

УДК 543.07+543.552.054.1

## **MTech POL-20 – УНІВЕРСАЛЬНИЙ ПОЛЯРОГРАФ ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ**

**І. Пацай\*, 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 електричну схему та виготовлено робочий прототип універсального полярографа з функціями потенціостата, гальваностата та потенціометра з діапазоном потенціалів робочого електрода  $\pm 2,5$  В та чотирма діапазонами струму від  $\pm 15$  до  $\pm 2500$  мкА. В основі розробленого приладу є мікроконтролер C8051F350 з розвинутою аналоговою периферією: 24-розрядним дельта-сигма аналого-цифровим перетворювачем з мультиплексором на вході, двома 8-розрядними цифро-аналоговими перетворювачами струмового типу, компараторами та джерелом опорної напруги на 2,5 В. Програмне забезпечення мікроконтролера розроблено мовою C, а мову Visual Basic 5 використали для прикладного програмного забезпечення персонального комп'ютера, яке призначене для дистанційного керування приладом, візуалізації результатів вимірювань та їх математичного опрацювання. Полярограф успішно апробовано на резистивних еквівалентах у всіх режимах його роботи. Апробацію приладу на реальній системі виконано за методом інверсійної вольтамперометрії Cd(II), Pb(II) та Cu(II). Підтверджено його придатність для виконання досліджень та аналізів електрохімічними методами.

*Ключові слова:* полярограф, потенціостат, гальваностат, мікроконтролер C8051F350, вольтамперометрія, потенціометрія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.176>

### **1. Вступ**

Важливе місце серед фізико-хімічних методів аналізу посідають електрохімічні методи, що зумовлено багатьма причинами, зокрема простотою апаратурного забезпечення, хорошими метрологічними характеристиками та великою кількістю розроблених методик аналізу як неорганічних, так і органічних аналітів. Відомо багато електрохімічних методів аналізу, серед яких найпоширенішими є різновиди вольтамперометрії (класична, циклічна, інверсійна, імпульсні варіанти, квадратнохвильова та ін.), потенціостатична та амперостатична кулонометрія, електрохімічні різновиди титриметрії (потенціо- та амперометричне титрування тощо), кондуктометрія (низько- та високочастотна). Електрохімічні методи аналізу потребують специфічного обладнання – потенціостатів, гальваностатів, потенціометрів-йонімірів. Зазначене обладнання відносно просте конструктивно та має низьку собівартість. Однак в Україні галузі наукоємного приладобудування практично немає, тому вітчизняні науковці змушені купувати дорогі (за нашими мірками) іноземні прилади. Ефективним способом покращення такого становища є власноручне виготовлення зазначеного обладнання [1–8].

Мета нашої праці – розробити бюджетний полярограф, як універсальний прилад для електрохімічних методів аналізу, з функціоналом потенціостата, гальваностата і потенціометра, виготовити робочий прототип та необхідне програмне забезпечення для мікроконтролера пристрою і персонального комп’ютера.

## 2. Матеріали, комплектуючі та схемотехніка розробки

В основі розробленого приладу MTech POL-20 є мікроконтролер C8051F350 [9, 10], особливістю якого є наявність високоточного 24-розрядного дельта-сигма аналого-цифрового перетворювача (АЦП) з мультиплексором на вході, що дає можливість одночасно вимірювати потенціал робочого електрода та струм. Задатчик потенціалу реалізовано на окремій мікросхемі 16-розрядного цифро-аналогового перетворення (ЦАП) AD5541 виробництва Analog Devices.

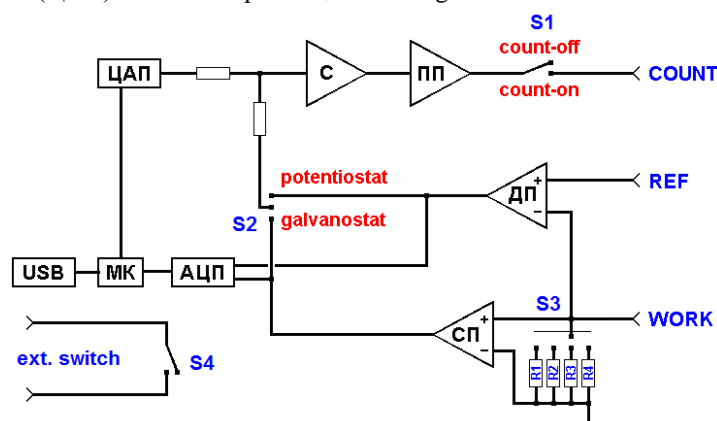


Рис. 1. Спрощена структурна схема полярографа MTech POL-20  
Fig. 1. Simplified circuit diagram of polarograph MTech POL-20

Перемикач S1 відповідає за комутацію (підключення/відключення) струму (рис. 1). Коли він вимкнений, то прилад перебуває в стані “потенціометр” (незалежно від стану перемикача S2) – тобто є пасивним спостерігачем за напругою (різницею потенціалів між WORK і REF). Коли перемикач S1 увімкнений, то пристрій перебуває в стані потенціостат чи гальваностат, залежно від перемикача S2. Блок реле S3 дає змогу програмно вибирати струмовимірювальний резистор (R1–R4) і, відповідно, задавати потрібний діапазон струмів. Реле S4 призначене для програмного керування зовнішнім пристроєм, наприклад, мішалкою, системою вібрування чи обертання робочого електрода тощо. Це розширює функціонал приладу і дає можливість працювати з вібруючими електродами чи дисковими обертовими електродами. Напруга вимірюється за допомогою інструментального диференційного підсилювача (ДП) та АЦП, інтегрованого у мікроконтролер. Струм вимірюється в колі робочого електрода шляхом вимірювання спаду напруги на одному з резисторів R1–R4 після перетворювача “струм-напруга” на операційному підсилювачі СП (рис. 1).

Інтерфейсний модуль, який забезпечує зв’язок полярографа (рис. 2) з персональним комп’ютером, реалізовано через USB-порт за допомогою конвертера RS232-USB на основі мікросхеми PL2303HX, підключеної за стандартною схемою, аналогічно як це зроблено у попередніх наших приладах [7, 8].



Рис. 2. Фото приладу MTech POL-20

Fig. 2. Photo of MTech POL-20

У конструкції полярографа більшість електронних компонентів є в мініатюрних SMD корпусах для поверхневого монтажу, що дає змогу мінімізувати розміри друкованої плати та зробити прилад доволі компактним – 18,5x15,0x7,0 см (рис. 2).

### 3. Програмне забезпечення

“Прошивку” (програмне забезпечення для мікроконтролера) розроблено мовою СІ на платформі SILABS IDE [9, 10] з компілятором Keil Software Development [11]. Після одержання від керуючої програми комп’ютера команди для певного вимірювання, яка містить усі необхідні параметри (межі потенціалів, швидкість розгортки та ін.), мікроконтролер виконує необхідні дії та відправляє керуючій програмі результати у вигляді масиву точок-тріад (напруга, струм, час). У “прошивку” приладу закладено чотири типи розгортки потенціалу робочого електрода – лінійну (ступінчасту), нормальну імпульсну, диференційну імпульсну та квадратно-хвильову.

Програмне забезпечення персонального комп’ютера для керування роботою полярографа та візуалізації результатів вимірювань розроблено мовою Visual Basic 5 (рис. 3).

Програма є універсальною і дає можливість користувачу самому формувати весь алгоритм дослідження/аналізу згідно з визначеним переліком команд. Такий підхід дає змогу реалізувати різні методи дослідження – потенціостатичні, потенціодинамічні, гальваностатичні, гальванодинамічні, потенціометричні та їхні комбінації і, відповідно, максимально автоматизувати експеримент.

### 4. Результати випробувань

Для випробування розробленого приладу на реальних системах ми вибрали один з найчутливіших електрохімічних методів аналізу – інверсійну вольтамперометрію з квадратно-хвильовою розгорткою потенціалу за методикою, описаною у [5]. Як аналіт використовували Pb(II) у чистих розчинах та за наявності Cd(II) і Cu(II). Кожен експеримент передбачав послідовне виконання декількох стадій: нагромадження під час перемішування розчину, заспокоєння, вимірювання вольтамперограми (анодна розгортка потенціалу) та електрохімічне очищення робочого електрода (рис. 4).

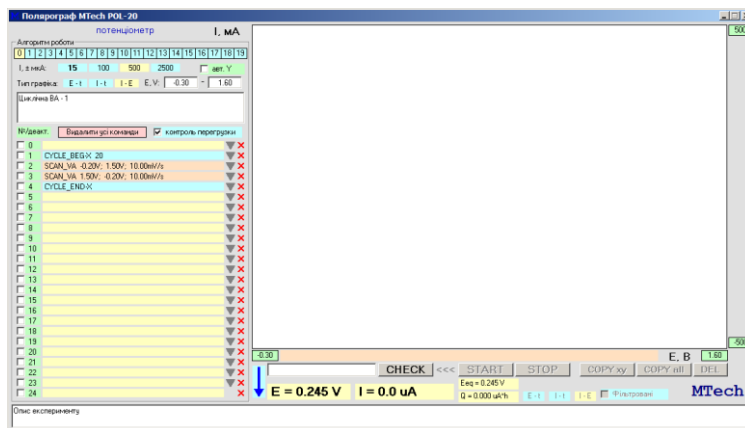


Рис. 3. Головне вікно програми ПК для приладу MТech POL-20

Fig. 3. The main window of MТech POL-20 software

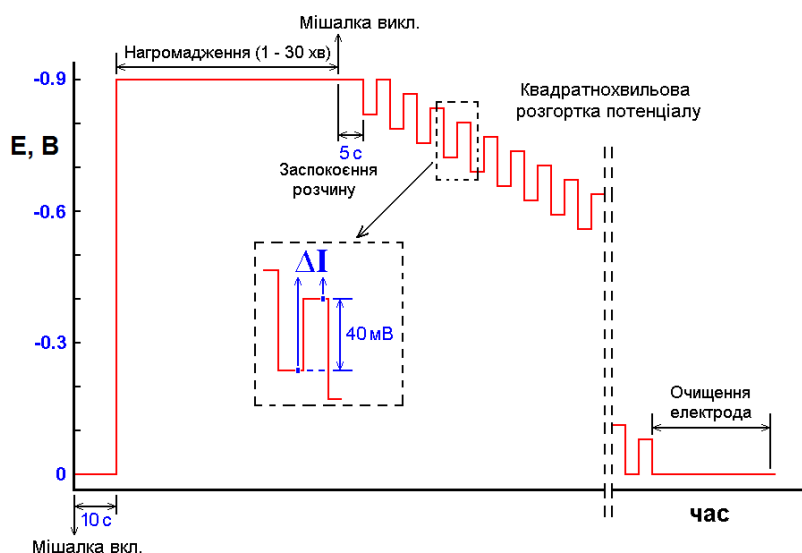


Рис. 4. Розгортка потенціалу під час вимірювання

Fig. 4. Potential sweep under the measuring

Усі стадії експерименту повністю автоматизовані і виконуються приладом автономно згідно з програмою, без участі оператора. Процес розпочинається з увімкнення мішалки. Через 10 с, коли перемішування стабілізується, на робочий електрод подається потенціал нагромадження  $-0,9$  В упродовж певного часу. Тривалість стадії нагромадження впливає на значення аналітичного сигналу  $i$ , відповідно, чутливість визначення. Згодом прилад вимикає мішалку і через 5 с, коли розчин заспокоюється, виконує анодну квадратно-хвильову розгортку потенціалу та вимірює відповідну вольтамперограму. Останньою стадією експерименту є повне електрохімічне очищення робочого електрода від продуктів відновлення шляхом його потенціостатування при 0 В упродовж 3 хв.

Насамперед перевірили роздільну здатність вимірювання вольтамперограм шляхом детектування піків анодного розчинення кадмію, свинцю та міді після накопичення продуктів відновлення Cd(II), Pb(II) та Cu(II). Саме ці метали найчастіше визначають методом інверсійної вольтамперометрії. Максимуми піків анодного розчинення кадмію, свинцю та міді суттєво відрізняються за потенціалом, що дає змогу одночасно визначати зазначені метали без попереднього відокремлення чи маскуванню (рис. 5).

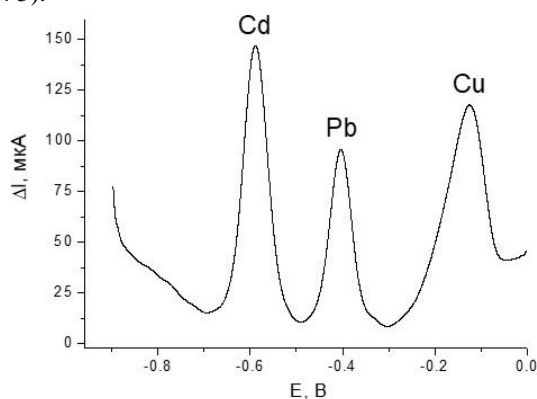


Рис. 5. Поляротограма розчину Cd(II), Pb(II), Cu(II) з концентрацією кожного металу 40 нг/мл ( $t_{\text{нак}} = 5$  хв)  
Fig. 5. Polarogram of a solution Cd(II), Pb(II), Cu(II) with a concentration of each metal of 40 ng/ml ( $t_{\text{accum}} = 5$  min)

Експерименти на чистих розчинах свинцю в діапазоні концентрацій металу 0–100 нг/мл показали хорошу лінійність градуйованих залежностей (рис. 6). Аналітичним сигналом може слугувати як висота піка (струм у максимумі), так і його площа – в обидвох випадках коефіцієнт кореляції практично дорівнює 1.

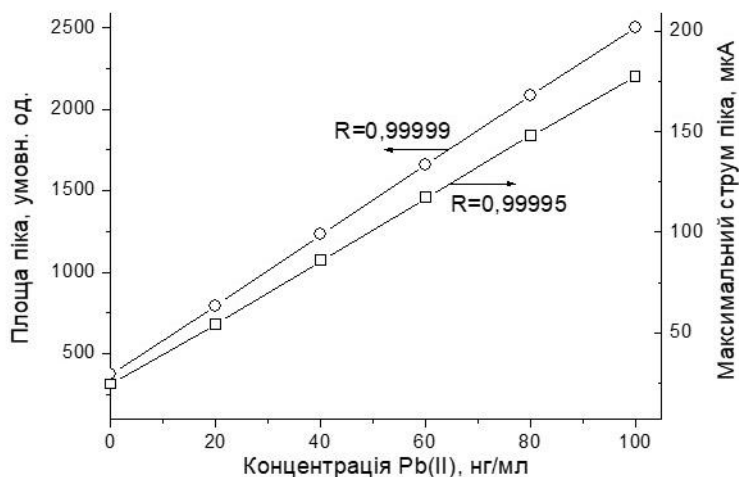


Рис. 6. Градуйовані графіки для Pb(II) ( $t_{\text{нак}} = 5$  хв)  
Fig. 6. Calibration charts for Pb(II) ( $t_{\text{accum}} = 5$  min)

За допомогою електрохімічних еквівалентів резистивного типу та прецизійного мультиметра Rigol DM3068 підтверджено коректну роботу приладу як у потенціостатичному, так і гальваностатичному режимах. Приведена похибка вимірювання потенціалу і струму не перевищувала 0,1%.

#### 4. Висновки

Розроблений полярограф має низьку собівартість, що робить його хорошою альтернативою дорогим промисловим полярографам зарубіжного виробництва. Прилад має задовільні метрологічні та експлуатаційні характеристики, широкий функціонал та буде корисний як для наукових досліджень, так й для рутинних аналізів електрохімічними методами. Налагодження серійного виготовлення такого обладнання в Україні дасть можливість у найближчому майбутньому покращити матеріально-технічне оснащення вітчизняних 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.* Cygnal's X51-compatible microcontrollers. Moscow: Skimen, 2002. 472 p. (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/>.

**MTech POL-20 – UNIVERSAL POLAROGRAPH FOR ELECTROCHEMICAL ANALYTICAL METHODS****I. Patsay, O. Tymoshuk, P. Rydchuk**

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

The simple version of multifunctional universal polarograph MTech POL-20 based on microcontroller C8051F350 has been designed. The polarograph has functionalities of potentiostat and galvanostat. The C8051F350 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, 8 kbytes of on-chip flash memory, 24-bit analog to digital converter with analog multiplexer, two 8-bit current output digital to analog converters and 2.5 V voltage reference. The polarograph controls the potential between the working electrode and the reference electrode in range  $\pm 2.5$  V. The device has four ranges of measured current with programmed selecting:  $\pm 15$ ,  $\pm 100$ ,  $\pm 500$  and  $\pm 2500$   $\mu$ A. The device can measure voltammograms under high sweep rate from 0.01 and up to 100 mV/s. The polarograph 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 and chronoamperograms. 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 POL-20 has been successfully tested on model systems using resistive electrochemical equivalents. Also, the polarograph was successfully tested on determination of Pb(II) by anodic stripping voltammetry method. The device is suitable for the main electrochemical measuring techniques and well-known analysis methods: potentiometry and potentiometric titration, coulometry and coulometric titration, voltammetry with different types of potential sweep – linear, normal pulse, differential pulse and square-wave.

*Keywords:* polarograph, potentiostat, galvanostat, microcontroller C8051F350, voltammetry, potentiometry.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2020  
Прийнята до друку 18.05.2021