

УДК 543.07+543.552.054.1

## МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНИЙ ПРИЛАД ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

**І. Пацай\*, О. Бабій, О. Тимошук, П. Ридчук**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: ihor.patsay@lnu.edu.ua*

Розроблено схему та виготовлено робочий прототип універсального електрохімічного аналізатора з функціями потенціостата, гальваностата та потенціометра з діапазоном потенціалів робочого електрода  $\pm 2$  В та трьома діапазонами струму від  $\pm 0,5$  до  $\pm 10$  мА. Основою розробленого приладу є мікроконтролер C8051F410 з розвинутою аналоговою периферією: 12-розрядним аналого-цифровим перетворювачем з мультиплексором на вході, двома 12-розрядними цифро-аналоговими перетворювачами струмового типу, компараторами та джерелом опорної напруги на 2,2 В. Розроблено програмне забезпечення мікроконтролера мовою С та прикладне програмне забезпечення персонального комп'ютера мовою Visual Basic, призначене для дистанційного керування приладом, візуалізації результатів вимірювань та їх математичного опрацювання. Пристрій успішно апробовано на модельних системах у всіх режимах його роботи. Апробацію приладу на реальних системах виконано за методами вольтамперометрії, кулонометричного і потенціометричного титрування. Підтверджено його придатність для виконання досліджень та аналізів зазначеними методами.

*Ключові слова:* потенціостат, гальваностат, мікроконтролер C8051F410, вольтамперометрія, потенціометрія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.198>

### 1. Вступ

Електрохімічні методи посідають головне місце серед фізико-хімічних методів аналізу, що зумовлено відносною простотою апаратного забезпечення, задовільними метрологічними характеристиками та значною кількістю розроблених сьогодні методик аналізу як неорганічних, так й органічних аналітів у різноманітних об'єктах. У наш час відомо чимало електрохімічних методів аналізу, серед яких найбільш поширеними є різновиди вольтамперометрії (класична, циклічна, інверсійна, імпульсні методи, квадратнохвильова та ін.), кулонометрія (потенціостатична та амперостатична), електрохімічні різновиди титриметрії (потенціометричне титрування, амперометричне титрування тощо), кондуктометрія (низько- та високочастотна). Для різних електрохімічних методів аналізу потрібне своє специфічне обладнання – потенціостати, гальваностати, потенціометри-іономіри. Таке обладнання має доволі просту конструкцію й потенційно низьку собівартість виготовлення.

Однак через практично повну відсутність наукоємного приладобудування в Україні та високі (за нашими мірками) ціни на іноземні прилади рівень апаратурного забезпечення для електрохімічних методів вітчизняних наукових установ та навчальних закладів є вкрай низьким. Тому хорошою альтернативою для покращення такого становища є власноручне виготовлення зазначеного обладнання [1–8].

Мета нашої праці – розробити простий та бюджетний універсальний прилад для електрохімічних методів аналізу, який би поєднував одночасно три функціонально різні пристрої (потенціостат, гальваностат та потенціометр), виготовити робочий прототип та розробити необхідне програмне забезпечення для мікроконтролера пристрою і персонального комп'ютера, виконати апробацію приладу на модельних та реальних системах.

## 2. Матеріали, комплектуючі та схематехніка розробки

В основі розробленого приладу MTech PG-410 є мікроконтролер C8051F410 [9, 10], який, крім цифрових компонентів, містить потужну аналогову периферію: 12-розрядний аналого-цифровий перетворювач (АЦП) з мультиплексором на вході, два 12-розрядні цифро-аналогові перетворювачі (ЦАП) струмового типу, компаратори, джерело опорної напруги (ДОН) на 2,2 В (рис. 1). Тактування мікроконтролера реалізовано на основі внутрішнього тактового генератора на 24,5 МГц.

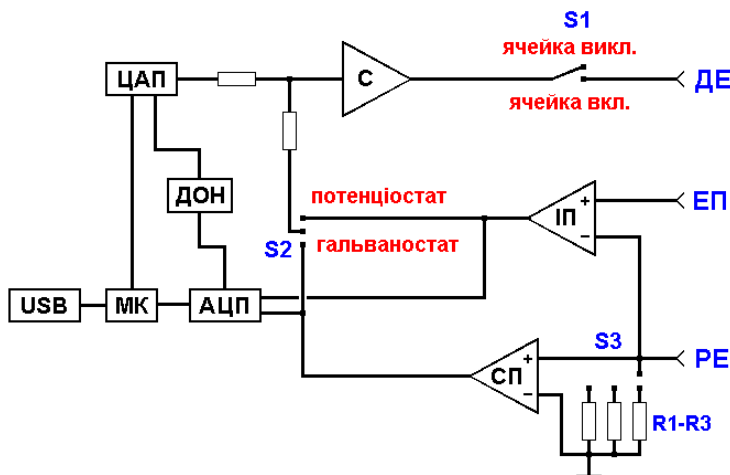


Рис. 1. Спрощена структурна схема потенціостата MTech PG-410:  
РЕ, ДЕ, ЕП – робочий, допоміжний та електрод порівняння, відповідно  
Fig. 1. Simplified circuit diagram of potentiostat MTech PG-410:  
PE, DE, EP – work, counter and reference electrodes respectively

Перемикачі S1 та S2 визначають режим роботи приладу. Перемикач S1 відповідає за комутацію (підключення/відключення) струму у комірку через допоміжний електрод. Коли S1 увімкнено, то (залежно від положення S2) прилад працює як потенціостат – підтримує певну напругу між робочим електродом та електродом порівняння, чи гальваностат – підтримує певний струм. Коли ж S1 вимкнено, то пристрій перебуває в стані потенціометра (незалежно від положення перемикача S2) – тобто є пасивним спостерігачем за напругою – різницею потенціалів між РЕ та ЕП.

Напругу вимірюють за допомогою інструментального підсилювача (ІП) та першого каналу АЦП. Струм вимірюють у колі робочого електрода шляхом вимірювання спаду напруги на прецизійному резисторі R1–R3. Вибір потрібного резистора (і, відповідно, діапазону струму) виконує трипозиційний перемикач S3.

Зв'язок потенціостата з персональним комп'ютером реалізовано через USB-порт за допомогою конвертера інтерфейсів RS232-USB на основі мікросхеми PL2303HX, підключеної за стандартною схемою, аналогічно як це зроблено у попередніх наших приладах [7, 8].

Електронні компоненти, які використано у схемі потенціостата, є в мініатюрних SMD корпусах для поверхневого монтажу. Вибір таких компонентів дав змогу суттєво мінімізувати розміри друкованої плати та розташувати її у компактному корпусі – 15x9x3,5 см (рис. 2).



Рис. 2. Фото приладу MTech PG-410

Fig. 2. Photo of MTech PG-410

### 3. Програмне забезпечення

Програмне забезпечення для мікроконтролера розроблено мовою СІ у середовищі SILABS IDE [9, 10] з інтегрованим компілятором Keil Software Development [11]. Одержавши від керуючої програми комп'ютера (ПК) команду для вимірювання потрібної залежності, яка містить усі необхідні параметри (межі напруги, швидкість розгортки і т.д.), мікроконтролер виконує потрібні вимірювання та відправляє керуючій програмі масив точок-тріад (напруга, струм, час). Наступне математичне опрацювання цього масиву та графічну візуалізацію експериментальної залежності виконує керуюча програма ПК.

Програмне забезпечення для ПК розроблено мовою Visual Basic 5 та скомпільовано у виконавчий exe-файл. Після запуску програми вона ініціалізує зв'язок з приладом та відображає головне вікно з потрібними елементами для вибору методу аналізу та необхідних параметрів (рис. 3).

Програмне забезпечення (як і сам прилад) є універсальним і дає можливість користувачу реалізувати чимало електрохімічних методів аналізу (табл. 1).

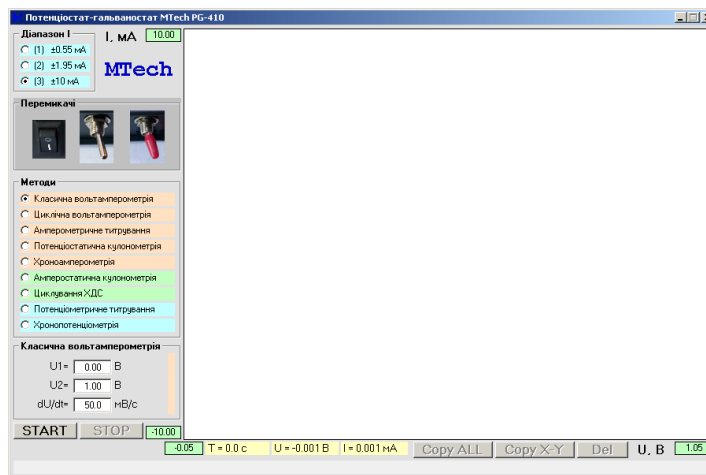


Рис. 3. Головне вікно програми ПК для приладу MTEch PG-410

Fig. 3. The main window of MTEch PG-410 software

Методи аналізу та режими роботи приладу

Таблиця 1

Table 1

Methods of analysis and operation modes of the device

Метод	Режим роботи пристрою
класична вольтамперометрія циклічна вольтамперометрія амперометричне титрування потенціостатична кулонометрія хроноамперометрія	потенціостат
амперостатична кулонометрія циклування ХДС	гальваностат
потенціометричне титрування (три різновиди)	гальваностат (з поляриз. струмом) потенціометр (без струму)
хронопотенціометрія	потенціометр

Після вибору методу та зазначення відповідних параметрів оператор запускає вимірювання кнопкою START, після чого програма виводить нагадування-підказку про те, якими повинні бути положення перемикачів для вибраного методу і параметрів. Під час вимірювань програма показує поточні значення тривалості, напруги та струму, виводить на графічному полі вимірювану залежність та записує результати вимірювань в оперативну пам'ять ПК і на жорсткий диск як dat-файл у папку програми, який згодом можна імпортувати в інші програми для додаткового математичного опрацювання.

#### 4. Результати випробувань на модельних системах

Для потенціометричних випробувань приладу MTEch PG-410 ми виготовили високостабільне джерело опорних напруг у межах  $\pm 2,5$  В на базі мікросхеми LT1009 [13]. На вхід MTEch PG-410 подавали фіксовану напругу з джерела та вимірювали хронопотенціограму впродовж 100 с з періодом 0,5 с, тобто одержували 200 паралельних результатів вимірювань напруги. Тоді виконували статобробку одержаних

даних – розраховували середнє значення, стандартне відхилення ( $s$ ) та відносне стандартне відхилення ( $s_r$ ). Результати потенціометричних випробувань показали, що відносне стандартне відхилення за вимірювання напруги в межах від  $\pm 0,2$  до  $\pm 1,2$  В не перевищує 0,02 % (табл. 2). Порівнянням дійсних значень напруги ( $U_d$ ), знайдених за допомогою прецизійного мультиметра Rigol DM3068, зі середніми значеннями, виміряними на MTech PG-410, визначено, що абсолютна похибка не перевищує 0,5 мВ.

Таблиця 2

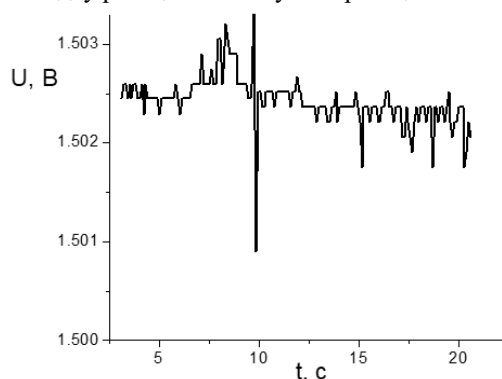
Результати потенціометричних випробувань

Table 2

Results of potentiometric tests

$U_d, \text{В}$	$\bar{U}, \text{В}$	$s$	$s_r, \%$
1,1739	1,1742	0,000102	0,0087
-1,1739	-1,1737	0,000105	0,0089
0,5264	0,5267	0,000062	0,012
-0,5264	-0,5260	0,000067	0,013
0,2175	0,2177	0,000037	0,017
-0,2175	-0,2170	0,000041	0,019

Перевірку роботи приладу у потенціостатичному режимі виконували, вимірюючи спад напруги на прецизійному резисторі марки МРХ, який поляризували за допомогою MTech PG-410. Порівнюючи дійсні значення напруги на резисторі, знайдені за допомогою прецизійного мультиметра Rigol DM3068, зі середніми виміряними на MTech PG-410, визначено, що різниця між реальною напругою стабілізації та заданою у керуючій програмі не перевищує 3–4 мВ. Для оцінки динамічних характеристик потенціостатичного режиму роботи MTech PG-410 ми вимірювали хронопотенціограми за різкого зменшення чи збільшення (вдвічі) поляризаційного опору. Для цього клеми MTech PG-410 підключили до двох послідовно з'єднаних прецизійних резисторів із вимикачем, яким можна закорочувати один із них. Під час заданої напруги 1,50 В поляризації в момент закорочування одного з резисторів простежувався короткочасний “провал” напруги на 1–2 мВ (рис. 4), який досить швидко ( $< 0,01$  с) “усувався”, що свідчило про задовільну стабільність роботи приладу в режимі потенціостата та його швидку реакцію на зміну поляризаційного опору.

Рис. 4. Хронопотенціограма за потенціостатичного режиму роботи приладу при  $U = 1,5$  В.

Резистор закорочували на 10-й секунді

Fig. 4. Chronopotentiogram at  $U = 1,5$  V (potentiostatic mode). The resistor was shorted at  $t = 10$  s

Перевірку роботи приладу MTech PG-410 у гальваностатичному режимі виконували за методикою, подібно як для потенціостатичного режиму, але предметом вимірювань була сила струму. Результати випробувань показали, що відносне стандартне відхилення за вимірювання струму в межах від  $\pm 1$  до  $\pm 10$  мА не перевищує 0,04 %. Порівнянням дійсних значень сили струму ( $I_d$ ), знайдених за допомогою прецизійного мультиметра Rigol DM3068, зі середніми, вимірними на MTech PG-410, визначено, що абсолютна похибка не перевищує 0,015 мА, а різниця між реальним струмом стабілізації та заданим у керуючій програмі ( $I_3$ ) не перевищує 0,03 мА, що відповідає наведеній похибці 0,3 %.

Випробування приладу у потенціодинамічному режимі роботи перевіряли за допомогою класичного еквівалента з трьома резисторами, що імітують компоненти триелектродної електрохімічної комірки:

$R_r$  – внутрішній опір електрода порівняння (типові значення для реальних електродів  $\epsilon$  в межах 1–20 кОм);

$R_c$  – опір розчину (типові значення для реальних комірок з 0,1–0,5 М фоновим електролітом та допоміжним електродом площею 0,05–1 см<sup>2</sup> становлять 10–500 Ом);

$R_w$  – поляризаційний опір робочого електрода (значення для реальних систем залежать від природи матеріалу електрода та його площі і можуть бути від 100 Ом до одиниць МОм). Ураховуючи діапазони струму у приладі MTech PG-410, значення може бути в межах орієнтовно від 100 Ом до 10 кОм.

Випробування приладу у потенціодинамічному режимі роботи виконували шляхом вимірювання вольтамперограм на еквіваленті комірки з різними комбінаціями опорів та швидкості розгортки потенціалу в межах від 10 до 4 000 мВ/с. Вольтамперограма ідеального резистора – це пряма, що проходить через початок координат й описується рівнянням згідно з законом Ома. Отже, кутовий коефіцієнт цієї прямої повинен дорівнювати  $1/R_w$ . Контроль реальної швидкості розгортки потенціалу та її відповідності значенню, заданому у програмі, виконували шляхом порівняння тривалості вимірювання із її розрахованим значенням. Експерименти із різними значеннями поляризаційного опору за різної швидкості розгортки потенціалу підтвердили коректність роботи приладу у потенціодинамічному режимі (табл. 3).

Таблиця 3

Результати потенціодинамічних випробувань.

$$R_w = R_c = 100,07 \text{ Ом}; R_r = 1 \text{ кОм}; U_{\text{поч}} = -1 \text{ В}; U_{\text{кін}} = 1 \text{ В}$$

Table 3

Results of potentiodynamic tests.

$$R_w = R_c = 100,07 \text{ Ohm}; R_r = 1 \text{ kOhm}; U_{\text{init}} = -1 \text{ V}; U_{\text{fin}} = 1 \text{ V}$$

v, мВ/с	Тривалість розгортки, с		Рівняння ВА (I, мА; U, В) (s – стандартне відхилення)
	розрахована	виміряна	
10	200	200,05	$I = -0,00577 + 9,96741 \cdot U$ $s = 0,00276;$
50	40	40,03	$I = -0,00357 + 9,98772 \cdot U$ $s = 0,00309;$
200	10	10,01	$I = -0,00076 + 9,98954 \cdot U$ $s = 0,00232;$
1 000	2	2,00	$I = -0,00751 + 9,99060 \cdot U$ $s = 0,00235;$
4 000	0,5	0,501	$I = -0,04403 + 9,99286 \cdot U$ $s = 0,00497;$

Як бачимо з результатів випробувань (табл. 3), параметр  $a$  прямої, що описує вольтамперограму, відрізняється від його ідеального значення (0) усього на декілька мкА, лише за максимальної швидкості розгортки (4 000 мВ/с) відхилення становило 44 мкА. Параметр  $b$ , який для 100,07 Ом резистора  $R_w$  повинен в ідеалі дорівнювати 9,993 мА/В, відхиляється у менший бік, але не більше 0,03 мА/В, що становить 0,3 %. Реальна тривалість вимірювання вольтамперограми практично дорівнює розрахованій.

### 5. Результати випробувань на реальних системах

Потенціометричний режим роботи випробувано за методом потенціометричного титрування дихромату сіллю Мора. Програмне забезпечення приладу дає змогу будувати криві потенціометричного титрування трьох видів – класичному ( $E-V$ ), диференційному ( $dE/dV-V$ ) та за методом Грана ( $dV/dE-V$ ), що суттєво підвищує точність локалізації точки еквівалентності. У випадку титрування розчинів значних концентрацій точка еквівалентності легко локалізується за першими двома типами кривих (рис. 5), а криву за методом Грана доцільно використовувати під час титрування сильно розбавлених розчинів (рис. 6).

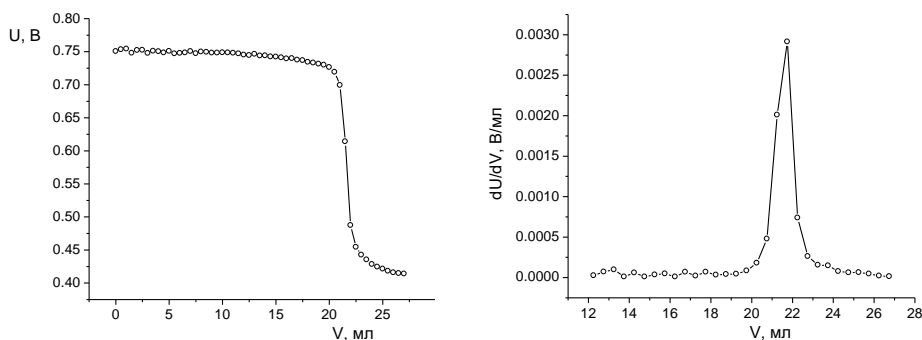


Рис. 5. Крива потенціометричного титрування 0,1 н розчину  $K_2Cr_2O_7$   
Fig. 5. Potentiometric titration curve for 0.1 N  $K_2Cr_2O_7$

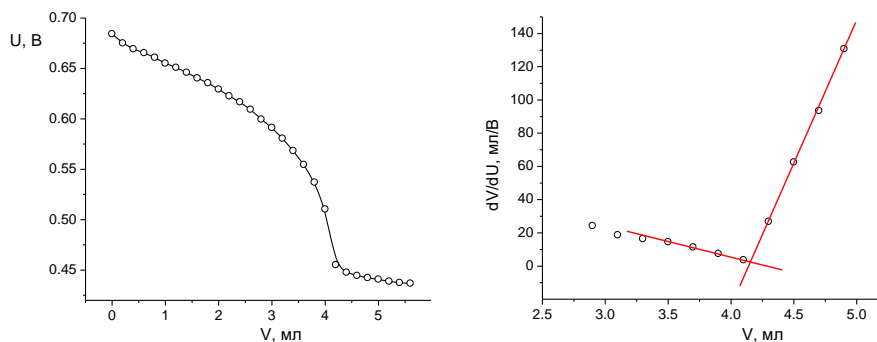


Рис. 6. Крива потенціометричного титрування  $10^{-3}$  н розчину  $K_2Cr_2O_7$   
Fig. 6. Potentiometric titration curve for  $10^{-3}$  N  $K_2Cr_2O_7$

Гальваностатичний режим роботи приладу апробували за методом кулонометричного титрування тіосульфату електрогенерованим йодом. У склянку-електролізер вводили 30 мл 10 % розчину KI, 20 мл 5 % розчину  $K_2SO_4$ , 10 мл 0,5 М фосфатного буфера з рН 6,8 та 1 мл розчину крохмалю. Після цього в електролізер вводили 1 мл стандартного розчину тіосульфату з концентрацією 0,02 моль/л (20 мкмоль) та вмикали прилад у режимі гальваностата зі струмом 5,00 мА до появи характерного йод-крохмального забарвлення розчину. Згодом ще декілька разів вводили чергову порцію стандартного розчину тіосульфату і знову виконували титрування. Одержані результати наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Результати кулонометричного титрування 20 мкмоль  $S_2O_3^{2-}$

Table 4

Results of coulometric titration of 20  $\mu\text{mol } S_2O_3^{2-}$

№	Тривалість електролізу, с	Знайдено $S_2O_3^{2-}$ , мкмоль	Похибка, %
1	365,3	18,93	-5,35
2	383,7	19,88	-0,57
3	388,2	20,12	+0,59
4	384,6	19,93	-0,34
5	384,0	19,90	-0,50
6	386,7	20,04	+0,21

Результати першого (холостого) титрування до уваги не брали, оскільки вони суттєво занижені внаслідок наявності домішок йоду у розчині KI, з якого генерували титрант. Решта п'ять титрувань показали хорошу відповідність між уведеною (20 мкмоль) та знайденою кількістю тіосульфату – похибка визначення не перевищує 0,6 % і в середньому становить  $\pm 0,15$  %, що можна вважати дуже хорошим результатом для саморобного приладу, виготовленого з доступних і недорогих електронних компонентів.

Апробацію потенціодинамічного режиму роботи приладу виконали вимірюванням циклічної вольтамперограми розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$  у 0,1 М HCl. Положення максимумів на катодній та анодній ділянках вольтамперограми задовільно відповідають теоретичним значенням для системи  $[Fe(CN)_6]^{4-} - [Fe(CN)_6]^{3-}$  (рис. 7).

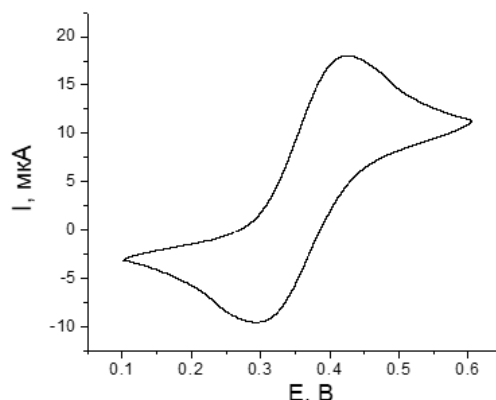


Рис. 7. Циклічна вольтамперограма  $2 \cdot 10^{-3}$  М розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$

Fig. 7. Cyclic voltammetry of  $2 \cdot 10^{-3}$  M  $K_4[Fe(CN)_6]$



Вимірювання проводили в триелектродній комірці з робочим платиновим мікроелектродом, графітовим допоміжним електродом та аргентумхлоридним електродом порівняння. Через маленьку площу робочого електрода значення сили струму було невеликим і в максимумі не перевищило 20 мкА, що становило невелику частку від найтоншого діапазону струмів приладу ( $\pm 0,5$  мА). Незважаючи на це, одержано якісну криву без помітних спотворень чи зашумлення. Це підтверджує коректну роботу приладу в потенціодинамічному режимі з лінійною розгорткою потенціалу робочого електрода та його придатність для вольтамперометрії.

### 6. Висновки

Незважаючи на низьку собівартість та простоту конструкції, розроблений прилад має задовільні метрологічні та експлуатаційні характеристики та буде корисний як для наукових досліджень, так й для рутинних аналізів. Налагодження в майбутньому серійного виготовлення такого обладнання в Україні дасть можливість суттєво покращити технічне оснащення наукових та навчальних лабораторій.

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. *Patsay I., Rydchuk P., Tymoshuk O.* The improved version of potentiostat MTech OVA-410 for polarography with high sweep rate // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2019. Iss. 60 (1). P. 228–233 (in Ukrainian).
9. *Nikolaychuk O.* New families of microcontrollers C8051F41x from company SiLabs with reduced supply voltage // *Shemotehnika.* 2006. Iss. 6. P. 6–9 (in Russian).
10. *Gladshstein M. A.* Mixed signal Microcontrollers C8051Fxxx of Silicon Laboratories Company. Moscow: Dodeka-XXI, 2008. 336 p. (in Russian).
11. ArmKeil: [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.keil.com/c51/>
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.
13. Linear Technology. Reference LT1009 datasheet: [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.alldatasheet.com/view.jsp?Searchword=LT1009>

## MULTYFUNCTIONAL DEVICE FOR ELECTROCHEMICAL ANALYTICAL METHODS

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

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: ihor.patsay@lnu.edu.ua*

The simple version of multifunctional potentiostat-galvanostat MTech PG-410 based on microcontroller C8051F410 has been designed. The C8051F410 chip is fully integrated, low power, mixed-signal system-on-a-chip microcontroller unit. It includes high-speed 8051-compatible core, precision programmable 24.5 MHz internal oscillator, 32 kbytes of on-chip flash memory, 12-bit 200 ksp/s analog to digital converter with analog multiplexer, two 12-bit current output digital to analog converters and 2.2 V voltage reference. The potentiostat-galvanostat controls the potential between the working electrode and the reference electrode in range  $\pm 2$  V. The potentiostat-galvanostat has three ranges of measured current with manual selecting:  $\pm 0.5$ ,  $\pm 2$  and  $\pm 10$  mA. The device can measure voltammograms under high sweep rate up to 4 000 mV/s. The device is equipped with RS232-USB converter based on PL2303 chip for power supply and communication with the computer through USB port.

Computer program on Visual Basic 5.0 language for operating with potentiostat has been developed. This software allow to measure and visualize voltamperograms, chronopotentiograms, chronoamperograms, potentiometric and coulometric titration curves. For reduction of influence of electromagnetic noise and improvement signal/noise ratio the program makes digital processing of measured polarograms by Savitzky-Golay filter.

Potentiostat-galvanostat MTech PG-410 has been successfully tested on model systems using resistive electrochemical equivalents. Also, the main measuring techniques embedded in the device were tested using well-known analysis methods: potentiometric titration of dichromate with Mohr's salt, coulometric titration of thiosulfate with electro-generated iodine and cyclic voltammetry of ferrocyanide/ferricyanide redox couple.

*Keywords:* potentiostat, galvanostat, microcontroller C8051F410, voltammetry, potentiometry.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2019

Прийнята до друку 14.01.2020