

УДК 543.07+543.552.054.1

ІНВЕРСІЙНО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗАТОР ЗІ СТАЦІОНАРНИМ ДИСКОВИМ ГРАФІТОВИМ ЕЛЕКТРОДОМ

І. Пацай, А. Федина, Б. Библів

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

Розроблено електрохімічну чарунку та потенціостат на основі мікроконтролера C8051F350 для визначення металів методом інверсійної вольтамперометрії. Пристрій оснащено драйвером RS232-USB для забезпечення необхідного живлення та зв'язку з персональним комп'ютером через USB-порт. Складено комп'ютерну програму, яка керує роботою пристрою, виконує необхідні обчислення та виводить виміряну вольтамперограму на дисплей. Потенціостат успішно апробовано в ході визначення свинцю в чистих розчинах.

Ключові слова: потенціостат, аналітичний сигнал, інверсійна вольтамперометрія, вимірювання, мікроконтролер C8051F350.

Інверсійна вольтамперометрія (ІВА) належить до найбільш чутливих фізико-хімічних методів аналізу. Цей метод здебільшого використовують для визначення металів, насамперед цинку, кадмію, свинцю та міді, у різноманітних об'єктах – водах, ґрунтах, харчових продуктах, косметиці, фармацевтичних препаратах тощо [1–4]. Висока чутливість ІВА дає змогу виконувати аналіз без попереднього концентрування проб, що забезпечує хорошу експресність визначення.

У сучасних приладах для інверсійної вольтамперометрії здебільшого використовують обертові дискові робочі електроди, виготовлені з графіту, скловуглецю чи вуглєситалу [5]. Обертання електрода на стадії електрохімічного нагромадження визначуваного металу забезпечує задовільну відтворюваність результатів аналізу [6]. У багатьох приладах передбачено модифікування обертового електрода нанесенням на його поверхню тонкої ртутної плівки для поліпшення аналітичних характеристик визначення металів, що здатні утворювати амальгами. На жаль, в Україні не виготовляють відповідного обладнання, тому більшість ІВА аналізаторів, які використовують у вітчизняних лабораторіях, є іноземного, переважно російського, виробництва: АКВ-07, ЕКОТЕСТ-ВА, АВА-3, ТА-lab та ін. [5].

Будова приладів для методу ІВА доволі проста, єдиним складним конструкційним компонентом є сам дисковий електрод та система, що забезпечує його стійке, відтворюване в часі обертання [7]. Водночас відомо, що метод ІВА можна успішно застосовувати і зі стаціонарними робочими електродами, зокрема висячою ртутною краплею [8]. Наша мета – розробити потенціостат для ІВА з діапазоном потенціалу від -1 до 0 В, відповідний програмний інтерфейс для реєстрації вольтамперограм та перевірити можливості методу зі стаціонарним графітовим дисковим електродом.

В основі розробленого потенціостату є мікроконтролер C8051F350 [9], який, крім цифрових компонентів, містить потужну аналогову периферію: 24-розрядний дельта-сигма аналогово-цифровий перетворювач (АЦП), 8-розрядний струмовий цифро-аналоговий перетворювач (ЦАП) та високостабільне джерело опорної напруги (ДОН) на 2,5 В (рис. 1).

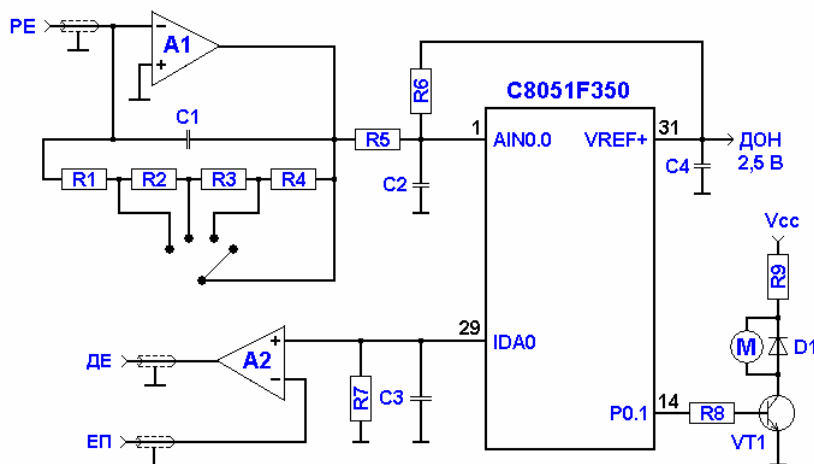


Рис. 1. Спрощена електрична схема потенціостата:
PE, DE, EP – робочий, допоміжний і електрод порівняння, відповідно/

Розгортка потенціалу робочого електрода відносно електрода порівняння відбувається через ЦАП мікроконтролера (див. рис. 1, IDA0) та операційний підсилювач A2. Вимірювання струму відбувається після перетворювача струм-напруга на операційному підсилювачі A1 із вибором чотирьох можливих діапазонів струму на резисторах R1–R4. Сигнал з операційного підсилювача A2 надходить на вхідний канал АЦП мікроконтролера (див. рис. 1, AIN0.0) через розділювач на резисторах R5 і R6 щодо джерела опорної напруги. Це дає змогу вимірювати двополярні значення струму за допомогою однополярного АЦП. Програмне керування мікроконтролером мішалки (M) реалізовано через цифровий порт P0.1. Зв'язок потенціостата з персональним комп'ютером реалізовано через USB-порт за допомогою стандартного конвертера інтерфейсів PL2303 [10]. Також USB-порт забезпечує потенціостат необхідним живленням (5 В). Від'ємну компоненту живлення (-5 В) для операційних підсилювачів одержано від інвертора ICL7660 [11].

Електродна система складається з робочого електрода, електрода порівняння та допоміжного електрода. Перемішування розчину під час стадії електрохімічного нагромадження визначуваного металу відбувається за допомогою електромеханічної мішалки з тefлоновим наконечником (рис. 2). Електродну систему закріплено у штативі на висоті близько 10 см від його основи для зручного розташування чарунки. Робочий та допоміжний електроди виготовлено зі спектрально чистого графіту (стрижень діаметром 5 мм). Для надійного електричного контакту у верхній частині електродів закріплено мідну дротину діаметром 2 мм. Для забезпечення достатньої жорсткості конструкції електроди розташовано у пластиковій оболонці і залито

епоксидним клеєм. Гальванічний контакт розчину з робочим електродом відбувається через нижню відполіровану дискову поверхню площею близько 20 мм^2 , а допоміжного електрода – через нижню та бічну поверхні загальною площею близько 5 см^2 (рис. 2). Електродом порівняння слугував аргентумхлоридний електрод.

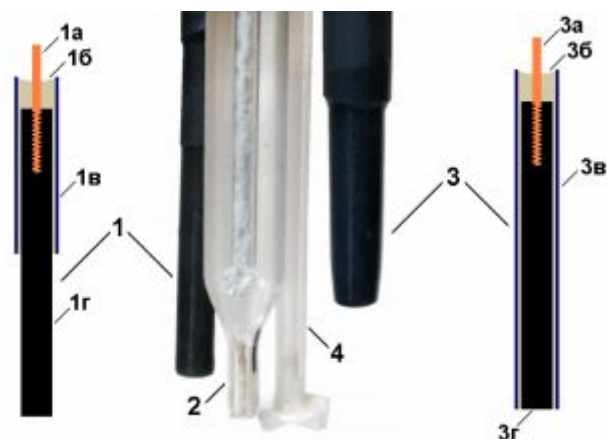


Рис. 2. Фотографія електродної системи та будова електродів:
 1 – ДЕ; 2 – ЕП; 3 – РЕ; 4 – мішалка; 1а/3а – мідний стрижень,
 1б/3б – епоксидний клей, 1в/3в – пластикова оболонка, 1г/3г – графіт.

У програмі для мікроконтролера передбачено послідовне виконання декількох стадій: нагромадження під час перемішування розчину, заспокоєння, вимірювання вольтамперограми (анодна розгортка потенціалу) та електрохімічне очищення робочого електрода (рис. 3).

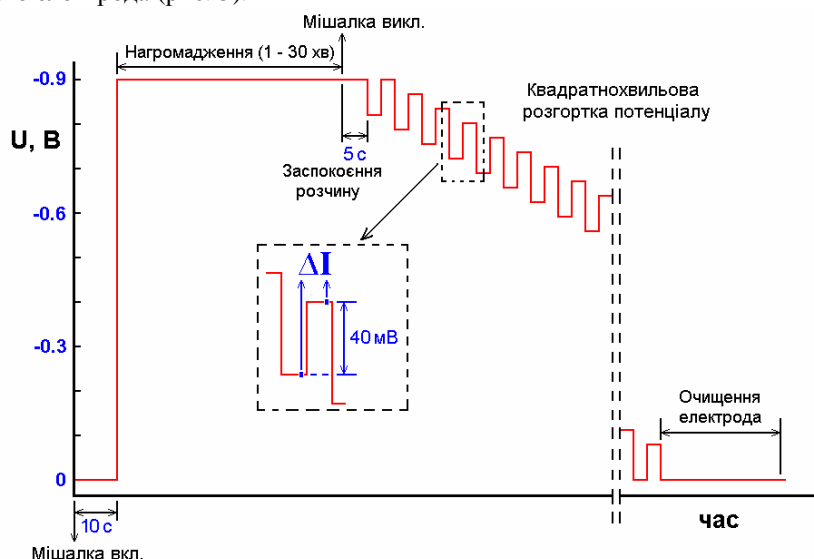


Рис. 3. Розгортка потенціалу під час вимірювання.

Процес розпочинається з увімкнення мішалки. Через 5–10 с, коли перемішування стабілізується, на робочий електрод подається потенціал нагромадження $-0,9$ В упродовж 1–30 хв. Тривалість стадії нагромадження, яка визначає чутливість визначення, задає оператор програмно. Потім мішалка вимикається і через 5–10 с, коли розчин заспокоюється, виконується анодна розгортка потенціалу. Для підвищення чутливості визначення обрано квадратно-хвильовий тип розгортки, коли на лінійну складову накладається прямокутна з висотою сходинки 40 мВ. Для зменшення ємнісної складової струм вимірюють наприкінці періоду кожної сходинки. Вимірювана полярограма – це залежність різниці струмів на висхідній та низхідній сходинках від прикладеного потенціалу (рис. 4). Після завершення розгортки потенціал робочого електрода утримують на рівні 0 В для електрохімічного очищення робочого електрода від продуктів відновлення.

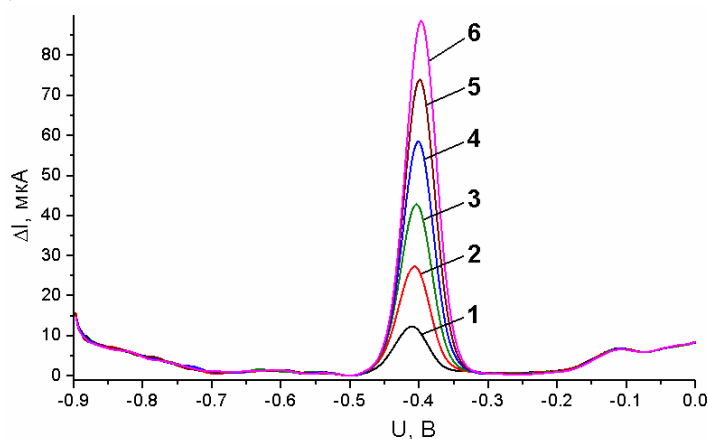


Рис. 4. Полярограми розчинів з різним вмістом Pb(II) ($t_{\text{нак}} = 3$ хв), нг/мл:
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100 на фоні $0,1$ М HNO_3 .

Ми розробили програмне забезпечення мовою Visual Basic 5.0 для керування роботою потенціостата, візуалізації вимірних полярограм та їхнього математичного опрацювання (рис. 5). Перед початком роботи у вікні “Параметри” оператор задає умови вимірювання: потенціал нагромадження, тривалість нагромадження ($t_{\text{нак}}$), тривалість заспокоєння розчину та межу розгортки потенціалу для вимірювання полярограми. Окрім того задають швидкість розгортки та вибраний діапазон струму.

Після завершення роботи у графічному вікні програма зображає виміряну полярограму. Також передбачено розрахунок кількісних характеристик піка визначуваного металу – його положення, ширину, висоту та площу. Програма є дуже простою, зручною в роботі, а її інтерфейс інтуїтивно зрозумілий для оператора.

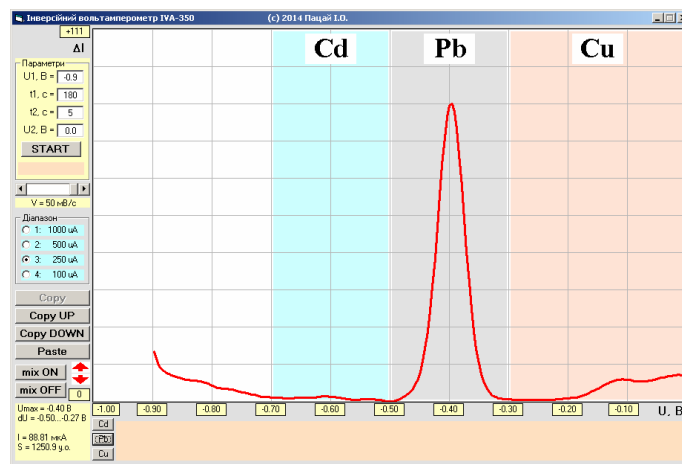


Рис. 5. Інтерфейс програмного забезпечення потенціостата.

Параметри розробленого приладу та програмного забезпечення налаштовані насамперед для визначення Cd(II), Pb(II) та Cu(II). Саме для аналізу на ці метали найчастіше використовують інверсійну вольтамперометрію. Положення піків анодного розчинення кадмію, свинцю та міді суттєво відрізняються за потенціалом, що дає змогу одночасно визначати зазначені метали без попереднього відокремлення чи маскуванню (рис. 6).

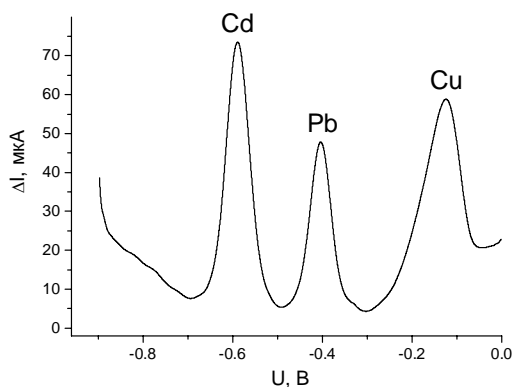


Рис. 6. Полярнограма модельного розчину Cd(II), Pb(II), Cu(II) з концентрацією кожного металу 40 нг/мл на фоні 0,1 М HNO₃ ($t_{\text{нак}} = 3$ хв).

Перевірку роботи приладу виконано на чистих розчинах свинцю. Ми переконались у високій чутливості визначення та хорошій відтворюваності результатів вимірювання. Як аналітичний сигнал можна використовувати висоту піка чи його площу. Обидві ці характеристики програма розраховує після вимірювання полярнограми. Градуировані графіки мають дуже хорошу лінійність – коефіцієнт кореляції практично дорівнює 1 (рис. 7). За тривалості нагромадження 3 хв нижній визначуваний вміст свинцю дорівнює 1 нг/мл, а за 30 хв – 0,1 нг/мл.

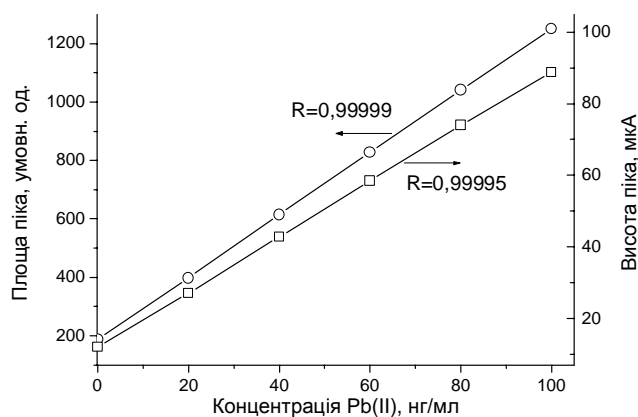


Рис. 7. Градуировані графіки для Pb(II) на фоні 0,1 М HNO₃ ($t_{\text{нак}} = 3$ хв).

Можливість регулювати чутливість визначення зміною тривалості нагромадження робить цей метод дуже зручним для аналізу об'єктів з широким діапазоном вмістів визначуваних металів. Одержані результати дають підстави стверджувати, що стаціонарний графітовий електрод може бути хорошою альтернативою обертовому електроду для визначення металів методом інверсійної вольтамперометрії. Надалі ми плануємо апробувати розроблений прилад в аналізі реальних об'єктів – вод, ґрунтів, продуктів харчування та ін.

1. *Вьдра Ф., Штулик К., Юлакова Э.* Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 278 с.
2. *Брайнина Х. З., Нейман Е. Я., Слепушкин В. В.* Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. 240 с.
3. *Brainina Kh. Z., Malakhova N. A., Stojko N. Yu.* Stripping voltammetry in environmental and food analysis // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 368. N. 4. P. 307–325.
4. *Каменев А. И., Демин В. А., Витер И. П., Мишукова Е. В.* Многоэлементный анализ в инверсионной вольтамперометрии // *Журн. аналит. химии.* 2008. Т. 63. № 11. С. 1186–1192.
5. *Соколов С. В., Загороднюк П. Н.* Портативные электрохимические анализаторы // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45. № 5 - 6. С. 78–82.
6. *Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю.* Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
7. *Лебедев А. М., Каменев А. И., Иценко А. А.* Инверсионно-вольтамперометрические измерения аналитических сигналов Cd(II) и Pb(II) на ртутно-графитовых электродах // *Химия и технология неорган. материалов.* 2011. Т. 6. № 1. С. 82–86.
8. *Слепченко Г. Б., Пикула Н. П., Дубова Н. М. и др.* Электрохимический контроль качества вод // *Изв. Томск. политехн. ун-та.* 2009. Т. 314. № 3. С. 59–70.

9. <http://www.alldatasheet.com/view.jsp?Searchword=C8051F350>.

10. <http://www.alldatasheet.com/view.jsp?Searchword=PL2303>.

11. <http://www.alldatasheet.com/view.jsp?Searchword=ICL7660>.

DEVICE FOR STRIPPING VOLTAMMETRY WITH STATIONARY DISK GRAPHITE ELECTRODE

I. Patsay, A. Fedyna, B. Bybliv

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: patsay@mail.ru*

Electrochemical cell with graphite working electrode and potentiostat based on microcontroller C8051F350 for determination of metals by anodic stripping voltammetry have been designed. The potentiostat controls the potential between the working electrode and the reference electrode in range from -1 to 0 V. The range of measured current is ± 1 mA. The duration of deposition phase may be from 1 to 30 min. 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, visualization of measured voltamperograms, calculation of results of the analysis has been developed. The potentiostat was successfully tested on determination of Pb(II). The detection limit of Pb(II) is 1-0.1 ng/ml solution depending on duration of deposition phase. Also the device is suitable for determination of Cd(II) and Cu(II). Peak of anodic oxidation of Cd has maximum at 0.6 ± 0.03 V and peak of anodic oxidation of Cu has maximum at 0.15 ± 0.04 V depending on concentration of these metals.

Key words: anodic stripping voltammetry, potentiostat, analytical signal, measuring, determination, lead, C8051F350 chip, graphite working electrode.

Стаття надійшла до редколегії 28.10.2014

Прийнята до друку 30.12.2014