

УДК 543.07+543.552.054.1

МОДЕРНІЗОВАНА ВЕРСІЯ ПОТЕНЦІОСТАТА MTECH OVA-410 ДЛЯ ПОЛЯРОГРАФІЇ ЗІ ШВИДКОЮ РОЗГОРТКОЮ ПОТЕНЦІАЛУ

І. Пацай*, П. Ридчук, О. Тимошук

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: i_patsay@franko.lviv.ua*

Удосконалено електронну схему та сконструйовано робочий прототип потенціостата на основі мікроконтролера C8051F410 компанії Silicon Labs для вимірювання вольтамперограм та виконання аналізів полярографічним методом зі швидкою розгорткою потенціалу. Прилад дає змогу вимірювати залежність струму в електрохімічній чарунці від потенціалу робочого електрода в межах від -4 до $+4$ В стосовно електрода порівняння. Швидкість розгортки потенціалу ϵ в межах від $0,2$ до 20 В/с. Потенціостат призначений для вимірювань як із ртутними робочими електродами – стаціонарним чи крапаючим, так і з індиферентними (платиновим, графітовим, скловуглецевим та ін.). У випадку крапаючого ртутного електрода у приладі передбачено автоматичне детектування моменту відриву краплі. Вимірювання полярограми виконують у кінцевій фазі життя краплі, коли об'єм краплі і площа контакту її поверхні із розчином практично не змінюється, що забезпечує хорошу відтворюваність результатів паралельних дослідів.

Ключові слова: потенціостат, полярографія, мікроконтролер C8051F410, Mtech OVA-410M.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.228>

1. Вступ

Одним з найбільш ефективних вольтамперометричних методів аналізу є полярографія, що зумовлено унікальними властивостями ртутного крапаючого електрода (РКЕ). Серед різновидів полярографії особливо виділяють полярографію зі швидкою розгорткою потенціалів, яка отримала назву “осцилополярографія” через необхідність використання осцилографа як швидкодіючого реєстратора вольтамперної залежності, яку одержують за відносно короткий час – останню фазу життя ртутної краплі РКЕ, коли її об'єм практично не змінюється.

Значні досягнення у галузях електроніки та приладобудування привели до появи сучасних комп'ютеризованих полярографів, обладнаних швидкодіючими цифро-аналоговими (ЦАП), аналого-цифровими (АЦП) перетворювачами. Однак таке обладнання є малодоступним для вітчизняних лабораторій, оскільки в Україні його не виробляють, а вартість відповідних приладів іноземного виробництва є надто високою. Електронні компоненти, з яких виготовляють наукоємне вимірювальне обладнання, є доступними і за вартістю становлять переважно не більше 5 % від кінцевої ціни серійного приладу, що спонукає до розробки приладів власними силами. За наявності відповідних знань і навичок з електроніки, інженерії та програмування

програмування хіміки-дослідники можуть самостійно розробляти дослідницьке обладнання, виготовляти робочі прототипи, апробувати їх та успішно використовувати у науковій роботі [1–7].

У 2014 р. ми розробили потенціостат MTech OVA-410 для полярографії зі швидкою розгорткою потенціалу, який майже три роки успішно використовуємо у наукових дослідженнях на кафедрі аналітичної хімії [7]. Наша мета – розробити нову вдосконалену версію цього потенціостата із ширшим діапазоном потенціалів робочого електрода (до ± 4 В) та швидкістю розгортки (до 20 В/с), придатного для полярографії органічних та водно-органічних розчинів.

2. Матеріали, комплектуючі та схемотехніка розробки

Основою розробленого потенціостата MTech OVA-410M є мікроконтролер C8051F410 [8, 9], який, крім цифрових компонентів, містить потужну аналогову периферію: дванадцятирозрядний АЦП з мультиплексором на вході, два дванадцятирозрядні ЦАП струмового типу, компаратори, джерело опорної напруги на 2,2 В (рис. 1). Тактування мікроконтролера реалізовано на основі внутрішнього тактового генератора на 24,5 МГц.

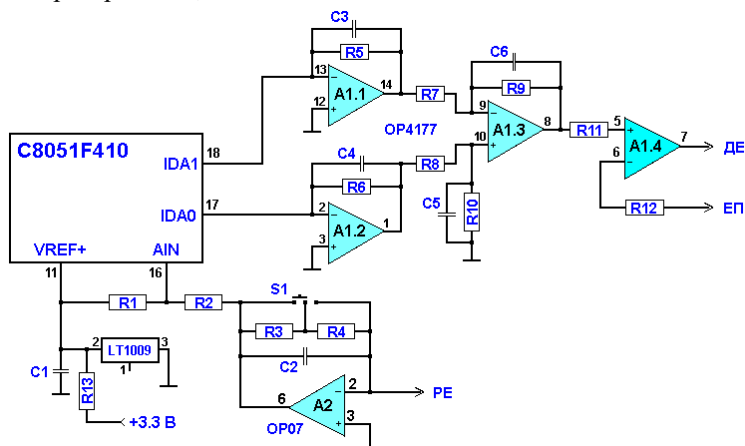


Рис. 1. Спрощена електрична схема потенціостата MTech OVA-410M:
PE, ДЕ, ЕП – робочий, допоміжний та електрод порівняння, відповідно
Fig. 1. Simplified circuit diagram of potentiostat MTech OVA-410M:
PE, DE, EP – work, counter and reference electrodes respectively

Для розгортки потенціалу робочого електрода стосовно електрода порівняння задіяно два канали ЦАП мікроконтролера (IDA0 та IDA1) та прецизійний операційний підсилювач OP4177 (A1). Оскільки ЦАП є струмового типу, то виникла необхідність у перетворювачах “струм–напруга”, роль яких у схемі виконують операційні підсилювачі A1.1 та A1.2 з відповідними резисторами R5 та R6. Опір резисторів підібрано так, щоб забезпечити діапазон напруг на виході цих підсилювачів від 0 до 4 В. Диференційний підсилювач A1.3 забезпечує на виході повний діапазон розгортки (± 4 В).

Вимірювання струму відбувається після перетворювача “струм–напруга” на операційному підсилювачі A2. Діапазон вимірюваних струмів залежить від опору резистора між виходом та інвертованим входом цього операційного підсилювача.

Для забезпечення трьох діапазонів струмів задіяно два резистори (R_3 та R_4) і трипозиційний перемикач S_1 . У крайніх положеннях перемикача діапазон струмів відповідає опорю одного з цих резисторів, а в середньому – їхньому сумарному опорю. Номінали резисторів підібрано так, щоб забезпечити такі діапазони струмів: ± 17 , ± 25 і ± 50 мкА. Сигнал з операційного підсилювача A_2 надходить у вхідний канал АЦП мікроконтролера (AIN) через розділювач на резисторах R_1 і R_2 щодо джерела опорної напруги на LT1009. Це дає змогу вимірювати двополярні значення струму за допомогою однополярного АЦП.

Зв'язок потенціостата з персональним комп'ютером реалізовано через USB-порт за допомогою конвертера інтерфейсів RS232-USB на основі мікросхеми PL2303HX [10], підключеної за стандартною схемою, аналогічно, як це зроблено у попередній моделі приладу [7]. Також USB-порт забезпечує потенціостат необхідним живленням – 3,3 В для мікроконтролера та ± 9 В для операційних підсилювачів. Двополярне живлення одержано з однополярного (5 В) за допомогою мікросхеми MAX232 [7, 11].

Електронні компоненти, використані у схемі потенціостата, є в мініатюрних SMD корпусах для поверхневого монтажу. Вибір таких компонентів та відсутність окремого джерела живлення дав змогу суттєво мінімізувати розміри друкованої плати та розташувати її у пластиковому корпусі компактного розміру – 8х6х4 см.

3. Програмне забезпечення

Програмне забезпечення для мікроконтролера розроблено мовою СІ у середовищі SILABS IDE [9]. Одержавши від керуючої програми комп'ютера (ПК) команду для вимірювання полярограми, яка містить усі необхідні параметри (межі напруги, швидкість розгортки і т.д.), мікроконтролер виконує такі дії:

- 1) задає потенціал робочого електрода $E_{\text{поч}}$;
- 2) неперервно вимірює струм і фіксує момент відриву ртутної краплі (за різким зменшенням струму);
- 3) вмикає таймер затримки та очікує заданий час t_1 , щоб крапля виросла;
- 4) виконує ступінчасту розгортку потенціалу до $E_{\text{кін}}$ з кроком $\Delta E = 1-10$ мВ (залежно від швидкості розгортки) та вимірює струм у другій фазі сходінки після затримки t_2 (для зменшення ємнісної складової струму) та надсилає значення струму у ПК;
- 5) якщо команда ПК містила відповідну вказівку, то аналогічно виконується розгортка потенціалу в протилежному напрямі – від $E_{\text{кін}}$ до $E_{\text{поч}}$.

Графічне відображення зазначеної послідовності дій мікроконтролера наведено на рис. 2.

Комп'ютерне програмне забезпечення (ПЗ), яке керує роботою потенціостата, виконує первинне математичне оброблення результатів вимірювань та візуалізує полярограми, розроблено мовою Visual Basic 5. ПЗ дає змогу виконувати як одиничні вимірювання, так і до шести послідовних вимірювань вольтамперограм з різними параметрами (рис. 3).

Після завершення вимірювання програма математично обробляє одержані від мікроконтролера дані, за потреби виконує згладження залежностей фільтром Савицького-Голея [12] та виводить графічне зображення полярограм.

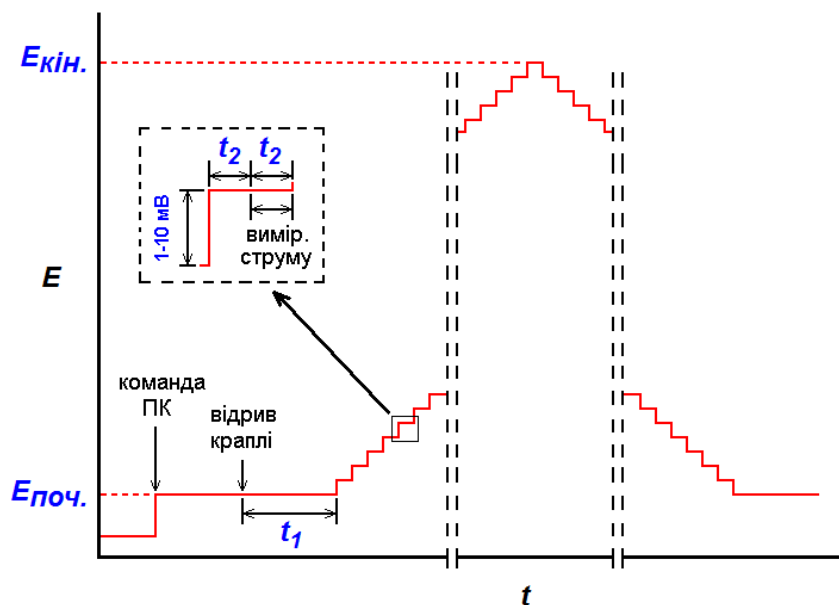


Рис. 2. Розгортка потенціалу під час вимірювання вольтамперограми
 Fig. 2. Potential sweep during voltammetry measurement

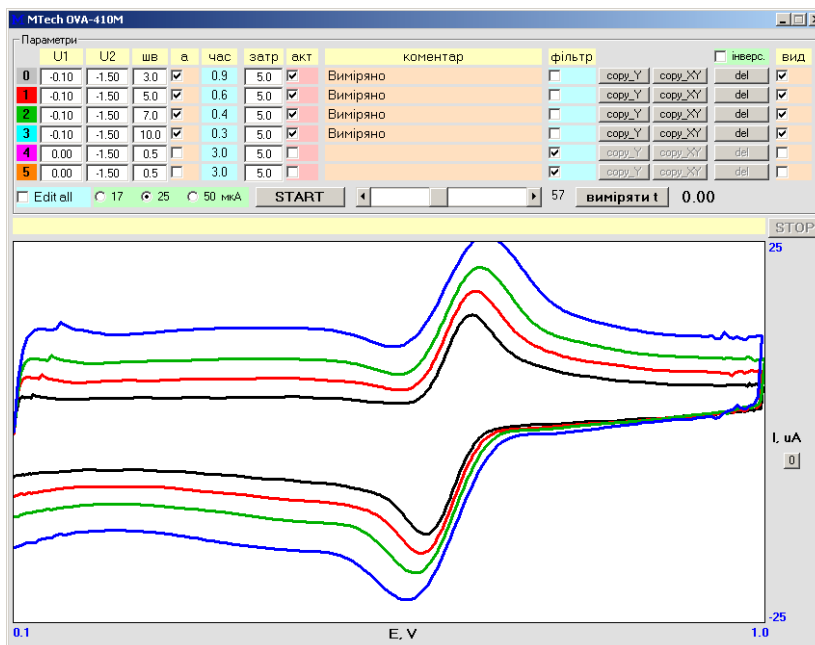


Рис. 3. Інтерфейс комп'ютерного програмного забезпечення полярографа з прикладами виміряних полярограм
 Fig. 3. Interface of the computer software of the polarograph with examples of measured polarograms

4. Висновки

Розширений діапазон потенціалів робочого електрода у новій версії потенціостата MТech OVA-410M (до 4 В) дасть змогу виконувати дослідження в органічних та водно-органічних середовищах. Суттєво більший діапазон швидкостей розгортки (до 20 В/с) перетворює цей прилад в ефективний інструмент дослідження електрохімічних процесів.

1. *Patsay I., Huta O., Sovyn O.* Device based on ADS7816 chip for logging of analytical signal // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2008. Iss. 49. P. 192–195 (in Ukrainian).
2. *Patsay I., Yatskiv O.* Alternating current activation of analytical reactions // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2011. Iss. 52. P. 192–196 (in Ukrainian).
3. *Patsay I., Lozyns'ka L.* Software upgrade of spectrophotometer ULAB-108UV // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2013. Iss. 54. P. 209–214 (in Ukrainian).
4. *Patsay I., Dubovych L.* Electronic recorder based on AD7714 chip for registration of chromatograms // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Iss. 55. P. 260–265 (in Ukrainian).
5. *Patsay I., Fedyna A., Bybliv B.* Device for stripping voltammetry with stationary disk graphite electrode // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Iss. 56. P. 179–185 (in Ukrainian).
6. *Patsay I., Vorobec' D.* Fluorescent analyzer based on ultraviolet LEDs // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Iss. 57 (1). P. 196–202 (in Ukrainian).
7. *Patsay I., Rydchuk P., Tymoshuk O.* Potentiostat for polarography with high sweep rate // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58 (1). P. 219–224 (in Ukrainian).
8. *Nikolaychuk O.* New families of microcontrollers C8051F41x from company SiLabs with reduced supply voltage // *Shemotehnika.* 2006. Iss. 6. P. 6–9 (in Russian).
9. *Gladshstein M. A.* Mixed signal Microcontrollers C8051Fxxx of Silicon Laboratories Company. Moscow: Dodeka-XXI, 2008. 336 p. (in Russian).
10. <http://www.alldatasheet.com/view.jsp?Searchword=PL2303HX>
11. <http://www.alldatasheet.com/view.jsp?Searchword=MAX232>
12. *Savitzky A., Golay M.* Smoothing and differentiation of data by simplified least squared procedures // *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36. No. 8. P. 1627–1639.

THE IMPROVED VERSION OF POTENTIOSTAT MTECH OVA-410 FOR POLAROGRAPHY WITH HIGH SWEEP RATE

I. Patsay*, P. Rydchuk, O. Tymoshuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: i_patsay@franko.lviv.ua*

The improved version of potentiostat Mtech OVA-410M based on microcontroller C8051F410 for measuring voltammograms with mercury drop electrode under high sweep rate up to 20 V/s has been designed. The microcontroller C8051F410 from Silicon Laboratories Company contains a powerful 8051 core and high-quality ADC and DAC modules with a resolution of 12 bits. The potentiostat controls the potential between the working electrode and the reference electrode in range ± 4 V. The potentiostat has three ranges of measured current with manual selecting: ± 17 , ± 25 and ± 50 μ A. The previous version of potentiostat Mtech OVA-410, developed in 2015, had a lower sweep rate (only up to 2.5 V/s) and narrow range of the potential between the working electrode and the reference electrode (from 0 to -2 V).

The device is equipped with RS232-USB converter based on PL2303 chip for power supply and communication with the computer through USB port. Power supply ± 9 V for operation amplifiers is based on converter chip MAX232. This chip provides up to 50 mA output current under $+9$ V and up to 10 mA output current under -9 V. Computer program on Visual Basic 5.0 language for operating with potentiostat, visualization of measured voltamperograms, calculation of results of the analysis has been developed. The software allows user to consistently measure up to six polarograms with different sweep speed and potential range parameters. As part of the potentiostat Mtech OVA-410M, there is a module for automatic detection of the detachment of mercury drop to synchronize the start of measurement of the polarogram in the final phase of the drop's life. For reduction of influence of electromagnetic noise and improvement signal/noise ratio the program makes digital processing of measured polarograms by Savitzky-Golay filter.

Keywords: potentiostat, polarography, C8051F410 chip, Mtech OVA-410M.

Стаття надійшла до редколегії 23.10.2018
Прийнята до друку 23.01.2019