

УДК 543.07+543.552.054.1

ПОТЕНЦІОСТАТ 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: patsay@mail.ru*

Розроблено 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 0 до -2 В відносно електрода порівняння. Швидкість розгортки потенціалу є в межах від 0,3 до 2,5 В/с. Потенціостат призначений для вимірювань із ртутними робочими електродами – як стаціонарним, так і крапаючим. 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, аналітичний сигнал, вольтамперометрія, полярографія, вимірювання, мікроконтролер C8051F410.

Полярографія є одним з найбільш ефективних вольтамперометричних методів, 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.

Бурхливий розвиток електроніки та приладобудування привів до появи сучасних комп'ютеризованих полярографів, обладнаних швидкодіючими аналогово-цифровими перетворювачами (АЦП). Однак таке обладнання є малодоступним для вітчизняних лабораторій, оскільки в Україні його не виробляють, а вартість відповідних приладів іноземного виробництва сягає декількох тисяч доларів США. Водночас електронні компоненти, з яких виготовляють наукоємне вимірювальне обладнання, є доступними і за вартістю становлять переважно до 5% від кінцевої ціни серійного приладу. Решта 95% – це плата за “інтелектуальну складову” та своєрідна компенсація виробнику та посередникам за малосерійний характер виробництва. За наявності відповідних знань і навичок з електроніки, інженерії та програмування хіміки-дослідники можуть самостійно розробляти таке обладнання, виготовляти робочі прототипи, апробувати їх та успішно використовувати у науковій роботі [1–6].

Мета нашої праці – розробити потенціостат для полярографії з діапазоном потенціалів робочого електрода від 0 до -2 В, роздільною здатністю до 1 мВ, швидкістю розгортки до 2,5 В/с та трьома діапазонами струму в орієнтовних межах від ± 15 до ± 50 мкА.

В основі розробленого потенціостату є мікроконтролер C8051F410 [7, 8], який, крім цифрових компонентів, містить потужну аналогову периферію: 12-розрядні аналогово-цифрові (АЦП) та цифро-аналогові (ЦАП) перетворювачі, компаратори, високостабільне джерело опорної напруги (ДОН) на 2,2 В (рис. 1). Тактування мікроконтролера реалізовано на основі внутрішнього тактового генератора на 24,5 МГц.

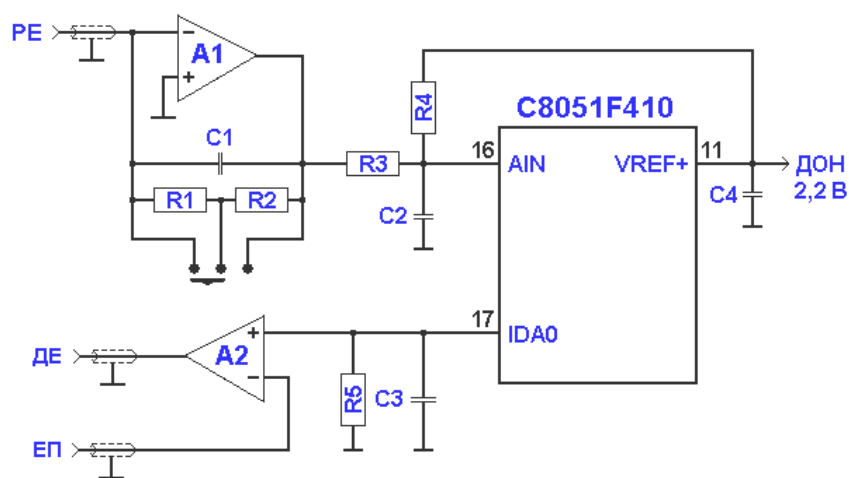


Рис. 1. Спрощена електрична схема потенціостата:
PE, DE, EP – робочий, допоміжний та електрод порівняння, відповідно

Для розгортки потенціалу робочого електрода відносно електрода порівняння задіяно ЦАП мікроконтролера (див. рис. 1, IDA0) та операційний підсилювач A2. Оскільки ЦАП є струмового типу, то виникла необхідність у перетворювачі “струм-напруга”, роль якого в схемі виконує резистор R5. Опір резистора підібрано так, щоб забезпечити діапазон напруг ЦАП від 0 до 2 В.

Вимірювання струму відбувається після перетворювача “струм-напруга” на операційному підсилювачі A1. Діапазон вимірюваних струмів залежить від опору резистора між виходом та інвертованим входом операційного підсилювача. Для забезпечення трьох діапазонів струмів задіяно два резистори (R1 та R2) і трипозиційний перемикач. У крайніх положеннях перемикача діапазон струмів відповідає опору одного з цих резисторів, а в середньому – їхньому сумарному опору. Номінали резисторів R1 та R2 підібрано так, щоб забезпечити такі діапазони струмів: 17, 25 і 50 мкА. Сигнал з операційного підсилювача A2 надходить на вхідний канал АЦП мікроконтролера (див. рис. 1, AIN) через розділювач на резисторах R3 і R4 щодо джерела опорної напруги. 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, підключеної за стандартною схемою (рис. 2), рекомендованою виробником [9].

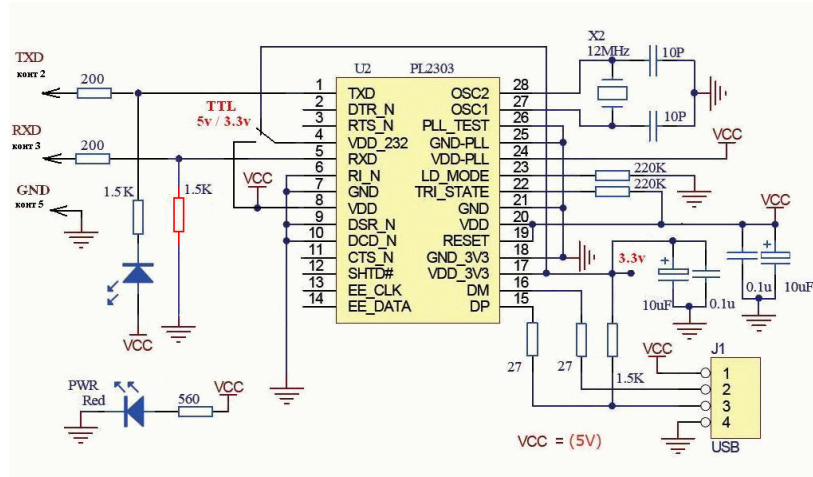


Рис. 2. Електрична схема конвертера RS232-USB

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 [10] (рис. 3).

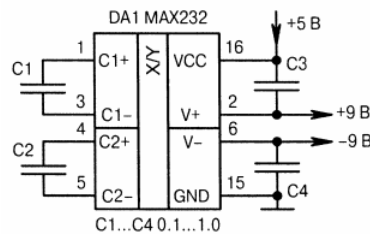


Рис. 3. Електрична схема перетворювача напруг (5 В \rightarrow ± 9 В)

Більшість електронних компонентів, які використано 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 – 11х9х3,5 см (рис. 4).



Рис. 4. Зовнішній вигляд приладу

Програмне забезпечення для мікроконтролера розроблено мовою СІ у середовищі SILABS IDE [8]. 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 виростила;
- 4) виконує ступінчасту розгортку потенціалу до $E_{\text{кін}}$ з кроком $\Delta E = 1 \text{ мВ}$ у катодну область та вимірює струм у другій фазі сходинки 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 (в анодну область).

Графічне зображення зазначеної послідовності дій мікроконтролера наведено на рис. 5.

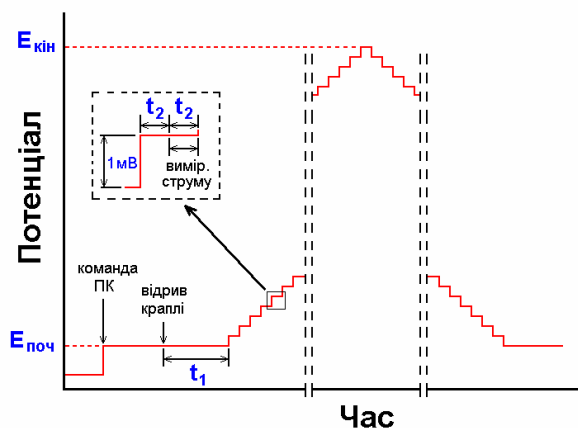


Рис. 5. Розгортка потенціалу під час вимірювання вольтамперограми

Значення затримки t_2 програма обчислює керуючись необхідною швидкістю розгортки потенціалу. Для максимальної швидкості розгортки (2,5 В/с) значення t_2 дорівнює 0,2 мс.

Комп'ютерне програмне забезпечення, яке керує роботою потенціостата, виконує первинне математичне оброблення результатів вимірювань та візуалізує полярограми, розроблено мовою Visual Basic 5. Після завершення вимірювання програма математично обробляє одержані від мікроконтролера дані та виводить графічне зображення полярограми (рис. 6).

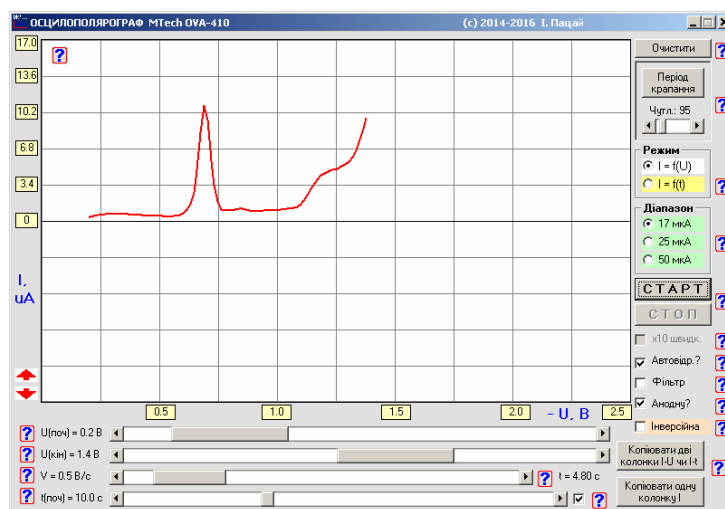


Рис. 6. Інтерфейс комп'ютерного програмного забезпечення полярографа з прикладом виміряної полярограми

Прилад MTech OVA-410 виготовлено понад два роки тому і введено в експлуатацію на кафедрі аналітичної хімії нашого університету у листопаді 2014 р. За цей час загалом виміряно понад 2 000 полярограм. Результати тривалого апробування та практичного використання потенціостата підтвердили його хороші експлуатаційні характеристики, надійність роботи та зручність програмного забезпечення.

1. Пацай І., Гута О., Совин О. Пристрій на основі мікросхеми ADS7816 для реєстрації аналітичного сигналу // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. С. 192–195.
2. Пацай І., Яцків О. Зміннострумове активування аналітичних реакцій // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2011. Вип. 52. С. 192–196.
3. Лозинська Л., Пацай І. Програмна модернізація спектрофотометра ULAB-108UV // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2013. Вип. 54. С. 209–214.
4. Пацай І., Дубович Л. Електронний самописець на основі мікросхеми AD7714 для реєстрації хроматограм // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2014. Вип. 55. С. 260–265.

5. Пацай І., Федина А., Библів Б. Інверсійно-вольтамперометричний аналізатор зі стаціонарним дисковим графітовим електродом // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2015. Вип. 56. С. 179–185.
6. Пацай І., Воробець Д. Флуориметричний аналізатор на основі ультрафіолетових світлодіодів // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2016. Вип. 57. С. 196–202.
7. Николайчук О. Новые семейства микроконтроллеров C8051F41x фирмы SiLabs с пониженным напряжением питания // Схемотехника. 2006. N 6. С. 6-9.
8. Гладштейн М. А. Микроконтроллеры смешанного сигнала C8051Fxxx фирмы Silicon Laboratories и их применение. М.: Додэка-XXI, 2008. 336 с.
9. <http://www.alldatasheet.com/view.jsp?Searchword=PL2303HX>
10. <http://www.alldatasheet.com/view.jsp?Searchword=MAX232>

POTENTIOSTAT FOR POLAROGRAPHY WITH HIGH SWEEP RATE

I. Patsay, P. Rydchuk, O. Tymoshuk

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

Potentiostat based on microcontroller C8051F410 for measuring voltammograms with mercury drop electrode under high sweep rate up to 2.5 V/s has been designed. The potentiostat controls the potential between the working electrode and the reference electrode in range from 0 to –2 V. The potentiostat has three ranges of measured current: ± 17 , ± 25 and ± 50 μA . 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. 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 during more than two years, more than 2000 voltamperograms were measured.

Key words: potentiostat, polarography, analytical signal, measuring, determination, C8051F410 chip, high sweep rate.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016
Прийнята до друку 04.01.2017