emulze pod tlakem tryskána na mytý objekt uvnitř komory. Zařízení jsou vybavena výkonnými čerpadly, která dopravují emulzi do trysek upevněných na pohyblivých ramenech (případně fixní ramena a pohybuje se předmět). Rozprašovaná kapalina svojí kinetickou energií strhává nežádoucí zbytky. Důležitým parametrem u čištění postříkem je tedy tlak v tryskách. Obvykle je hodnota 3 – 4 bary/mycí okruh. Tato hodnota je podělena počtem postříkových trysek. Limitující je výkon čerpadla a dimenzování mycího okruhu. Mycí trysky jsou v různých provedeních postříkového úhlu. Teplota emulze zůstává podobná jako u použití ultrazvuku a to v rozmezí 40 - 50 °C. Čištění probíhá buď ve vzduchu, anebo pod hladinou, kdy je celý předmět ponořen v čistícím roztoku. Druhá uvedená metoda se v praxi příliš často nepoužívá, kvůli výrazně nižšímu účinku. Dochází totiž k brzdění proudící kapaliny, než se dostane k samotné DPS. Při větší hustotě zapojení na DPS nebo neobvyklých tvarech může dojít k takzvanému stínění, kdy na některá místa vůbec nedopadá vstříkovaná kapalina, případně s minimální účinností [1]. Na tento fakt je třeba brát ohled a popřípadě zvolit jinou metodu jako třeba mytí

ultrazvukem, která tímto nedostatkem netrpí. Moderní myčky postřikem také umožňují realizaci celého mycího procesu v jedné komoře, parametry bývají řízeny programem (minimální vliv obsluhy), a celá řada filtrů a zařízení pro regeneraci čisticího prostředku zajišťuje minimální produkci odpadních vod. Na obr. 2.4 je ukázáno mycí zařízení SWASH od firmy Rožnov pod Radhoštěm, s. r. o., používající metodu postřiku ve vzduchu.



Obr. 2.4: Mycí zařízení SWASH [8]

2.3 Čištění probubláváním

Při tomto mytí je vzduch do vany s mycím roztokem vháněn zespona vzduchovými tryskami, bubliny cestou ke hladině vyplavují rozpuštěné nečistoty. Proces vyžaduje delší čisticí časy, je velice šetrný k mytým předmětům, na druhou stranu je jeho účinnost, ve srovnání s ultrazvukem či postřikem, nízká. Používá se tak tedy pouze výjimečně, na masivní díly jako třeba pájecí rámy či chladiče. Zařízení často obsahují tři vany s vysokým objemem pro každý mycí cyklus zvlášť.

2.4 Čištění kýváním

Jde o velmi jednoduchý princip, kdy je deska upevněna na pohyblivém rameni a celá ponořena v mycím roztoku. Rameno vykonává periodický vertikální pohyb a dochází tak k proudění kapaliny na povrchu desky. Jako samostatná technika nedosahuje příliš dobrých výsledků a tudíž se téměř nepoužívá, dosahuje však výborných kvalit v kombinaci s působením ultrazvuku, kde přídatným pohybem docílíme odplavení již ultrazvukem uvolněných nečistot.

3 Čistící média

Při použití jakékoliv čisticí metody máme možnost volby čistícího média využívaného při procesu mytí a oplachu. To tedy můžeme rozdělit na tři základní typy:

- vodní čištění
- polovodní čištění
- čištění rozpouštědly

Z tab. 3.1 je zřejmé, že stále větší převahu získává čištění vodní, které je nejšetrnější k životnímu prostředí a má dostačující účinnost pro většinu běžně používaných aplikací.

rok	vodní čištění [%]	polovodní čištění[%]	čištění rozpouštědly[%]
2001	76,7	18,0	5,3
2002	77,8	17,3	4,8
2003	79,0	16,7	4,4
2004	79,9	16,1	4,0
2005	80,4	15,9	3,7
2006	80,6	15,9	3,5

Tab. 3.1: Celkový trh čisticích prostředků pro elektroniku v letech 2001 – 2006 [3]

3.1 Vodní čištění

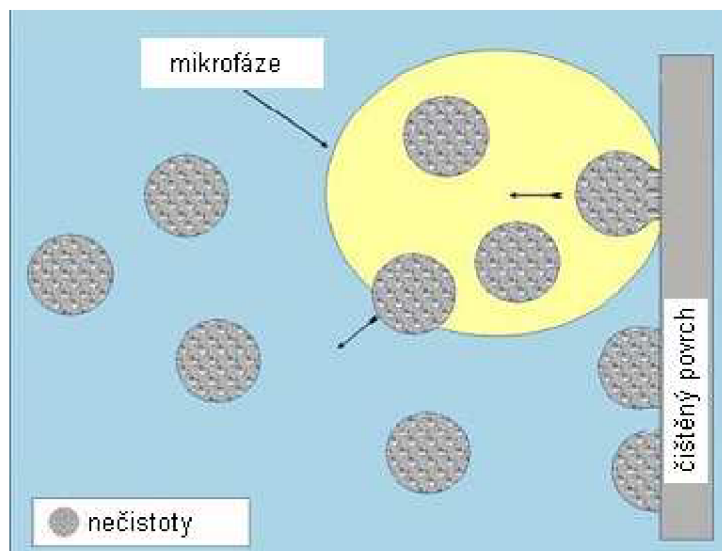
V dnešní době nejrozšířenější způsob čištění v sobě zahrnuje mytí pomocí emulzí na vodní bázi a následný oplach čistou či deionizovanou vodou. Za média na bázi vody považujeme například alkalické saponifikátory nebo mikroemulzní roztoky. Výhodou těchto přípravků je jejich nehořlavost, snadná oplachovatelnost a dobrá snášenlivost s materiály.

Alkalické saponifikátory

Voda se k čištění využívá již celou historii a lze ji samozřejmě použít i k odstraňování zbytků tavidel, obzvláště pak těch vodorozpustných. Aby se dosáhlo ještě vyšší účinnosti, přidává se do vody saponát. Chemickou reakcí dojde k uvolnění nerozpuštěného tavidla, k jeho přeměně na mýdlo a při následném oplachu k jeho odstranění. Přidávání saponátů do čistících roztoků má ale i další výhodu, a sice že snižuje povrchové napětí vody. Díky tomu se emulze dostane do užších mezer na DPS a zvyšuje se tak výsledná kvalita čištění. Po mytí je vždy nutné opláchnout zbytky saponátu a rozpuštěných nečistot.

Mikroemulzní čištění

Tato moderní metoda využívá účinků mikrofáze ve vodě k odstraňování převážně organických nečistot (epoxidová lepidla, tavidla, tuky, oleje). Ve vodě se vyskytují oblasti s vysokou koncentrací rozpouštědla, ty zajistí při styku s nečistotou na povrchu tělesa její uvolnění do roztoku. Zjednodušeně to lze ukázat za pomoci obr. 3.1.



Obr. 3.1: Zjednodušený princip mikroemulzního čištění [1]

Pro odstranění zbytků mikroemulze je pak také nutný oplach v čisté nebo deionizované vodě. K odstranění uvolněných zbytků z mikroemulze a tedy k udržení dobrých čistících účinků se běžně používá dekantace, flotace nebo filtrace. Tím se dosahuje značných úspor.

3.2 Polovodní čištění

Na mytí se zde již používají koncentrované rozpouštědla jako:

- tempery
- deriváty alkoxypropanolů s přídavkem aminoalkoholů
- glykolethery
- alifatické uhlovodíky

Oplach se pak provádí stejně jako u vodního čištění čistou nebo deionizovanou vodou. Do oplachové vody se však dostává poměrně velké množství rozpouštědel, které zůstávají na DPS po prvním procesu mytí. Dochází tak k většímu znečištění a je nutné do oplachové lázně zařadit filtrační systémy a zajistit tak dostatečnou čistotu oplachové vody. Toho lze dosáhnout například pomocí iontoměniče a aktivního uhlí.

3.3 Čištění rozpouštědly

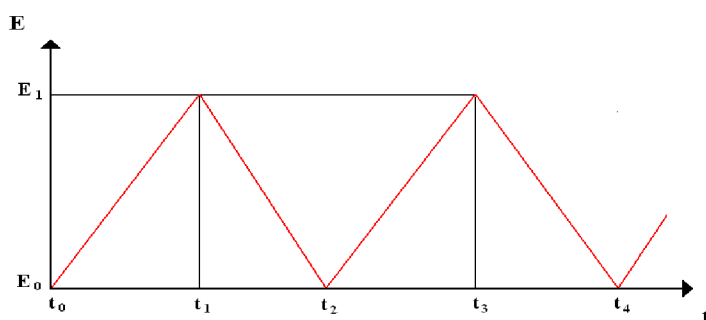
Pro tyto aplikace je použito rozpouštědlo jak na samotné mytí, tak i na oplach. Pro čištění se používají:

- isopropylalkohol (IPA)
- hydrofluorethery (HFE)
- alifatické uhlovodíky

Oplach je možno provádět v lázni nebo v parách. Pro splnění ekologických předpisů se často používá zcela uzavřených systémů, kdy čištění i oplach v parách se odehrávají v jedné komoře. Toto řešení je sice nákladné, ale výrazně snižuje ekologický dopad. Čištění rozpouštědly se dnes používá minimálně a to hlavně pro speciální aplikace.

4 Cyklická voltametrie

V této kapitole jsou stručně popsány základy cyklické voltametrie, která bude později použita pro měření v experimentální části. Voltametrie je analytická metoda, při které přivádíme na elektrody ponořené do zkoumaného roztoku napětí proměnné v čase a registrujeme proud jimi procházející v závislosti na vloženém napětí [4]. Voltametrické metody se navzájem odlišují průběhem napětí na elektrodách. V případě cyklické voltametrie je elektrodám vnučován potenciál ve tvaru trojúhelníkových pulzů. Potenciál je lineárně zvyšován od počátečního (initial) k zlomovému (vertex) potenciálu, což je tzv. dopředný scan, a poté je snižován ke konečnému potenciálu, to nazýváme zpětný scan. Na obr. 4.1 je vidět možný průběh potenciálu v závislosti na čase.



Obr. 4.1: Časový průběh elektrického potenciálu při cyklické voltametii

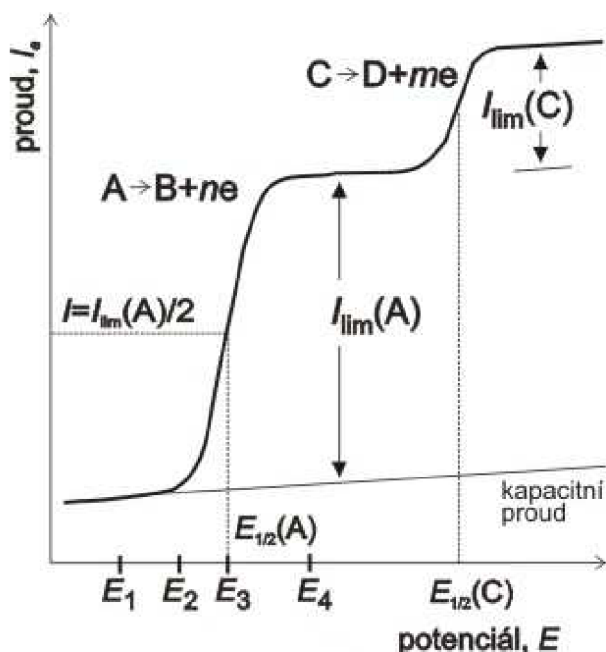
Počáteční potenciál bývá zpravidla shodný s konečným potenciálem. Dopředný a zpětný scan nám pak vytvoří jeden cyklus. Podle potřeby je pak možné provádět libovolný počet cyklů (proto "cyklická" voltametrie). Hlavním rysem cyklické voltametrie je možnost při zpětném scanu reoxidovat či znovu zredukovat produkt vzniklý během dopředného scanu [4].

Proud procházející elektrodami je řízen fyzikálně-chemickými ději na povrchu elektrody, z nichž nejdůležitější je oxidačně-redukční reakce. Látky, které mohou reagovat na povrchu elektrody, se nazývají depolarizátory. Pro dostatečně rychlé elektrodové děje lze předpokládat, že se rychlost oxidace a redukce rovnají. Pro poměr koncentrací oxidované a redukované formy depolarizátoru pak platí Nernstova rovnice. Takový děj se nazývá reversibilní. Pro děje ireversibilní předpoklad neplatí. Toto rozdělení má význam při odvozování vztahů pro proud při jednotlivých voltametrických metodách [4].

Kromě přenosu náboje se na celkovém mechanismu elektrodového děje podílí ještě transportní děje. V průběhu elektrodové reakce se u povrchu pracovní elektrody spotřebovává depolarizátor a jeho koncentrace klesá. Dochází ke vzniku koncentračního gradientu, který vede k proudění depolarizátoru směrem k elektrodě difúzí (volné prolínání molekul). Stejným způsobem je pak transportován produkt elektrodové reakce do hloubi roztoku. Při odvozování

závislostí pro protékající proud je proto nutné vedle vlastní elektrodové reakce uvažovat také příslušný transportní děj [4].

Na křivkách závislosti proudu protékajícího roztokem v závislosti na napětí se objevují tzv. polarografické vlny (viz obr. 4.2) a jejich poloha charakterizuje jednotlivé druhy látek, které jsou v roztoku obsaženy.



Obr. 4.2: Polarografické vlny [5]

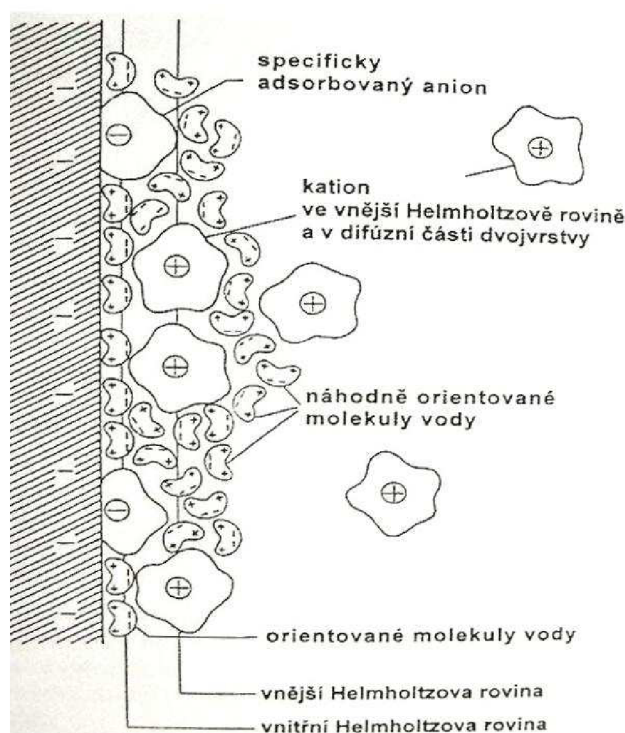
Proud, zpočátku blízký nule, začne od jistého potenciálu narůstat, až dosáhne konstantní hodnoty a dále se již nemění. Výška polarografické vlny je přímo úměrná koncentraci dané látky v roztoku. Důležitou konstantou je potenciál inflexního bodu polarografické vlny, v němž proud dosahuje hodnoty poloviny proudu v oblasti plata křivky. Tato veličina se nazývá půlvlnový potenciál a je pro danou látku v daném prostředí charakteristická [4].

Dosud jsme mluvili o proudu protékajícím roztokem jako o jednoduché veličině. Situace je ale složitější. V roztoku se objevuje více proudů, jako například kapacitní, migrační, difúzní. Pro nás je nejdůležitější právě difúzní proud. Je tedy snahou ostatní proudy, které by nám zkreslovaly měření, minimalizovat.

Kapacitní proud

Příčina vzniku kapacitního proudu může mít dva důvody. Jednak je to přítomnost depolarizátorů v roztoku, ty však můžeme snadno eliminovat. I když se zbavíme posledních stop těchto depolarizátorů, zjistíme při použití citlivého ampérmetru, že celkový proud vzrůstá s rostoucím vkládaným napětím lineárně, což samozřejmě vnáší do měření určitou chybu. Tato chyba je způsobena právě kapacitním (těž nabíjecím) proudem [5]. Vložené napětí

elektrodu polarizuje na určitý potenciál. Nabitá elektroda vytváří na svém povrchu elektrickou dvojvrstvu. Tato dvojvrstva se skládá z vrstvy nábojů v kovovém povrchu elektrody (je známo že částice se stejným nábojem se odpuzují, a proto je náboj pouze v povrchu elektrody) a z vrstvy iontů nabitých opačně, která je v bezprostřední blízkosti elektrody (viz obr. 4.3). Dostaneme tím vlastně kondenzátor.



Obr. 4.3: Struktura elektrické dvojvrstvy [5]

K nabití na daný potenciál je nutno dodat proud, který vlastně nabíjí tento kondenzátor. Protože tento proud nesouvisí s elektrolytickým dějem a souvisí s určitou kapacitou, říká se mu kapacitní [4].

Migrační proudy

Tyto proudy jsou způsobeny složením elektrolytu. Proud zakončující polarografickou vlnu se nazývá limitní. Když probíhá depolarizace, odčerpává se depolarizátor z okolí elektrody, až po dosažení limitního proudu klesne jeho koncentrace v okolí téměř na nulu. Limitní proud je pak určován pouze rychlostí přesunu depolarizátoru k povrchu elektrody. Pokud jsou depolarizátorem elektroneutrální molekuly, jedná se o nahrazování pouhou difúzí. Pokud jsou ale depolarizátorem nabité ionty, rozhoduje o velikosti limitního proudu kromě difúze i potenciálový spád. Elektrické pole mezi elektrodami způsobuje pohyb iontů, který označujeme termínem migrace. Je-li směr migrace shodný se směrem difúze, je limitní proud větší. V opačném případě je to naopak [4].

Difúzní proud

Velikost difúzního proudu je určována pouze rychlostí difúze polarizátorů [4]. Je tedy přímo úměrný počtu molů depolarizátoru, který se dostane k elektrodě za jednotku času a je možné ho vyjádřit pomocí Faradayova zákona. Po překročení určitých hodnot napětí proud již dále neroste, protože difúze částic dosáhla maximální rychlosti. Tento maximální proud se nazývá limitní difúzní proud a je přímo úměrný koncentraci stanovované látky v roztoku.

5 Experimentální část

Cíl práce

Provedení voltametrického způsobu kontroly kontaminace mycího roztoku. Přizpůsobení metodiky testování a možnosti průběžného vyhodnocení mycího roztoku. Na základě chemické analýzy mycího roztoku navrhnout složení servisní mycí kapaliny, porovnání její mycí účinnosti a VA charakteristik.

Metoda vyhodnocení

Při mycím procesu je do čistícího roztoku uvolňováno velké množství cizích látek jako různá tavidla, lepidla, pájecí pasty, ale také třeba prach a jiné nečistoty. To vše má za následek postupné nasycení mycího roztoku a tedy i snižování požadovaných čistících vlastností emulze. Z tohoto důvodu jsou do oběhu zařazeny různé dekantéry a jemné mechanické filtry (řádově i jednotky mikronů), které velké množství těchto nežádoucích látek zachytí. Účinnost čistící emulze však stále klesá až do bodu, kdy je nedostačující a je nutno ji vyměnit. Tento stav je možné určit právě z voltampérové charakteristiky zkoumaného roztoku, kde by se měly projevit případné zbytky látek po mycím procesu, které už nebylo možné odstranit filtrací. Zároveň je nutné sledovat aktivní látky a jejich koncentraci, které zajišťují rozpouštění kontaminace DPS do mycího roztoku. Pro analýzu roztoku jsme zvolili voltametrické testování obsahu jednotlivých složek. V našem případě bylo k získání voltampérových charakteristik použito metody cyklické voltametrie na přístroji VoltaLab PST050 od firmy Radiometer Analytical SAS. Jako zkoumaný vzorek byl zvolen čistící roztok VIGON A 200 vyráběný firmou ZESTRON.

5.1 Polarograf VoltaLab® 50

VoltaLab 50 (viz obr. 5.1) je analytický přístroj, který nabízí vše potřebné pro rutinní použití voltametrie v kvantitativní analýze. Automatizuje a zjednodušuje mnoho typů elektrochemické analýzy. Například rozsah může být automaticky porovnán s referenčním rozsahem k vytvoření "pass or fail" protokolu. K dispozici je kompletní škála metod od nejsnadnějších výukových aplikací až po vrchol ve vývoji, metodu diferenční pulzní voltametrie. Tato univerzální metoda je k dispozici i v periodickém módu (pro testování baterií) nebo při posunech potenciálu pro analytické účely. Ovládání a nastavení přístroje se provádí přes osobní počítač pomocí programu VoltaMaster 4. Program má nízké hardwarové nároky a díky přehlednému uživatelskému prostředí je vhodný i pro úplné začátečníky [6]. Základní parametry přístroje jsou uvedeny v tabulce 5.1.



Obr. 5.1: VoltaLab 50 [6]


















Voltametrie	
Maximální povolené napětí	±30 V
Maximální proudový výstup	±1 A
Maximální polarizační napětí	±15 V
A/D převodník	16 bits
Parametry scanu	
Perioda měření	500 μs
Maximální rychlost scanu	20 V/s
Kompenzace odporového úbytku napětí	
Řízená dynamická impedance	100 mV/s
Statická manuál. & auto	1 V/s
Zpětná vazba manuál. & auto	20 V/s
Všeobecné údaje	
Zdroj	115/230 Vac +15-18% 47.5-63 Hz 170 VA
Rozměry	485 x 300 x 88 mm
Hmotnost	13 kg

Tab. 5.1: Základní parametry polarografu VoltaLab 50 [6]

Polarograf využívá tříelektrodové zapojení, tvořené elektrodou pracovní, pomocnou a mezi nimi umístěnou referentní. Měří se proud protékající pracovní elektrodou a napětí na referentní elektrodě.

5.2 VIGON® A 200

VIGON A 200 je čisticí prostředek na bázi vody, určený pro čištění zapájených elektronických sestav od zbytků tavidel (viz tab. 5.2), speciálně vyvinut pro čištění postřikem pod středním až vysokým tlakem. Patří do skupiny mikroemulzních přípravků (viz kapitola 3.1) a využívá MPC® technologii kombinující výhody klasického rozpouštědla a saponátu [7].

	Co čistit	Znečištění	Čistící médium					
			Na bázi rozpouštědla		Na bázi mikroemulze (MPC)		Na bázi detergentů	
1	Šablony	Pájecí pasty	ZESTRON SD 100 ZESTRON SW		VIGON SC 200 VIGON SC 202 VIGON SC 400		-	
		Pájecí pasty SMT - Lepidla	ZESTRON SD 300 ZESTRON SD 301					
2	Dispenzní jehly	SMT - Lepidla	ZESTRON CK					
			ZESTRON ES 200					
3	Vadné printy	Pájecí pasty	ZESTRON SD 100		VIGON SC 200 VIGON SC 202 VIGON SC 400		-	
		Pájecí pasty SMT - Lepidla	ZESTRON SD 300 ZESTRON SD 301					
4	Pájecí rámy / Odlučovače kondenzátů / usazeniny v pájecích pecích	Zbytky tavidel			VIGON RC 101 (sprej)		ATRON SP 200* ATRON SP 300*	
							ATRON SP 300*	
5	Zapájení DPS	Zbytky tavidel	ZESTRON FA+		VIGON US* VIGON A 300*		-	
			VIGON EFM		VIGON A 200* VIGON A 300*			

* Čistící prostředky, které se ředí DI-vodou, a to v poměru 1:4 (20%).

Tab. 5.2: Přehled mycích přípravků firmy ZESTRON [8]

Hlavní rysy a přednosti:

- široké okno použití, odstraňuje téměř všechny typy tavidel
- splňuje nejvyšší čistící požadavky pro následně kontaktování a pouzdrění
- čistí desky plošných spojů, keramické hybridní obvody, chladiče a šablony
- nepění ani při vysokotlakém stříkání
- neobsahuje olovo a halogenovaná rozpouštědla
- splňuje směrnice RoHS a WEEE

Technické údaje:

Povrchové napětí	(mN/m) při 25°C/77°F	31,2
Destilační rozmezí	°C/°F	100 - 212/212 - 414
Bod vzplanutí	°C/°F	není
Hodnota pH	10g/l H ₂ O	10,9
Čistící teplota	°C/°F	40 - 60/104 - 140
Rozpustnost ve vodě		rozpustné
Aplikační koncentrace	%	15 - 30

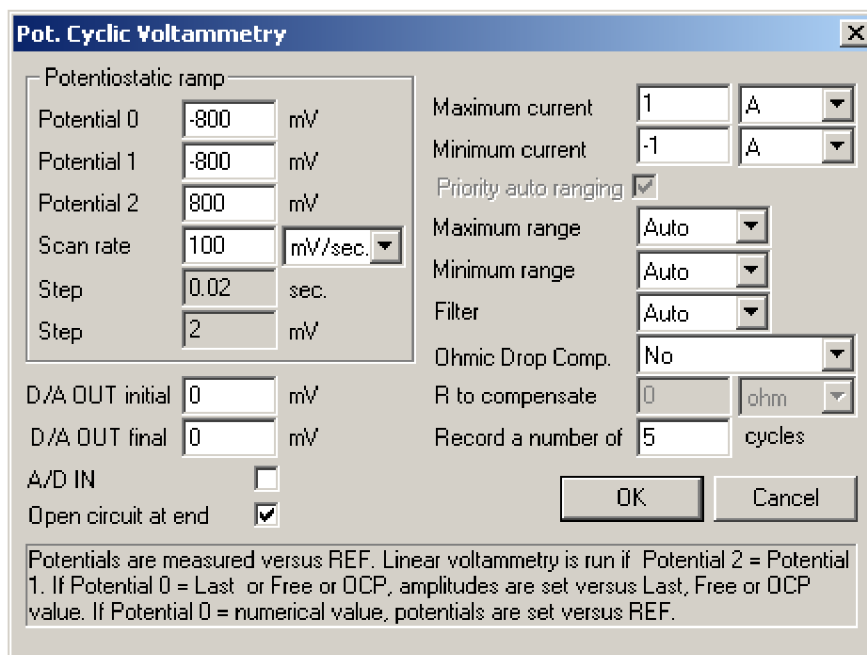
Tab. 5.3: VIGON A 200 - technické údaje [7]

5.3 Podmínky měření, zkušební porovnání VA charakteristik

Měření bylo prováděno v laboratoři Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně v areálu Údolní 244/53 v budově U15. K vyhodnocení byly určeny dva vzorky mikroemulzního čisticího prostředku VIGON A 200 (viz výše) o koncentraci 25 %. První byl dodán z výrobního procesu. Byl používán na mycí zařízení MODULECLEAN, kde odstraňoval převážně zbytky tavidla ALPHA RF32 z vlnou zapájených DPS. Jednalo se již o vyřazený roztok, který prošel několika mycími cykly, a jeho mycí účinnost byla nedostatečná pro další používání. Dal se tedy předpokládat výskyt cizích částic v roztoku, které se do něj uvolnily během mycího procesu a již nebylo možné je odfiltrovat. Dále lze o roztoku říci, že jeho aktivní rozpustné složky již neměly požadovanou účinnost. Druhý vzorek byl nový, nepoužívaný.

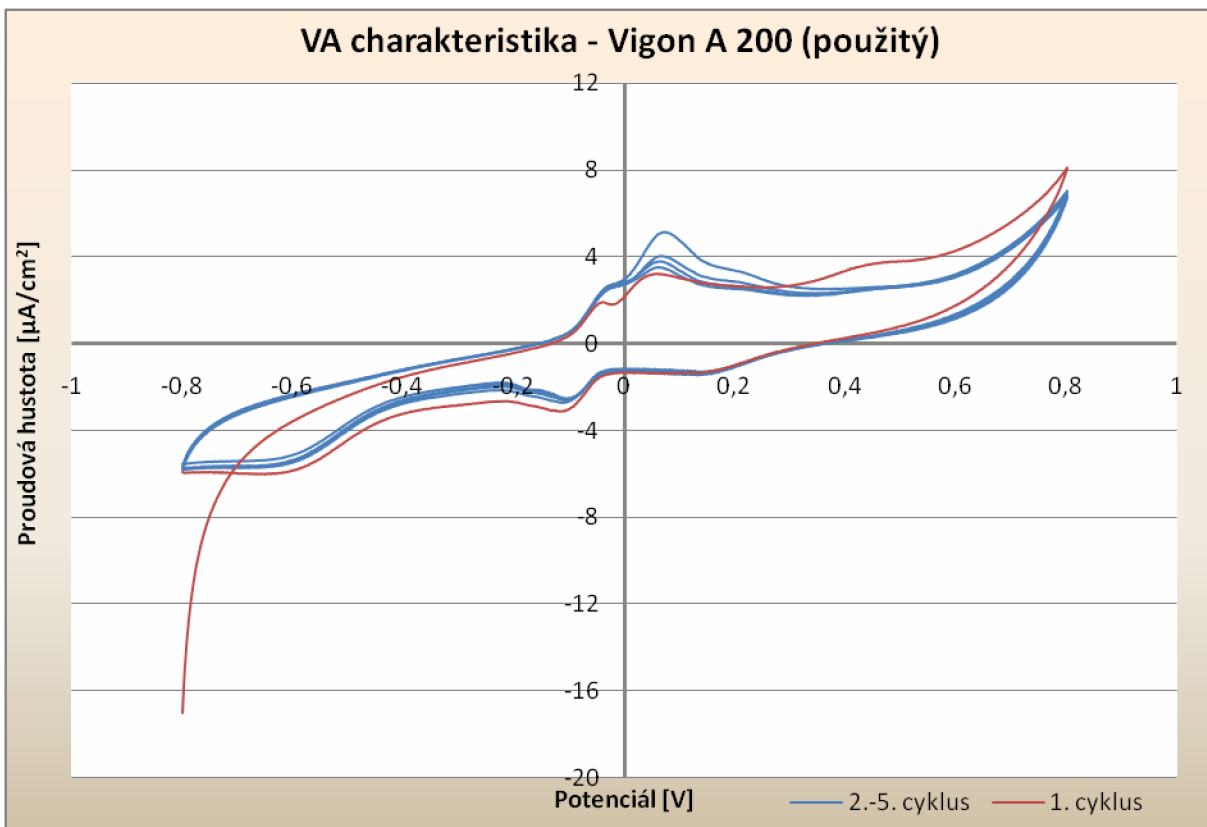
K určení voltampérových charakteristik byl k dispozici polarograf VoltaLab 50 (viz kapitola 5.1). Před samotným měřením na zmíněných vzorcích bylo provedeno několik pokusných měření pro ověření správné funkčnosti měřicího přístroje, ale také z důvodu seznámení se a pochopení základních funkcí přístroje a přidaného softwaru VoltaMaster 4. Jednalo se především o pořizování jednoduchých VA charakteristik rezistorů a polovodičových diod. Při prvním měření charakteru mycího roztoku bylo odebráno z prvního (použitého) vzorku několik mililitrů roztoku do předem připravené a čisté kádinky. Plocha měřicího senzoru byla rovněž očištěna destilovanou vodou a osušena pro co největší přesnost měření. Pomocí stojanu byl do roztoku ponořen senzor, tak aby byly celé měřicí plošky ponořeny a zároveň hladina nedosahovala na patičky, kde jsou umístěny kontakty mezi senzorem a přívodními kabely od polarografu. Toto bylo nutné dodržovat během celého měření, jinak by došlo k výraznému zkreslení. Celá aparatura byla vhodně uzemněna. Kapalína byla během měření v klidu.

V programu VoltaMaster 4 byla vybrána metoda cyklické voltametrie (viz kapitola 4), rozsah přiváděného napětí byl zvolen od -800 mV do 800 mV, rychlost scanu byla pak 100 mV/s. Změření jednoho cyklu tedy trvalo 32 sekund. Podrobnější nastavení lze vyčíst z obrázku 5.2.

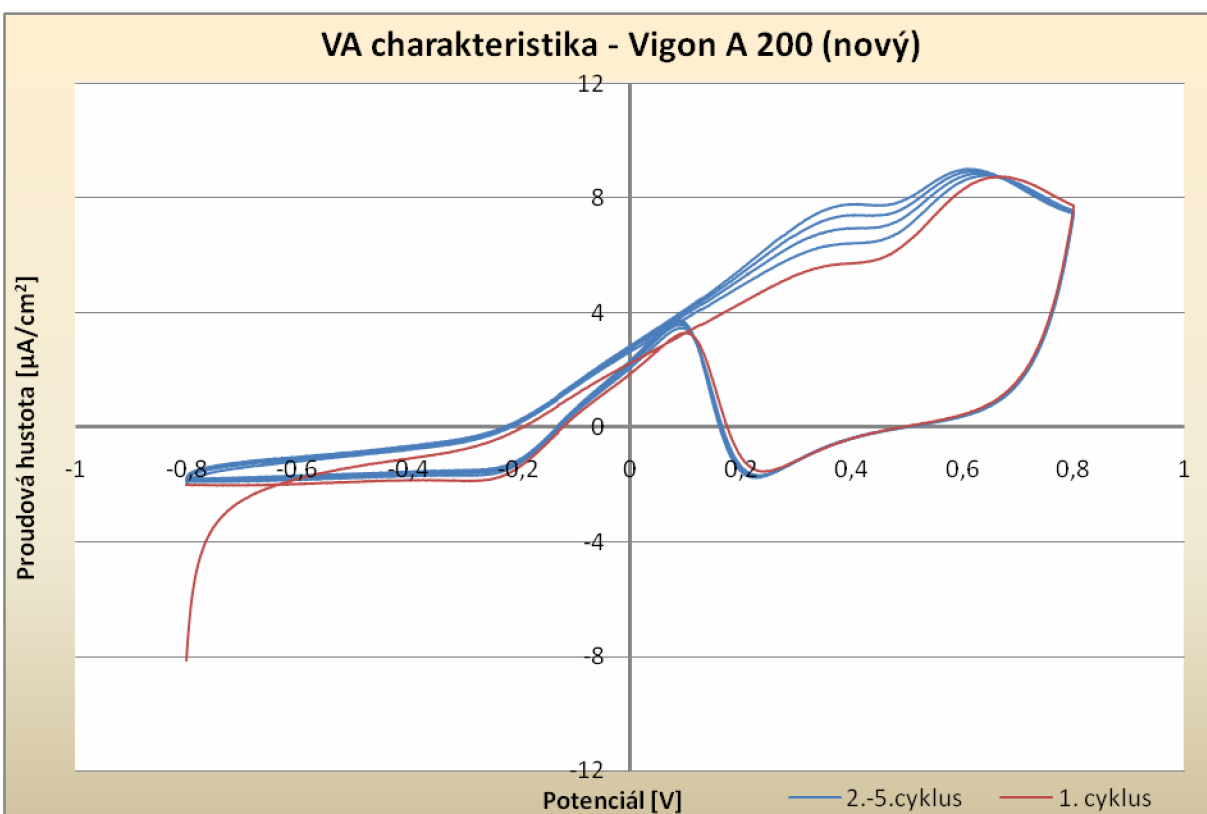


Obr. 5.2: VoltaMaster 4 – nastavení měření

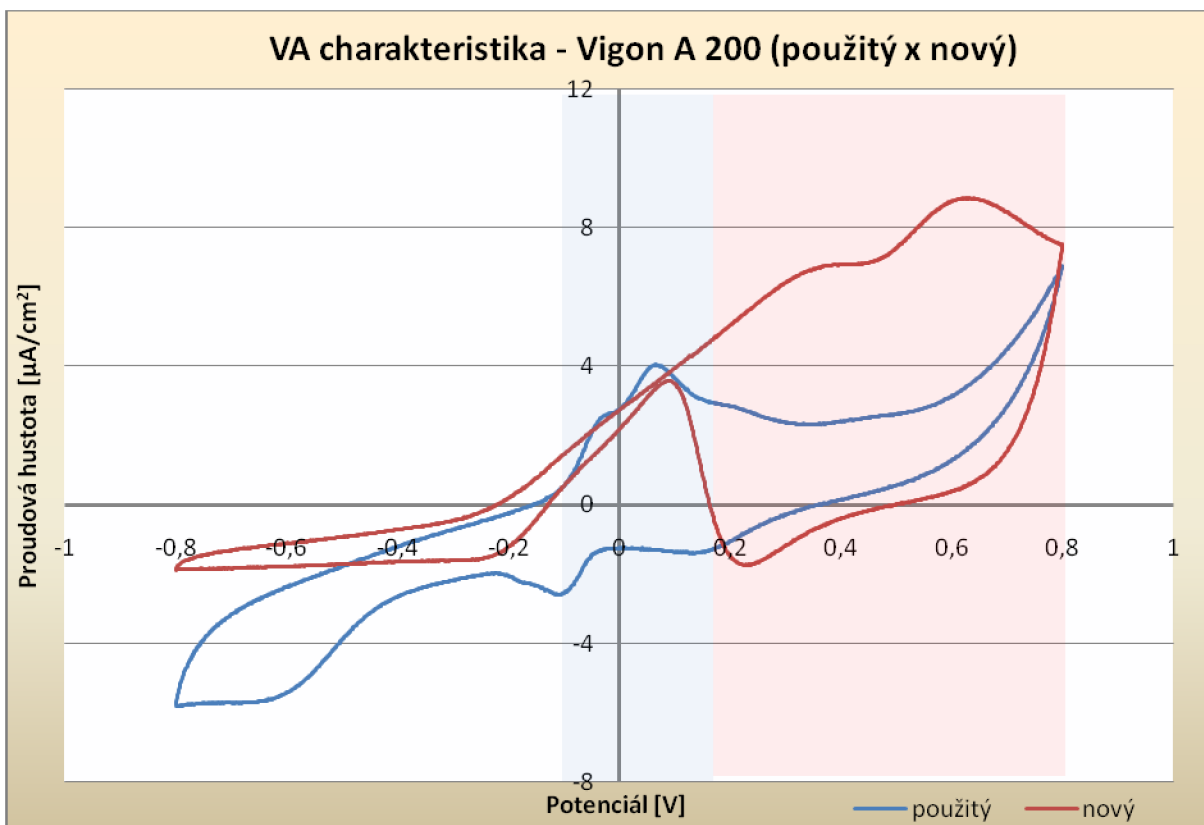
Po spuštění analýzy není zapotřebí žádný další zásah obsluhy, přístroj automaticky cykluje předdefinované napětí a zároveň se graficky znázorňuje závislost proudu. Hodnoty proudu jsou zaznamenávány s krokem 1mV (3 200 hodnot/cyklus). Bylo provedeno pět cyklů. Běžně se za směrodatné považují třetí a další cykly. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny v grafu 5.1. Pro změření VA charakteristiky nepoužívané čistící emulze bylo nutné naředit koncentrovaný VIGON A 200 s destilovanou vodou v poměru 1:3, což je stejný poměr jako v prvním případě. Po naředění bylo okamžitě možné pouhým okem pozorovat částičky mikro fáze. K jejich alespoň dočasnému rozpuštění bylo použito účinků ultrazvuku. Připravený roztok byl nalit do vyčištěné kádinky, senzor byl rovněž opláchnut, dále se pokračovalo naprosto stejně jako v předchozím případě. Parametry měření byly ponechány. Voltampérová závislost nového roztoku je uvedena v grafu 5.2. Pro porovnání byly pak do grafu 5.3 vyneseny třetí cykly použitého i nového čistícího roztoku.



Graf 5.1: VA charakteristika - Vigon A 200 (použitý)



Graf 5.2: VA charakteristika - Vigon A 200 (nový)



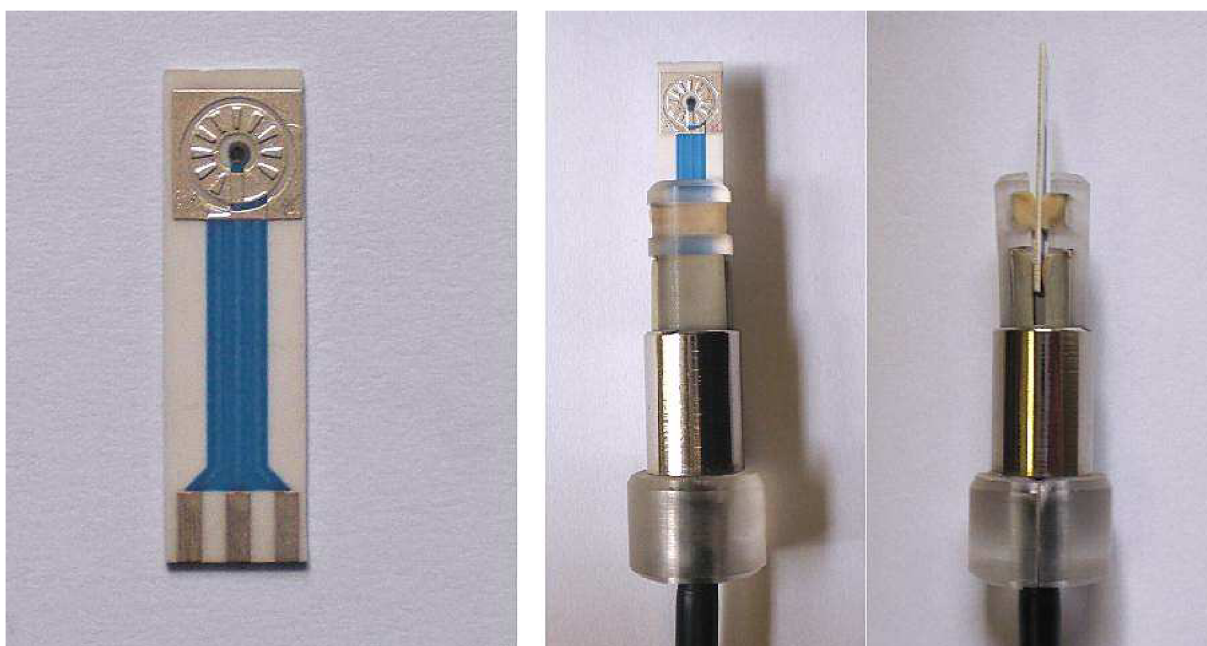
Graf 5.3: VA charakteristika - Vigon A 200 (nový x použitý)

V prvních dvou grafech je barevně odlišen první cyklus od zbývajících. Důvodem byla výrazná odchylka způsobená nastavením filtru. Tyto údaje tedy nezahrnujeme do vyhodnocování. V dalších cyklech můžeme pozorovat nepatrné odchylky, nejvýraznější ve vrcholcích polarografických vln. To je projevem fyzikálně-chemických změn na povrchu senzoru postupně vznikajících v předchozích cyklech. Pro nás je ovšem důležitější, k jakým změnám ve složení čistící emulze dochází během čistícího procesu. K získání představ nejlépe poslouží graf třetí, kde je výrazně vidět změna vodivosti. Pro větší přehlednost byly zvýrazněny dvě oblasti. V modré můžeme u použitého čistidla vidět dvě rychle po sobě jdoucí polarografické vlny, což napovídá o přítomnosti konkrétních látek, zatímco nárůst vodivosti nového čistidla je lineární, avšak v hodnotách velice blízký použitému. Asi nejvýraznější změna je v červené oblasti, kde u nového čistidla jdou pozorovány také dvě polarografické vlny, zatímco vodivost použitého je značně nižší a způsobena už spíše difúzním proudem. Dá se tedy usuzovat, že u nového čistidla se na přenosu náboje podílí určité částice, které se již v použitém takto nevyskytují. Za pozornost také stojí zpětný scan, kde v červené oblasti jsou si obě křivky podobné, zatímco v modré je výrazný rozchod hodnot. Podobně by se dala popsat i záporná část grafu.

5.4 Vliv materiálu elektrod

Při voltametrickém způsobu měření představuje samotný senzor důležitý faktor ovlivňující výslednou závislost proudu na napětí. Při měření chemicky reaguje povrch elektrod s často i agresivní zkoumanou látkou a může tak docházet ke změnám ve struktuře elektrod a tím také k nežádoucímu vlivu na výsledek měření. Z tohoto důvodu se pokud možno snažíme najít vyhovující kombinaci zkoumané látky a materiálu elektrod. Existuje celá řada typů používaných elektrod, včetně rtuťových kapkových, u kterých při měření dochází k pravidelnému odkapávání a tak si udržují stále čistý povrch.

V našem případě se pracovalo s poměrně jednoduchým tříelektrodoým, tlustovrstvým senzorem, natištěným na keramickém substrátu. Elektrody jsou kruhového tvaru a mají tak od sebe vždy konstantní vzdálenost, kde nejmenší elektroda uprostřed je elektroda pracovní, následuje elektroda referentní a na kraji je elektroda pomocná (viz obr. 5.3).



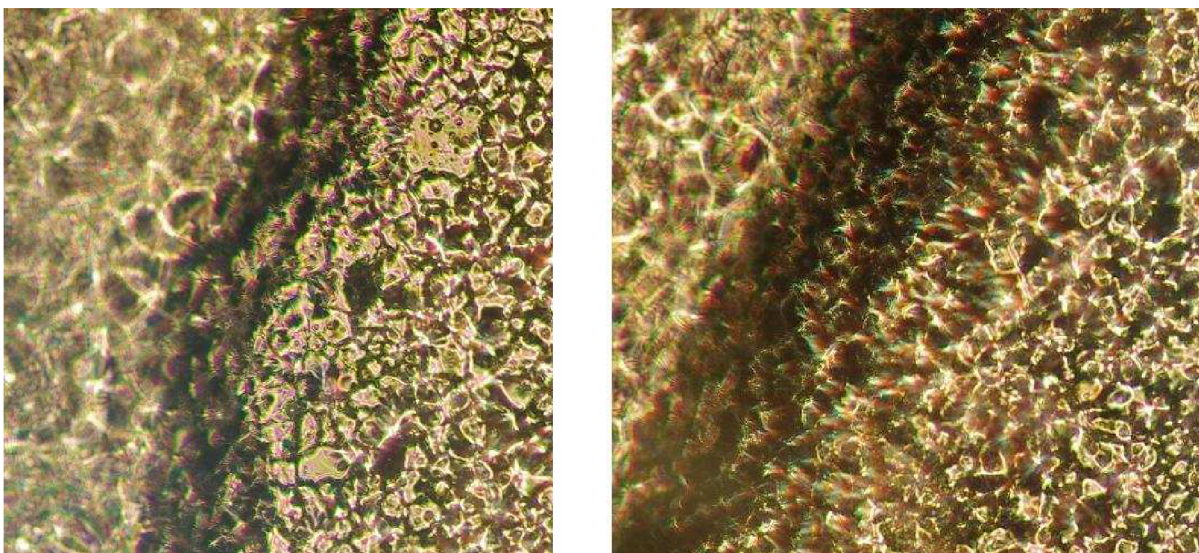
Obr. 5.3: Tlustovrstvý platinový měřicí senzor (+ patice měřícího zařízení)

Pro každou elektrodu lze použít jiný materiál. Nejčastěji jsou to například stříbro (Ag), zlato (Au) a platina (Pt). V našem případě byly porovnávány tři nejběžnější senzory:

- Platinový (elektrody: pracovní – Pt, referentní – Ag, pomocná – Ag)
- Stříbrný (elektrody: pracovní – Ag, referentní – Ag, pomocná – Ag)
- Zlatý (elektrody: pracovní – Au, referentní – Ag, pomocná – Pt)

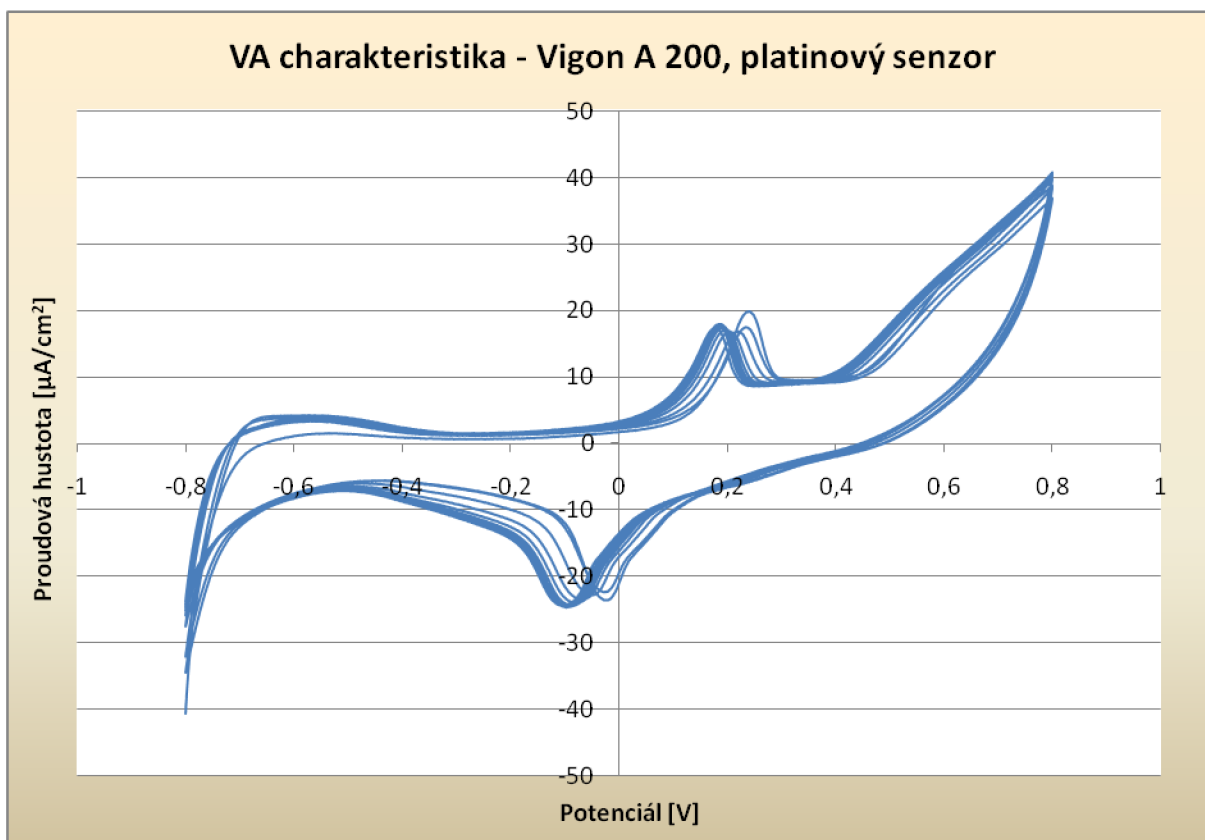
Sledovali jsme jednak stálost výsledku při několikanásobném opakování měření a také samotný rozdíl výsledku pro různé senzory. Měřila se opět VA charakteristika čistící emulze Vigon A 200. Vzorek mycí kapaliny byl odebrán z průmyslových mycích linek v průběhu svého životního cyklu, vykazoval tak tedy ještě dostatečné čistící a rozpouštěcí vlastnosti. Bylo provedeno vždy pět měření po deseti cyklech pro každý senzor zvlášť. Rozsah přiváděného napětí byl -800 mV až 800 mV s rychlostí scanu 100 mV/s. Časový interval mezi jednotlivými měřeními byl 5 minut, během kterých bylo pouze lehce zamícháno s roztokem. Senzor nebyl oplachován destilovanou vodou ani nějak mechanicky čištěn, aby tak nedošlo například k odstranění případných vrstviček na elektrodách, vzniklých chemickou reakcí při průchodu proudem roztokem. I přesto však byly u všech senzorů výsledné grafy téměř shodné a to i po 50 cyklech. Z toho lze usuzovat, že roztok Vigonu A 200 nezpůsobuje žádné výrazné chemické změny na elektrodách. A pokud ano, bylo by to až po delším časovém intervalu nebo mnohonásobném měření a nemusíme tedy tento faktor v našem případě uvažovat.

Tento závěr nám potvrdila i optická kontrola, kdy jsme sledovali strukturu povrchu elektrod při zvětšení 25x. Sledovány byly vždy všechny tři elektrody od každého senzoru. Při porovnání stavu před měřením a po měření nebyly patrné žádné výrazné změny ve struktuře materiálu nebo výskyt jiných chemických sloučenin. Pro ukázkou je na obrázku 5.4 příklad porovnání stříbrné referenční elektrody. Pro naše účely nebylo nutné porovnávat vždy úplně stejná místa, proto se fotografie zcela neshodují. Bylo také obtížné dosáhnout vždy stejného zaostření.

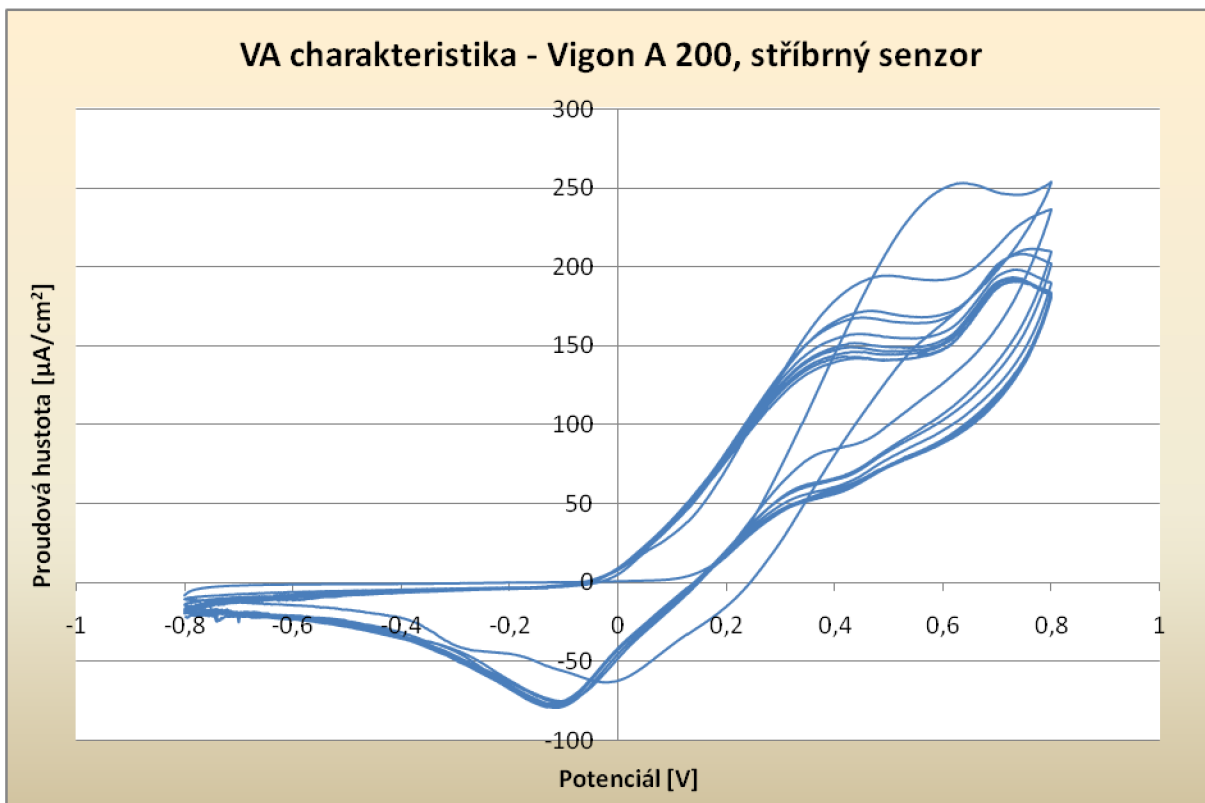


Obr. 5.4: Stříbrná elektroda pod mikroskopem před měřením (vlevo) a po měření (vpravo)

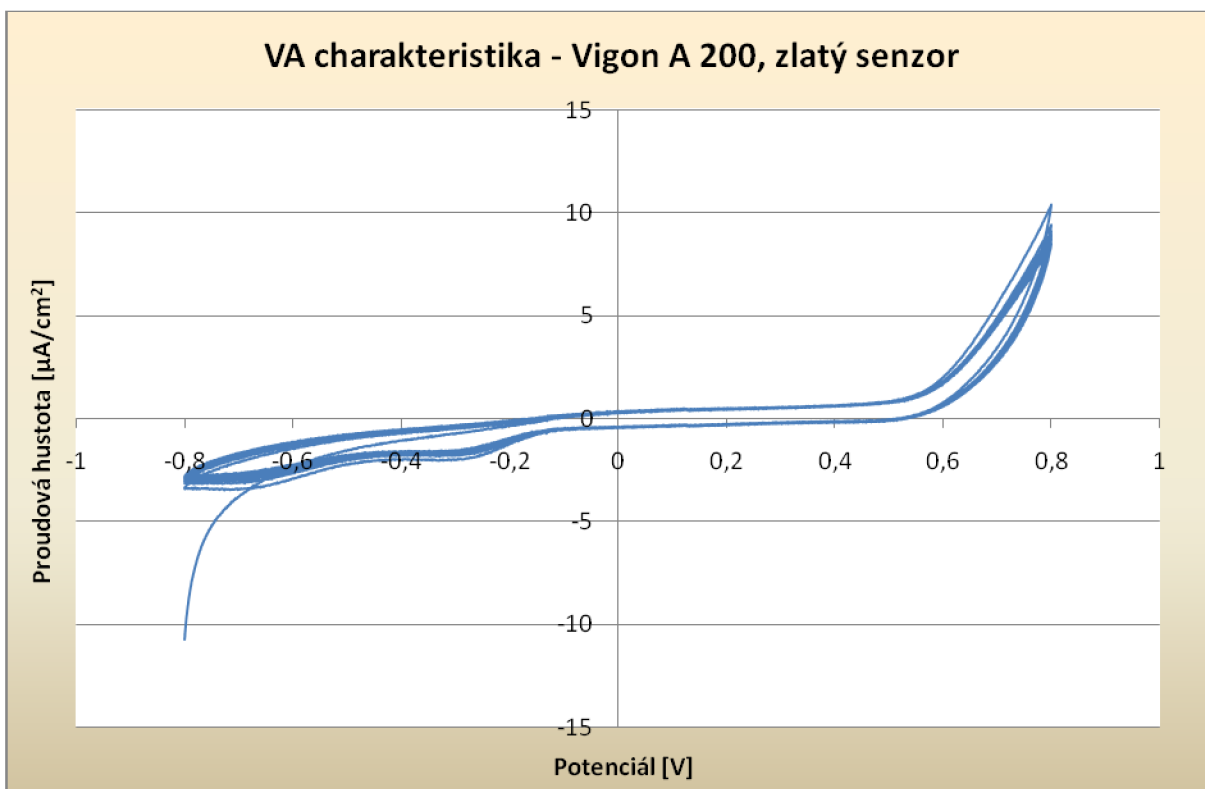
Samotné voltampérové charakteristiky pro jednotlivé senzory jsou potom vidět na grafech 5.4, 5.5 a 5.6. Zde se opravdu výrazně projevuje vliv materiálu elektrod. Projevují se zde ale také odchylky v geometrických rozměrech elektrod vzniklých při výrobě, proto i při použití dvou různých senzorů, přesto, že jsou ze stejného materiálu, mohou být výsledky odlišné. Pro další měření je tedy vhodné zvolit jeden senzor a s ním pracovat. V našem případě vykazuje roztok největší vodivost se stříbrným senzorem. Další odchylky může způsobit celá řada faktorů, jako například výskyt nečistot z okolí ve vzorku nebo na senzoru, nedostatečné ponoření senzoru, namočení patice měřicího zařízení, teplota okolí a vzorku, špatné uzemnění celého pracoviště, různé druhy rušení z okolí, atd.



Graf 5.4: VA charakteristika - Vigon A 200, platinový senzor



Graf 5.5: VA charakteristika - Vigon A 200, stříbrný senzor



Graf 5.6: VA charakteristika - Vigon A 200, zlatý senzor

5.5 Chemický rozbor emulze VIGON A 200

Chemický rozbor čistící emulze VIGON A 200 byl proveden Fakultou chemickou na VUT v Brně chromatografickou metodou. Chromatografické metody umožňují separaci velice složitých směsí a získání jednotlivých složek směsi ve velice čistém až homogenním stavu. Na rozdíl od klasických separačních technik, založených většinou na fázových separacích, je frakcionace látek při chromatografii dána odlišnou pohyblivostí jednotlivých složek směsi za daných podmínek. Moderní separační techniky v současné době slouží nejen k preparativním účelům, ale i k účelům analytickým. Z původního přístupu, kdy se pomocí separačních metod oddělila stanovovaná látka od směsi a v čistém stavu pak mohla být bez nebezpečí interferencí stanovena, se napojením detektorů na různých bázích, přešlo k přímému chromatografickému stanovení látek ve směsích. Tyto metody umožňují velice efektivním způsobem sledovat a stanovovat látky i ve velmi složitých směsích, což by bylo jinými metodami neproveditelné [9].

Jak již bylo uvedeno, chromatografické metody patří mezi separační metody, u nichž je oddělení látek založeno na různé migraci (pohyblivosti). U těchto metod jde pak konkrétně o migraci v systému dvou fází, z nichž obvykle jedna fáze je stacionární (nepohyblivá) a druhá mobilní (pohyblivá). Z hlediska molekulární kinetiky je chromatografie kontinuálním procesem, v němž je prouděním porušována a difúzí opět nastolována rovnováha mezi látkami rozpuštěnými ve stacionární a mobilní fázi chromatografického systému. Výsledkem je rozdílná rychlost migrace rozpuštěných látek [9].

Chromatografické metody tvoří široká skupina metod, založených na různých principech separace. Nejčastěji se rozlišují dvě hlavní skupiny chromatografických metod podle charakteru fází, a to plynová chromatografie a kapalinová chromatografie. Plynová chromatografie pracuje v systému plyn - pevná látka nebo častěji plyn - kapalina. Kapalinová chromatografie pak v systémech kapalina - kapalina nebo pevná látka – kapalina [9].

Při výběru metody, kterou je možné vzorek proměřit, musela být brána v úvahu povaha analyzovaného vzorku. Protože vzorky nebylo možné rozpustit v organickém rozpouštědle vhodném pro plynovou chromatografii, nemohl být proveden nástřik do plynového chromatografu, ale byla zvolena metoda sorpce (SPME) z plynné fáze nad hladinou kapaliny, vhodné výhradně pro vzorkování těkavých sloučenin. Napřed bylo 10 ml vzorku napipetováno do vialky, 5 minut byla vialka termostatována při teplotě 40 °C, 5 minut probíhala sorpce na vysunutém vlákno. Poté proběhla samotná analýza. Pro analýzu musela být použita metoda split, protože koncentrace hlavních složek byla příliš vysoká a přehlušovala odezvu ostatních látek.

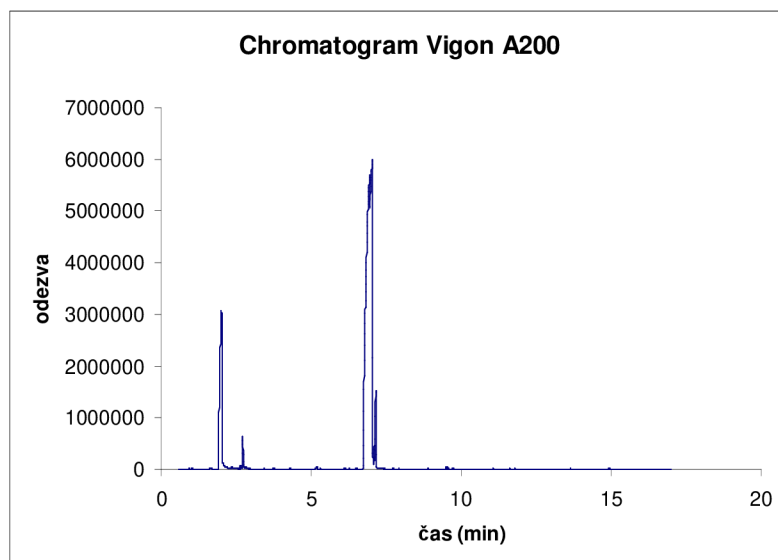
Zvolená metoda (SPME a split) neumožňuje správné vyhodnocení procentuálního zastoupení jednotlivých složek. Tato procenta jsou proto pouze orientační, ale lze z nich

poznat, které z těkavých látek ve vzorku převažují (pouze těkavé, vzorkování nad hladinou). V tabulce 5.4 jsou uvedeny identifikované látky ve vzorku VIGON A 200, kde:

- RT – retenční čas
- Area Pct – procentuální obsah (počítáno z ploch píků)
- Library/ID – název předpokládané látky
- Qual – pravděpodobnost, že se jedná o danou látku, max. 100, spektrum změřené srovnáno s hmotnostním spektrem z knihovny spekter NIST 05

RT	Area Pct	Library/ID	Qual
2,1	13.758	<i>1-Propanol, 2-amino-2-methyl-</i>	83
2,19	0.199	<i>S-[2-[N,N-Dimethylamino]ethyl]morpholine-N-carbonylthiocarbohydroximate</i>	78
3,75	0.057	<i>Oxime-, methoxy-phenyl-</i>	78
5,18	0.054	<i>2-Propanol, 1,1'-oxybis-</i>	91
6,95	53.574	<i>Hexaethylene glycol dimethyl ether</i>	83
7,03	27.076	<i>Dipropylene glycol monomethyl ether</i>	64
7,11	0.787	<i>3-Hexanol, 3-ethyl-</i>	59
7,15	2.149	<i>2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecane</i>	64
11,63	0.014	<i>Butylated Hydroxytoluene</i>	87

Tab. 5.4: Chemický rozbor VIGON A 200



Graf 5.7: Chromatogram VIGON A 200

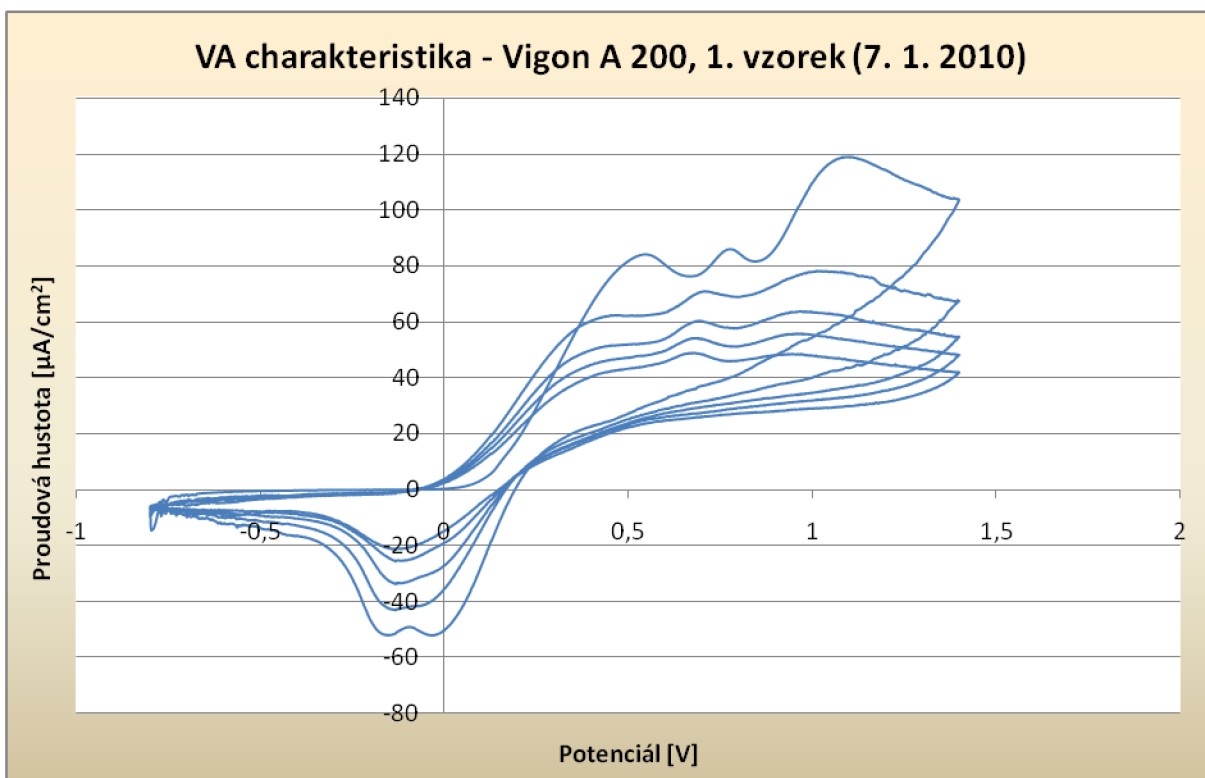
5.6 Měření stupně znečištění čisticí emulze VIGON A 200

Postup měření byl obdobný jako v kapitole 5.3. Používán byl výhradně stříbrný senzor. Rozsah přiváděného napětí byl v kladné oblasti rozšířen z 800 mV na 1 400 mV, protože vzorky vykazovaly i v této oblasti značně proměnlivou vodivost. Z výrobního procesu bylo dodáno k analýze pět vzorků. Jednalo se o 30procentní roztok emulze Vigon A 200 s různým stupněm znečištění. Rozděleny byly podle data odběru z mycího zařízení a to:

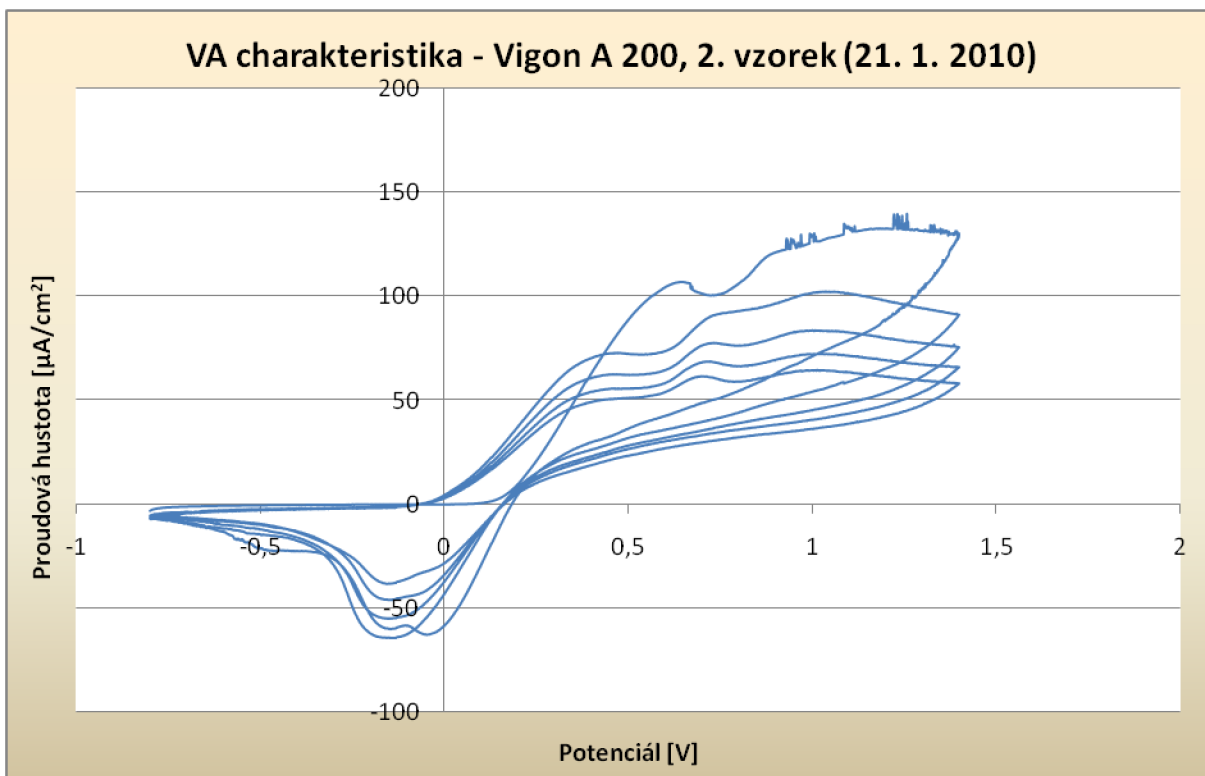
- 1. vzorek – datum odběru: 7. 1. 2010
- 2. vzorek – datum odběru: 21. 1. 2010
- 3. vzorek – datum odběru: 27. 1. 2010
- 4. vzorek – datum odběru: 3. 2. 2010
- 5. vzorek – datum odběru: 10. 2. 2010

S rostoucím stářím bylo možné pozorovat pozvolné zbarvování emulze do žluta a i pouhým okem viditelné nerozpustitelné nečistoty. Měření bylo provedeno postupně od prvního vzorku po pátý, vždy po pěti cyklech. Začínalo se s novým stříbrným senzorem, který byl mezi jednotlivými vzorky opláchnut destilovanou vodou a osušen, stejně jako patice a kádinka. Výsledné křivky jsou uvedeny v grafech 5.8 – 5.12. Postupná přeměna křivek je pak nejlépe vidět z grafu 5.13, kde jsou vyneseny třetí cykly od každého vzorku.

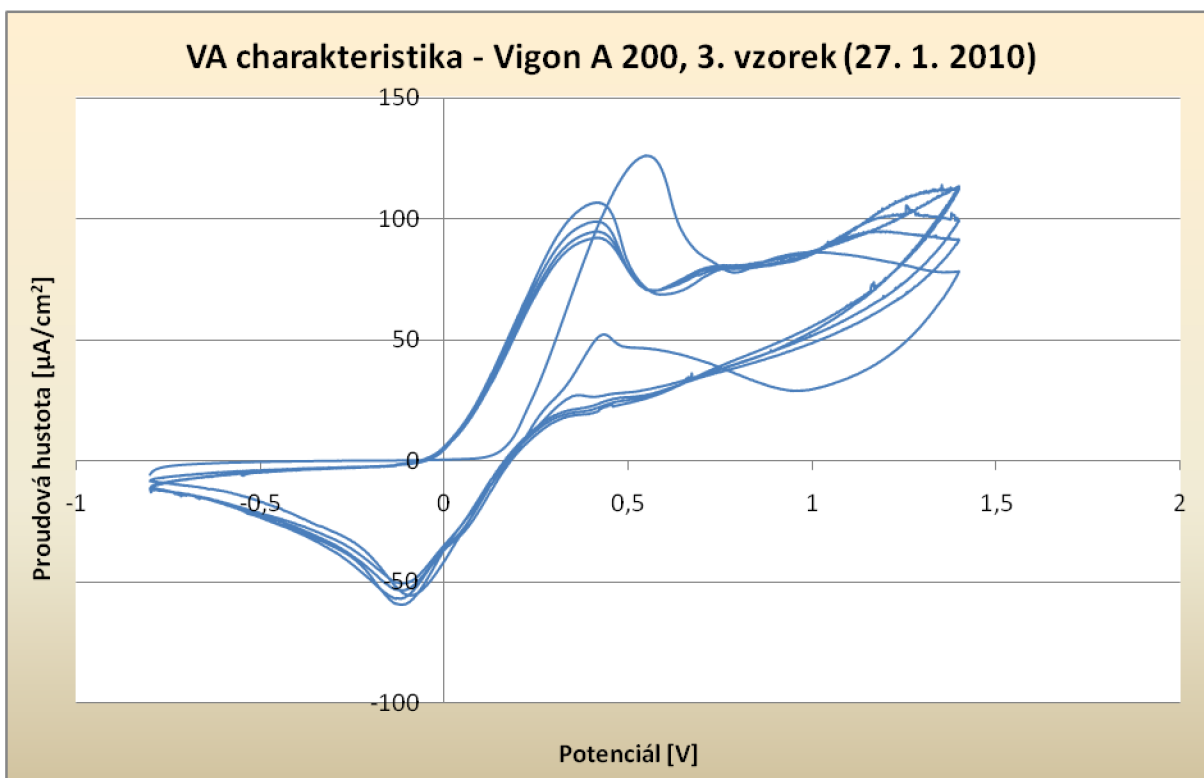
Je patrné, že se vzrůstajícím znečištěním roste postupně vodivost roztoku, a to téměř v celém rozsahu přiváděného napětí. Nejvíce pak v oblastech -0,2 V, +0,4 V a 0,8 V, kde se vyskytují nejvýraznější polarografické vlny. Hodnoty proudu při dopředném scanu a zpětném scanu se stále více oddalují a zvětšuje se tak “plocha“ křivky. Na základě tohoto by tak bylo možné předpokládat stupeň znečištění u neznámého vzorku a určit tak jeho účinnost. Také je možné, například u čtvrtého vzorku, pozorovat nepatrné překmity, způsobené zřejmě vnějším rušením nebo záchvěvy. Nebyly však k dispozici konkrétní informace o typu kontaminace, jednalo se nejspíše o více druhů tavidel či lepidel. Také rozdíly ve znečištění mezi za sebou následujícími vzorky nebudou konstantní. Nezpůsobuje to ani tak datum odběru, ale fakt, že se ve výrobě nevyměňuje celý obsah zásobníku mycí kapaliny. Klesne-li účinnost emulze pod stanovenou mez, postupně se doplňuje novou emulzí, která se naředí se zbývajícím znečištěnou. To může způsobit, že procentuální koncentrace nečistot bude u později odebraného vzorku nižší než u předešlého, pokud byl odběr proveden krátce po naředění. Z grafu 5.13 lze odhadovat, že v našem případě k této situaci nedošlo, přesto se ale v následující části pokusíme o analýzu emulze s přesně definovaným množstvím znečištění.



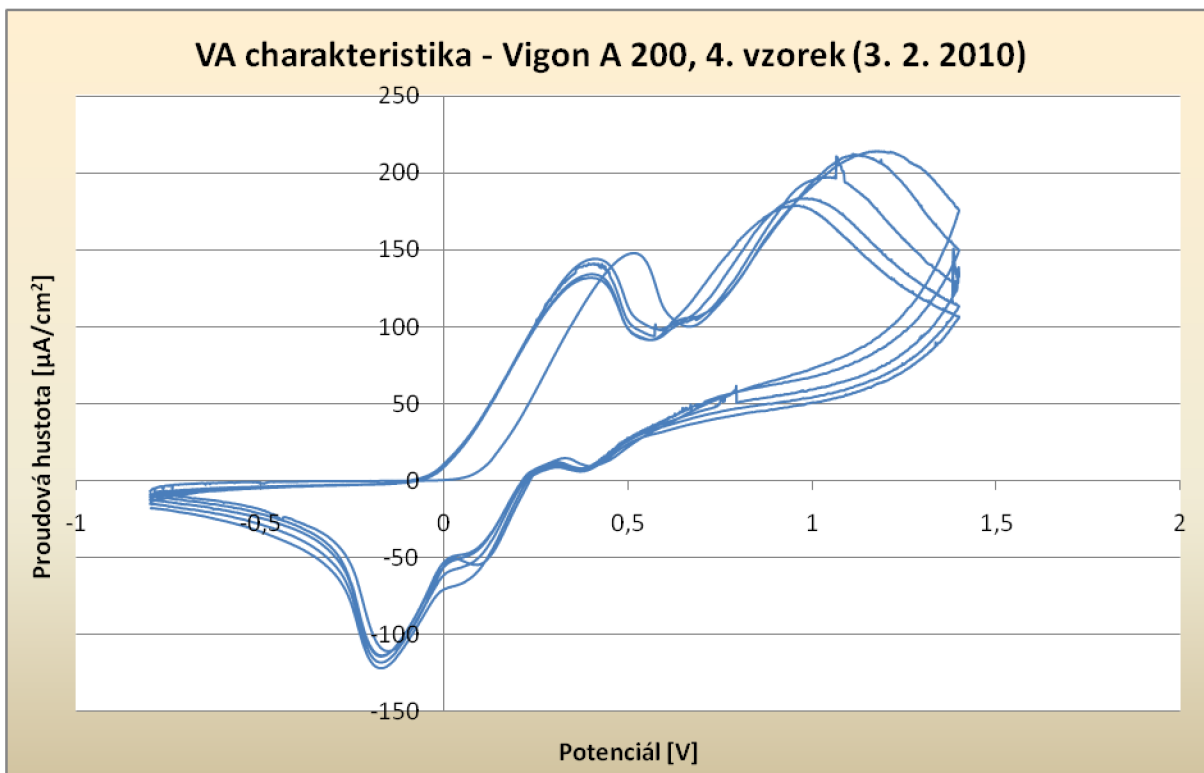
Graf 5.8: VA charakteristika - Vigon A 200, 1. vzorek (7. 1. 2010)



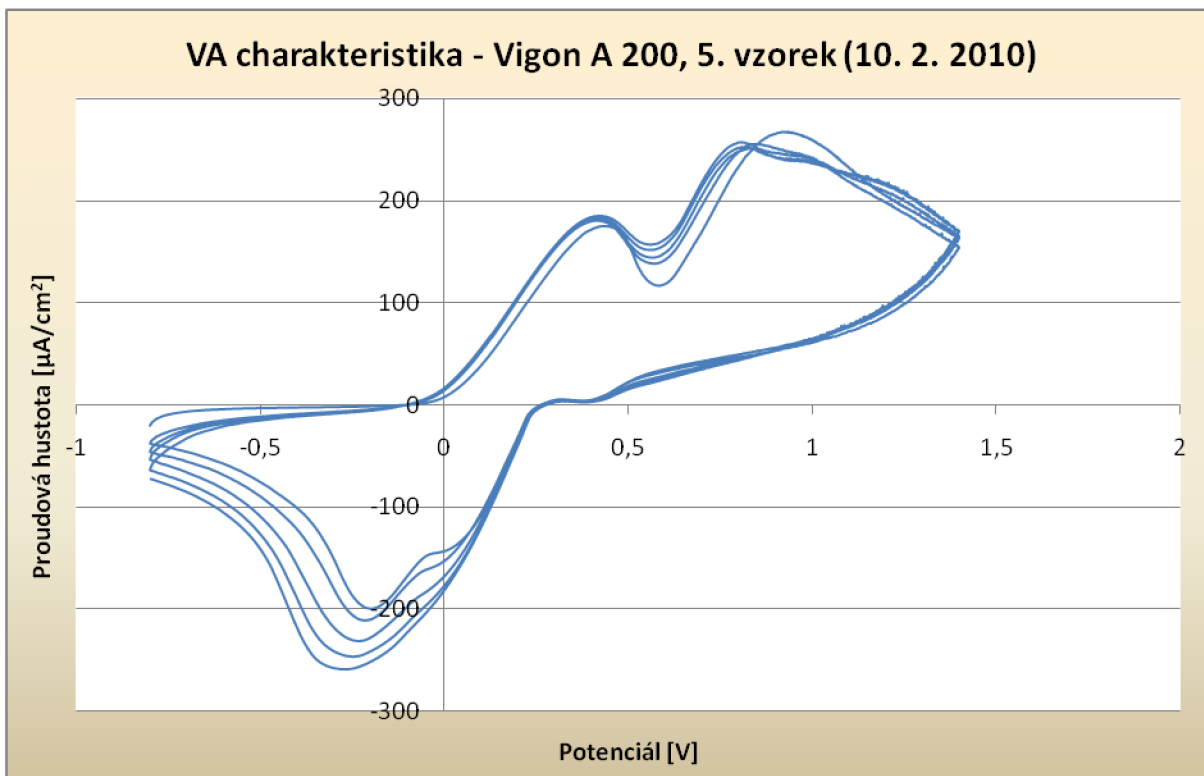
Graf 5.9: VA charakteristika - Vigon A 200, 2. vzorek (21. 1. 2010)



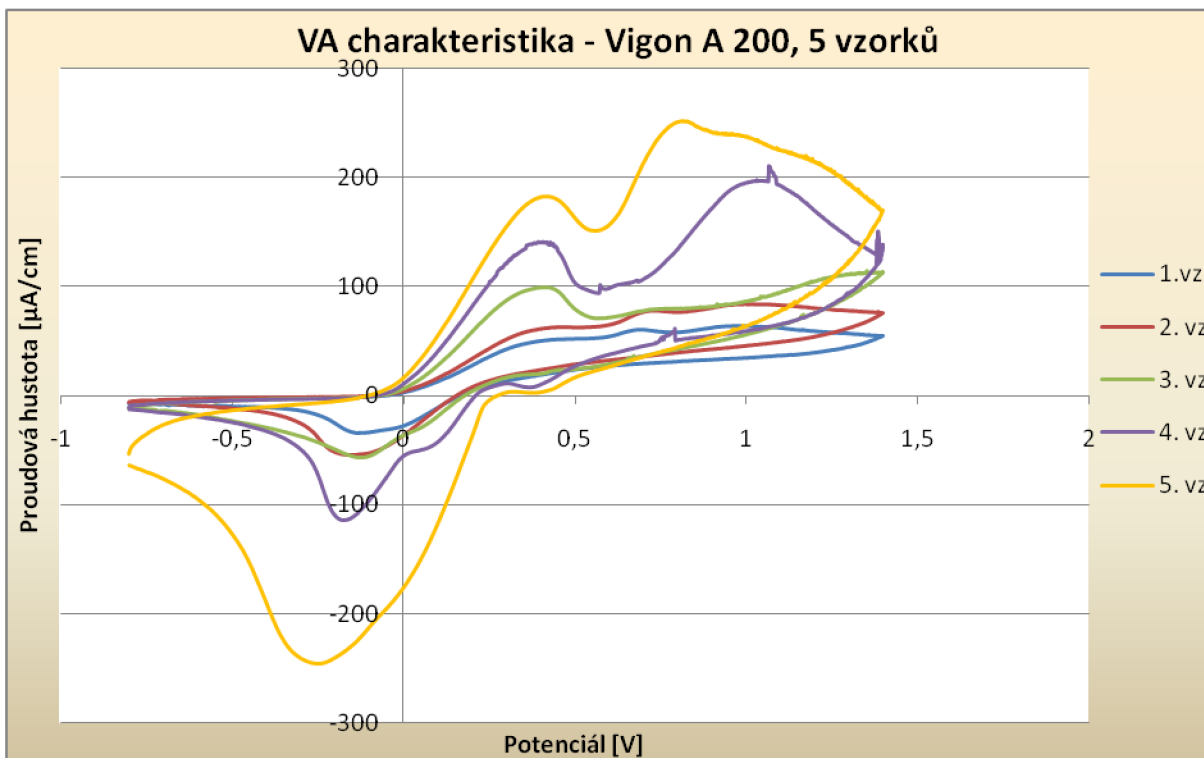
Graf 5.10: VA charakteristika - Vigon A 200, 3. vzorek (27. 1. 2010)



Graf 5.11: VA charakteristika - Vigon A 200, 4. vzorek (3. 2. 2010)



Graf 5.12: VA charakteristika - Vigon A 200, 5. vzorek (10. 2. 2010)



Graf 5.13: VA charakteristika - Vigon A 200, 5 vzorků

5.7 Umělé znečištění čistící emulze VIGON A 200

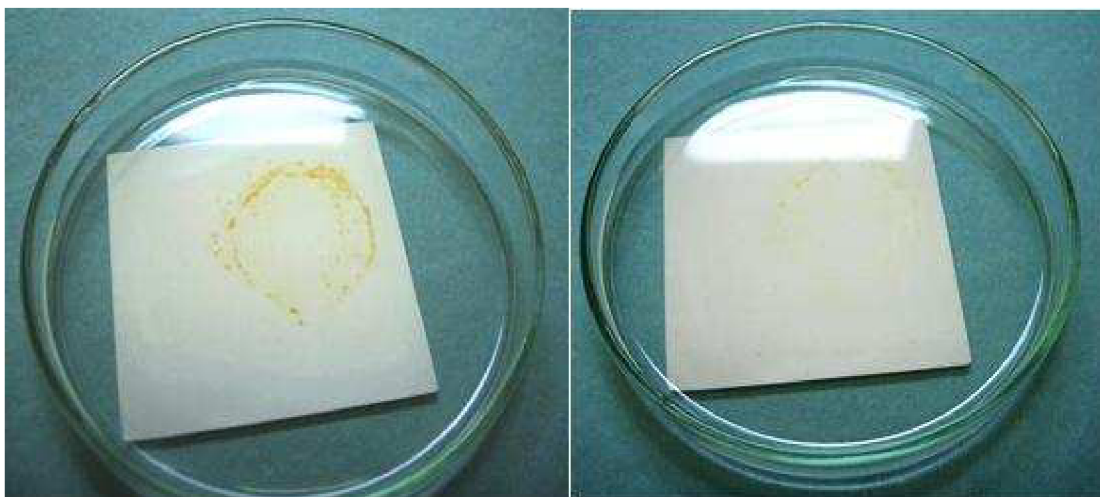
Při tomto měření byla čistící emulze Vigon A 200 kontaminována pouze tavidlovými zbytky od určitého tavidla, a to v kontrolovaném množství. Pokus byl prováděn pro tekutá tavidla KESTER 959T a ECOFREC 202. Nejdříve byl koncentrovaný Vigon A 200 namíchan s destilovanou vodou v poměru 1:3 a změřena jeho VA charakteristika. Na keramickou destičku o rozměrech 5 cm x 5 cm bylo pipetou nanášeno vždy 0,5 ml tekutého tavidla 959T. Destička pak byla umístěna na hot-plate ERS A HP100 a postupně zahřívána podle teplotního profilu určeného k pájení přetavením:

- přehřev: čas: 120 s rozsah teplot: 27-170 °C
- vyrovnání teplot: čas: 90 s rozsah teplot: 170 °C
- přetavení: čas: 50 s rozsah teplot: 170-220 °C
- celková doba: čas: 260 s

Po odpaření rozpouštědel bylo pak na destičce možno vidět tavidlové zbytky (viz obr. 5.5). Proces jsme opakovali, tentokrát ale pro dvě destičky zároveň. Po vychladnutí byla jedna destička ponořena do misky s 10 ml předem připravené čistící emulze. Téměř okamžitě začalo docházet k uvolňování tavidlových zbytků z keramického substrátu, k úplnému rozpuštění pak stačilo pouze jemné zamíchání. Dvě fotografie zachycující rozpouštění jsou na obrázku 5.6.



Obr. 5.5: Tavidlové zbytky tavidla 959T

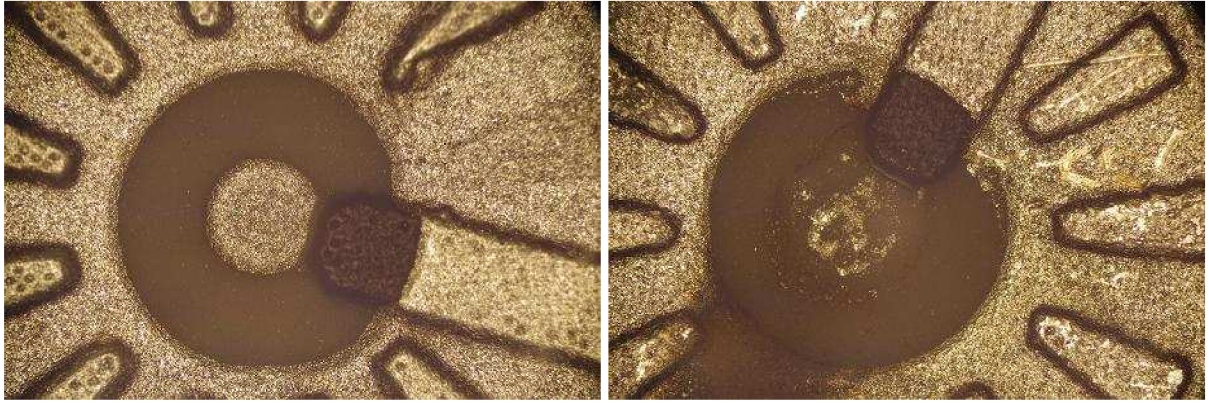


Obr. 5.6: Rozpouštění tavidlových zbytků tavidla 959T

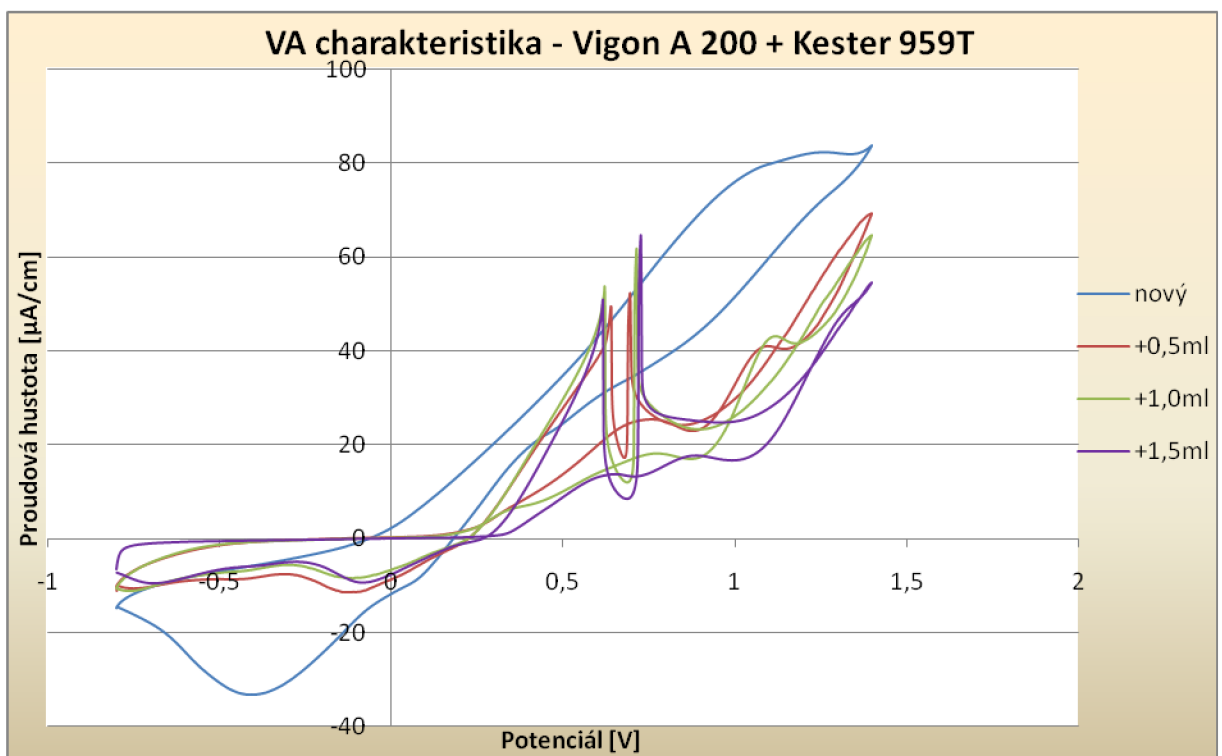
Úplné rozpouštění trvalo cca jednu minutu, poté byla destička pinzetou vyjmuta a zbylý roztok byl opatrně přelit do kádinky, ve které proběhlo měření. Parametry měřicího přístroje byly nastaveny stejně jako v předchozí kapitole, byl použit nový stříbrný senzor. Po úspěšném získání VA charakteristiky takto znečištěné emulze byla přelita zpět do misky, byla opláchnuta další destička a proběhlo měření. Takto se to opakovalo i pro poslední destičku. Roztok se postupně barvil do žluta a dokonce se projevil pokles čistící účinnosti, kdy k úplnému vyčištění poslední destičky nestačilo pouhé míchání a bylo potřeba zbytky jemně odškrabat. Výsledkem tedy byly tři křivky pro různě stupně kontaminace čistící emulze, které jsou uvedeny, společně s VA charakteristikou nepoužité emulze, v grafu 5.14 (vždy třetí cyklus).

Celý tento proces se opakoval i pro tavidlo ECOFREC 202, po kterém ovšem nezůstávaly tak výrazné tavidlové zbytky, jen světlý jemný povlak, který se v roztoku okamžitě rozpustil. Výsledky měření pro toto tavidlo jsou v grafu 5.15.

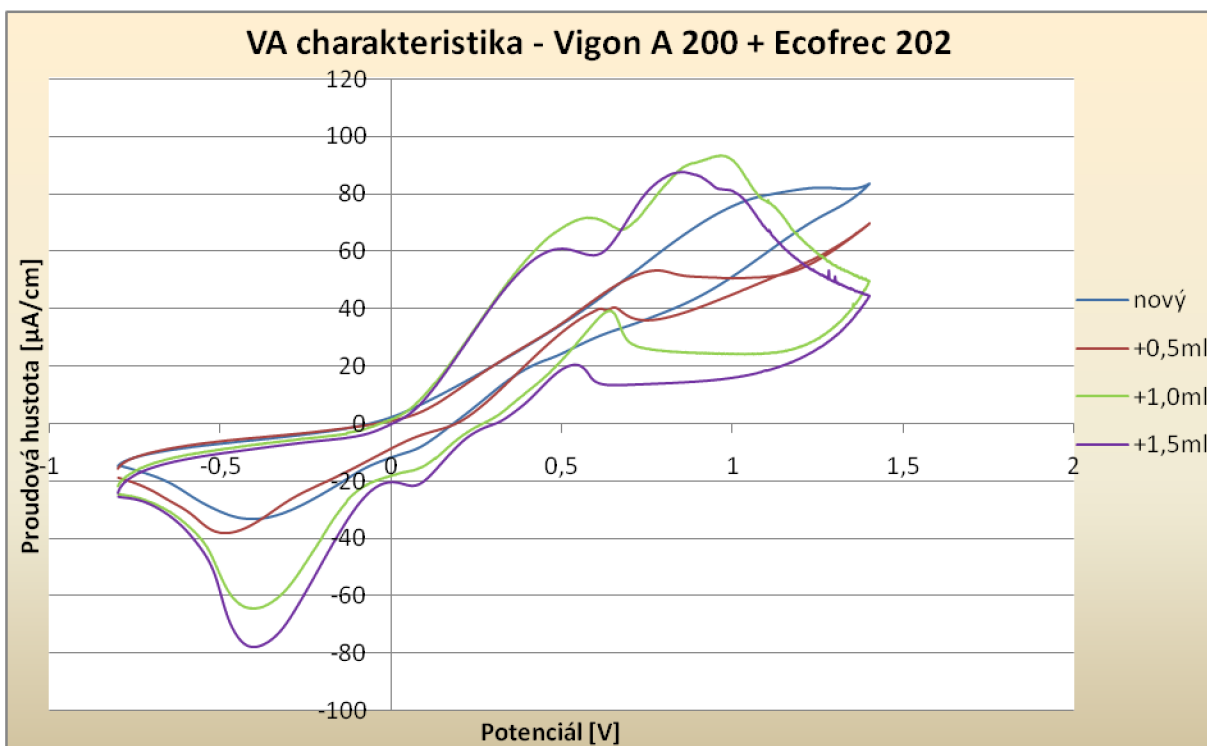
Komplikace nastaly s tavidlem 959T, kdy se při třetím posledním měření postupně začal tvar křivky silně odchylovat od předpokládaného průběhu a připomínal spíše stav, kdy je chyba v kontaktech mezi senzorem a paticí. Jak bylo následně zjištěno, tento problém byl způsoben úplným rozpadem pracovní elektrody (viz obr. 5.7). Jako příčinu lze tedy předpokládat chemickou reakci mezi tavidlem 959T a stříbrem. Pro ověření bylo provedeno několik měřících cyklů, bez ohledu na výsledné křivky, s novým stříbrným senzorem a opět šlo pozorovat postupné ubývání materiálu elektrody. Při měření s tavidlem ECOFREC 202 k tomuto nedocházelo a jak bylo rozebráno v kapitole 5.4, tak ani při vzorcích z výroby. Měření tak bylo zopakováno vždy s novým senzorem, ale pro pravidelné měření roztoků s tavidlovými zbytky tavidla KESTER 959T lze stříbrný senzor označit jako nevyhovující.



Obr. 5.7: Stříbrný senzor při zvětšení 6,3x, vlevo- nový, vpravo- po použití



Graf 5.14: VA charakteristika - Vigon A 200 + Kester 959T



Graf 5.15: VA charakteristika - Vigon A 200 + Ecofrec 202

Z toho, jak se tvar křivek postupně mění od nového vzorku po nejvíce znečištěný, je možné vidět rozdílné složení obou použitých tavidel. Při kontaminaci tavidlovými zbytky 959T hodnoty proudu v celé oblasti přiváděného napětí sice klesají, objevují se zde však dvě výrazné, po sobě následující, proudové špičky při napětí přibližně 0,7 V. Velikost a nepatrně také rozestupy těchto vrcholů závisí na stupni znečištění. U tavidla Ecofrec 202 jsou dvě polarografické vlny způsobující zvýšenou vodivost až do hodnoty asi +1 V, u zpětného scanu pak také v oblastech napětí +0,5 V a -0,4 V.

6 Závěr

V teoretické části této bakalářské práce byly ve stručnosti popsány metody, postupy a zařízení v dnešní době běžně používané v elektrotechnickém průmyslu. Dále pak bylo uvedeno základní rozdělení čistících médií. Experimentální část byla zaměřena na analýzu konkrétní čistící emulze a to mikroemulze VIGON A 200. Ukázalo se, že využití cyklické voltametrie nám dává dostatek údajů o znečištění emulze a je možné s touto metodou za tímto účelem dále pracovat.

Jak je patrné z výsledných závislostí, se vzrůstajícím znečištěním emulze se vždy i určitým způsobem mění její VA charakteristika. Na základě těchto změn by tak bylo možné předpokládat stupeň znečištění u neznámého vzorku a tím i určit jeho účinnost. Museli bychom však vysledovat, jak se bude závislost chovat pro mnoho kombinací čistících emulzí a typu znečištění a k tomu ještě brát v úvahu materiál elektrod. Problém totiž představuje velké množství chemických složek tvořící samotnou čistící emulzi. Dále je prohloubení problematiky způsobeno, jsou-li v ní rozpuštěné zbytky několika druhů tavidel či lepidel. V takovémto roztoku je pak velice obtížné metodou voltametrie a běžnými senzory určit konkrétní aktivní rozpouštěcí složky a sledovat jejich obsah. Možné řešení by mohly představovat iontově selektivních elektrody, které jsou díky specifickému elektroaktivnímu materiálu citlivé na příslušné ionty.

Na základě chemické analýzy mycího roztoku VIGON A 200, kde je identifikována většina látek ze složení emulze, je možné navrhnout servisní mycí kapalinu určenou k vývoji mycích zařízení. Vzhledem ke špatné dostupnosti některých z těchto látek se však nepodařilo v časovém termínu pro tuto práci látky obstarat a ověřit účinnost takto vytvořené servisní kapaliny.

Seznam literatury:

- [1] MAREK, P. *Analýza účinnosti čištění v povrchové montáži*, Diplomová práce, Brno, 2007, 58 s.
- [2] STARÝ, J. a KAHLE, P. *Plošné spoje a povrchová montáž*; Skripta FEKT VUT, Brno, 1999, 208 s.
- [3] SZENDIUCH, I. *Povrchová montáž*, Přednášková prezentace k předmětu BMTS, Brno, http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/07_povrchova_montaz.pdf
- [4] *Přístroje pro elektrochemii*, Technická průvodní dokumentace, Laboratorní přístroje K. P., Praha, 1983, 196 s.
- [5] SAMEC, Z. *Elektrochemie*; Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Praha, 1999, 99 s.
- [6] Technická příručka k Voltalab 50
http://www.radiometer-analytical.com/pdf/voltalab/voltalab_catalogue_en.pdf
- [7] Technické informace k VIGON A 200
http://www.zestron.com/fileadmin/zestron/products/Product_Assemblies_PCB/ti1-vigon-a200-e.pdf
- [8] Informace k mycím zařízením
<http://www.pbt.cz/>
- [9] Chromatografické metody
<http://biochemie.sweb.cz/x/metody/chromatografie.htm>