

УДК 543.07+543.552.054.1

МТЕСН EW-1000 – УНІВЕРСАЛЬНИЙ ПРИЛАД ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА АНАЛІЗУ

І. Пацай*, К. Крет, С. Тимошук, П. Ридчук

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

Створено електричну схему та сконструйовано робочий прототип універсального електрохімічного приладу з функціями потенціостата, гальваностата та потенціометра з діапазоном потенціалів робочого електрода ± 5 В та чотирма діапазонами струму від ± 10 мА до ± 1 А. В основі розробленого приладу є мікроконтролер ATmega8, аналого-цифровий перетворювач ADS1255 та цифро-аналоговий перетворювач AD5541. Програмне забезпечення мікроконтролера створено мовою С, а прикладне програмне забезпечення персонального комп'ютера мовою Visual Basic 6. Програмне забезпечення дає змогу дистанційно керувати приладом, візуалізувати результати вимірювань та виконувати їх математичне опрацювання. Прилад успішно випробувано на модельних системах у всіх режимах його роботи. Апробацію приладу на реальних системах виконано за методами вольтамперометрії та кулонометричного титрування. Підтверджено хороші експлуатаційні характеристики та придатність приладу для виконання досліджень та аналізів зазначеними методами.

Ключові слова: потенціостат, гальваностат, мікроконтролер, вольтамперометрія, кулонометрія, MTech EW-1000.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.179>

1. Вступ

Широке застосування електрохімічних методів зумовлено не лише значною кількістю розроблених сьогодні методик аналізу, а й простотою апаратурного забезпечення у поєднанні із задовільними метрологічними характеристиками відповідного обладнання. Електрохімічні прилади (потенціостати, гальваностати, потенціометри-іономіри) мають доволі просту конструкцію і низьку собівартість виготовлення [1–10]. Однак практично повна відсутність наукоємного приладобудування в Україні та високі ціни іноземних приладів зумовлюють низький рівень апаратурного забезпечення для електрохімічних методів вітчизняних наукових установ та навчальних закладів. Ефективним способом покращення такого становища є власноручне виготовлення електрохімічного обладнання [11–17].

У праці [18] ми показали, як на основі доступних електронних компонентів можна сконструювати робочий прототип бюджетного універсального потенціостата-гальваностата, придатного для виконання аналізу низькою електрохімічних методів. Однак цей прилад мав одну практичну незручність, зумовлену необхідністю перемикаати режим роботи (потенціостат/гальваностат/потенціометр) та активувати робочий діапазон струму “у ручний спосіб”, тобто за допомогою відповідних перемикачів на панелі приладу.

Мета нашої праці – розробити новий удосконалений варіант універсального приладу для електрохімічних методів з можливістю програмного активування необхідного режиму роботи та діапазону струму i , як наслідок, максимальної автоматизації експерименту. Також заплановано розширити межі струму до 1 А та підвищити точність вимірювань.

2. Матеріали, комплектуючі та схемотехніка розробки

У попередній розробці [18] ми використали мікроконтролер змішаних сигналів C8051F410 (Silabs, США) [19, 20], який, крім цифрових компонентів, містить необхідну 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. Власне, всі аналогові функції приладу (АЦП, ЦАП та ДОН) було реалізовано відповідними модулями, інтегрованими у мікроконтролер. Для підвищення точності вимірювань у новій розробці ми задіяли зовнішні аналогові модулі – ADS1255 (Texas Instruments, США), AD5541 (Analog Devices, США), REF3125 (Burr-Brown, США), які мають вищу розрядність. Відповідно, відпала необхідність у мікроконтролері змішаних сигналів. Тому “цифровою” основою нового розробленого приладу MTech EW-1000 (рис. 1) вибрано доступніший та дешевший мікроконтролер ATmega8 (Atmel, США).

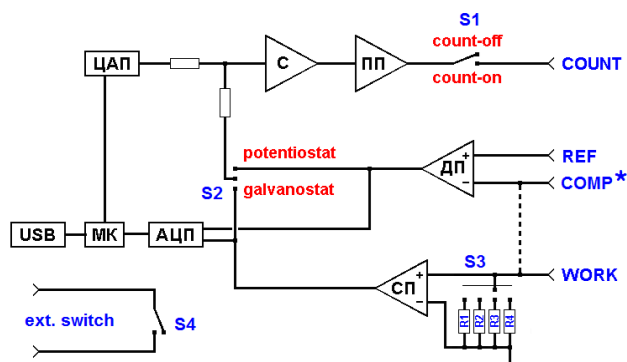


Рис. 1. Спрощена структурна схема приладу MTech EW-1000
Fig. 1. Simplified structural diagram of device MTech EW-1000

Електромагнітні реле S1 та S2 визначають режим роботи пристрою. Комування струму у комірку відбувається через реле S1 та допоміжний електрод (COUNT). Якщо S1 увімкнено, то прилад працює як потенціостат (підтримує задану різницю потенціалів між компенсаційним електродом COMP та електродом порівняння REF) або гальваностат (підтримує заданий струм через робочий WORK та допоміжний електроди) залежно від стану двопозиційного реле S2. Якщо ж S1 вимкнено, то прилад переходить у режим потенціометра (не залежно від стану S2) – тобто вимикає поляризаційний струм. У цьому режимі пристрій може лише вимірювати напругу розімкнутого кола – різницю потенціалів між компенсаційним та електродом порівняння.

Необхідне значення напруги (в режимі потенціостат) чи струму (в режимі гальваностат) задають за допомогою 16-розрядного модуля ЦАП AD5541.

Вимірювання напруги та струму реалізовано на основі 24-розрядного двоканального модуля АЦП ADS1255. Сигнали з потенціальних електродів (COMP та REF) потрапляють на вхід диференційного підсилювача (ДП), вихід якого підключено до першого каналу модуля АЦП. Вимірювання струму відбувається в колі робочого електрода шляхом вимірювання спаду напруги на одному з чотирьох прецизійних резисторів R1–R4. Підсилений за допомогою операційного підсилювача (СП) сигнал з резистора подається на вхід другого каналу модуля АЦП. Активування необхідного резистора (і, відповідно, робочого діапазону струму) виконує блок реле S3 (рис. 1).

Для забезпечення двостороннього зв'язку приладу (рис. 2) з персональним комп'ютером через USB-порт задіяно поширений конвертер інтерфейсів RS232-USB на модулі CP2102 (Silabs, США) за стандартною схемою.



Рис. 2. Фото приладу MTech EW-1000

Fig. 2. Photo of MTech EW-1000

Мініатюрні розміри сучасних електронних SMD компонентів дали змогу мінімізувати розміри друкованої плати (10x10 см) та корпусу (19x20x7 см) приладу (рис. 2).

3. Програмне забезпечення

Програмне забезпечення для мікроконтролера розроблено мовою CІ у середовищі CodeVisionAVR [21] з інтегрованим компілятором машинного коду. Одержавши від керуючої програми ПК команду для певного вимірювання з потрібними параметрами, мікроконтролер виконує відповідні дії та надсилає керуючій програмі результати у форматі масиву точок-триад (час, напруга, струм). Програмне забезпечення ПК для дистанційного керування роботою приладу розроблено мовою Visual Basic 6 (рис. 3).

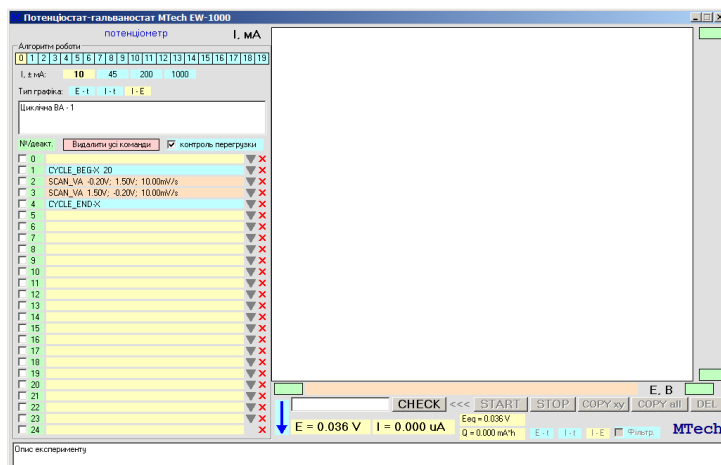


Рис. 3. Головне вікно програми ПК для приладу MTech EW-1000
 Fig. 3. The main window of MTech EW-1000 software

Прилад та програмне забезпечення ПК є універсальними і дають змогу оператору довільно формувати алгоритм експерименту згідно з визначеним переліком команд, детально описаного в інструкції до приладу [22], що дає можливість задіювати різні методи дослідження – потенціо- та гальваностатичні, потенціо- та гальванодинамічні, потенціометричні та їхні комбінації, тобто максимально автоматизувати процес. Під час експерименту програма показує поточні значення напруги, струму, кількість пропущеної електрики, "підсвічує" рядок алгоритму, який виконується, відображає на графічному полі вимірювану залежність та накопичує результати вимірювань у dat-файлі на жорсткому диску ПК, який згодом оператор може легко імпортувати в інші програми.

4. Результати випробувань

Для оцінювання метрологічних характеристик розробленого приладу ми порівнювали результати вимірювань з показами прецизійного мультиметра Rigol DM3068. Приведена похибка вимірювання напруги та струму не перевищує 0,10 та 0,15 %, відповідно. Абсолютна похибка вимірювання напруги стандартного елемента типу X480 класу точності 0,005 не перевищувала 1 мВ. Відносне стандартне відхилення, розраховане на основі 200 паралельних вимірювань напруги та струму у потенціо- та гальваностатичному режимі, відповідно, не перевищувало 0,02 %.

Перевірку динамічних характеристик, зокрема тривалості перехідних процесів, у потенціостатичному режимі роботи MTech EW-1000 виконали шляхом вимірювання фрагмента хронопотенціограми в момент різкого зменшення чи збільшення (вдвічі) поляризаційного опору. Клеми приладу підключили до двох послідовно з'єднаних прецизійних резисторів однакового номіналу, один з яких можна було закорочувати перемикачем. Результати вимірювань показали, що в момент закорочування одного з резисторів відбувався короткочасний (близько 20 мкс) "провал" напруги на 3–4 мВ, що становить до 0,1 % від робочого діапазону напруги (± 5 В).

Аналогічний за тривалістю та значенням зміни напруги реєстрували її “стрибок” у момент розмикання перемикача. Це свідчить про хорошу стабільність роботи приладу в потенціостатичному режимі та швидку реакцію на різку зміну поляризаційного опору. Схожі динамічні характеристики прилад показав і в гальваностатичному режимі – “провали” та “стрибки” під час двократної зміни поляризаційного опору не перевищували 0,1 % від робочого діапазону струму.

Коректність роботи пристрою у гальваностатичному режимі перевірили за методом кулонометричного титрування тіосульфату йодом, який генерували за фіксованого струму. В електролізер вносили 50 мл 10 % розчину KI, 25 мл 5 % розчину K_2SO_4 , 25 мл 0,2 М фосфатного буфера з рН 6,8 та 1 мл розчину крохмалю. Після цього додавали 5 мл розчину тіосульфату з концентрацією 0,02 моль/л (0,1 ммоль) та запускали гальваностатичний режим роботи приладу зі струмом 20 мА. Процес зупиняли за появи стійкого йод-крохмального забарвлення розчину. Після цього ще п'ять разів добавляли порцію стандартного розчину тіосульфату (5 мл) і знову вмикали струм. Одержані результати наведено у табл. 1.

Результати кулонометричного титрування 0,1 ммоль $S_2O_3^{2-}$

Таблиця 1

Table 1

Results of coulometric titration of 0.1 mmol $S_2O_3^{2-}$

№	Тривалість електролізу, с	Знайдено $S_2O_3^{2-}$, ммоль	Похибка, %
2	480,3	0,09955	-0,45
3	484,9	0,10050	+0,50
4	484,1	0,10035	+0,35
5	480,0	0,09950	-0,50
6	481,7	0,09985	-0,15

У табл. 1 не зазначено результатів першого титрування – він вийшов суттєво заниженим, що зумовлено домішками йоду у вихідному розчині калій йодиду. Наступні п'ять результатів аналізу підтвердили коректність роботи гальваностатичного режиму роботи приладу. Розбіжність між уведеною та знайденою кількістю тіосульфату не перевищувала 0,5 % (табл. 1).

Потенціодинамічні випробування спершу виконали за допомогою резистивного еквівалента триелектродної електрохімічної комірки в широкому діапазоні значень поляризаційного опору – від 10 до 500 Ом. На кожному з чотирьох діапазонів струму виміряно по три вольтамперограми зі швидкістю розгортки 10, 50 і 250 мВ/с. Згідно з законом Ома вольтамперна залежність резистора – це пряма, що проходить через початок координат, з кутовим коефіцієнтом, що відповідає поляризаційному опору. Тобто, в ідеалі, для прямої $I = a + b \cdot E$ (де I – струм; E – напруга) параметр a повинен дорівнювати нулю, а параметр b – $1/R_w$ (де R_w – опір резистора). Одержані результати підтверджують коректну роботу приладу у потенціодинамічному режимі (табл. 2). Відхилення параметру a від теоретичного значення (0) на найтоншому діапазоні струму (± 10 мА) не перевищує 0,02 % від розмаху шкали струму, а на інших діапазонах ще нижче ($< 0,01$ %).

Таблиця 2

Результати потенціодинамічних випробувань

Table 2

Results of potentiodynamic tests

R_w , Ом*	v , мВ/с	Діапазон струму, мА	Рівняння ВА (I , мА; U , В)	$1/b$, Ом
9,96	10	± 1000 мА	$I = -0,04158 + 100,4219 \cdot E$	9,958
	50		$I = -0,04570 + 100,3968 \cdot E$	9,960
	250		$I = -0,04623 + 100,3655 \cdot E$	9,964
31,7	10	± 200 мА	$I = -0,02173 + 31,5391 \cdot E$	31,71
	50		$I = -0,02472 + 31,5409 \cdot E$	31,70
	250		$I = -0,02464 + 31,5412 \cdot E$	31,70
135,3	10	± 45 мА	$I = 0,00316 + 7,37991 \cdot E$	135,5
	50		$I = 0,00270 + 7,38025 \cdot E$	135,5
	250		$I = 0,00215 + 7,37991 \cdot E$	135,5
500,0	10	± 10 мА	$I = 0,00311 + 2,00064 \cdot E$	499,8
	50		$I = 0,00275 + 2,00057 \cdot E$	499,9
	250		$I = 0,00244 + 2,00056 \cdot E$	499,9

*Примітка. Дійсне значення, виміряне на Rigol DM3068.

Кутовий коефіцієнт (b) вольтамперних прямих чітко відповідає значенню поляризаційного опору – найвищу розбіжність у 0,15 % між R_w та $1/b$ зафіксовано на діапазоні струму ± 45 мА. На інших діапазонах вона не перевищує 0,04 % (табл. 2).

Щоб випробувати прилад у потенціодинамічному режимі роботи виміряли циклічну вольтамперограму розчину $K_4[Fe(CN)_6]$ у 0,1 М НСІ. Для цього скористались класичною триелектродною коміркою з платиновим робочим електродом, графітовим допоміжним електродом та насиченим аргентумхлоридним електродом порівняння. Потенціали максимумів катодної та анодної ділянок кривої задовільно відповідають теоретичним значенням для системи $[Fe(CN)_6]^{4-} - [Fe(CN)_6]^{3-}$ (рис. 4). Вимірювання проводили на найтоншому діапазоні струму (± 10 мА). У потенціостатах нижні струмові діапазони переважно є найбільш “проблемними” – саме на таких діапазонах часто спостерігають флуктуації/зашумлення на вольтамперних кривих, оскільки вимірювання струму відбувається з найвищою чутливістю.

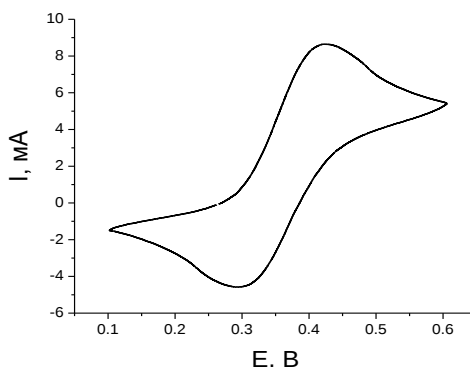


Рис. 4. Циклічна вольтамперограма 0,01 М розчину $K_4[Fe(CN)_6]$
Fig. 4. Cyclic voltammetry of 0.01 М $K_4[Fe(CN)_6]$

“Плавний” характер отриманої кривої (рис. 4), відсутність видимих осциляцій чи зашумлення свідчить про високу якість розробленого приладу та його коректну роботу у потенціодинамічному режимі.

5. Висновки

Перехід від інтегрованих у мікроконтролер до зовнішніх аналогових модулів, насамперед АЦП та ЦАП, хоч і призводить до помітного підвищення собівартості приладу (орієнтовно на 20–25 \$), є доцільним, оскільки суттєво покращує метрологічні характеристики приладу. Заміна механічних комутаторів (перемикачів) на програмно керовані електромагнітні реле для активування потрібного режиму роботи та вибору діапазону струму покращує функціонал приладу, зручність практичного використання та допомагає максимально автоматизувати навіть складні та тривалі електрохімічні експерименти. На противагу придбання відповідного електрохімічного обладнання провідних зарубіжних виробників [1–3] власноручне виготовлення потенціостатів потребує приблизно на два порядки менше фінансових затрат. Порівняно із саморобними приладами зарубіжних розробників [4–10] розроблений нами прилад не потребує рідкісних електронних компонентів, має кращі метрологічні характеристики, особливо точність вимірювання струму та потенціалу, та є універсальнішим. Відновлення в Україні галузі наукоємного приладобудування, серійне виробництво електрохімічного обладнання суттєво покращить апаратне оснащення вітчизняних навчальних та наукових лабораторій.

6. Подяка

Автори вдячні Фондації Саймонса (Simons Foundation, Award ID: SFI-PD-Ukraine-00014574) за фінансову підтримку.

-
1. Pine Research Instrumentation, Potentiostats: [Electronic resource]. Access mode: <https://pineresearch.com/shop/product-category/potentiostats/>
 2. Unilab Laboratory Equipment: [Electronic resource]. Access mode: <https://unilab.kiev.ua/>
 3. Electrochemical instruments: [Electronic resource]. Access mode: <https://potentiostat.ru/>.
 4. Anshori I., Ramadhan I., Ariasena E., Siburian R. et al. ESPotensio: A Low-Cost and Portable Potentiostat // Open Access J. 2022. Vol. 10. P. 1–18. DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/ACCESS.2022.3213725>
 5. Jenkins D., Lee B., Jun S., Reyes-De-Corcuera J., McLamore E. ABE-Stat, a Fully Open-Source and Versatile Wireless Potentiostat Project Including Electrochemical Impedance Spectroscopy // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166. P. B3056–B3065. DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/2.0061909jes>
 6. Caux M., Achit A., Var K. et al. PassStat, a simple but fast, precise and versatile open source potentiostat // HardwareX. 2022. Vol. 11. P. e00290. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2022.e00290>
 7. Dryden M., Wheeler A. DStat: A Versatile, Open-Source Potentiostat for Electroanalysis and Integration // PLoS ONE. 2015. Vol. 10. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0140349>

8. *Lopin P., Lopin K.* PSoC-Stat: A single chip open source potentiostat based on a Programmable System on a Chip // PLoS ONE. 2018. Vol. 13.
DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0201353>
9. *Chia-Hung Lee S., Burke P.* NanoStat: An open source, fully wireless potentiostat // Electrochim. Acta. 2022. Vol. 422. P. 140481.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140481>
10. *Setiyono R., Lestari T., Anggraeni A., Hartati Y., Bahti H.* UnpadStat Design: Portable Potentiostat for Electrochemical Sensing Measurements Using Screen Printed Carbon Electrode // Open j. Micromachines. 2023. Vol. 14. P. 268.
DOI: <https://doi.org/10.3390/mi14020268>.
11. *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).
12. *Patsay I., Yatskiv O.* Alternating current activation of analytical reactions // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2011. Iss. 52. P. 192–196 (in Ukrainian).
13. *Patsay I., Lozyn's'ka L.* Software upgrade of spectrophotometer ULAB-108UV // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2013. Iss. 54. P. 209–214 (in Ukrainian).
14. *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).
15. *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).
16. *Patsay I., Vorobec' D.* Fluorescent analyzer based on ultraviolet LEDs // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2016. Iss. 57 (1). P. 196–202 (in Ukrainian).
17. *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).
18. *Patsay I., Babi O., Rydchuk P., Tymoshuk O.* Multifunctional device for electrochemical analytical methods // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2020. Iss. 61 (1). P. 198–207 (in Ukrainian).
19. *Nikolaychuk O.* New families of microcontrollers C8051F41x from company SiLabs with reduced supply voltage // Shemotehnika. 2006. Iss. 6. P. 6–9 (in russian).
20. *Gladshstein M. A.* Mixed signal Microcontrollers C8051Fxxx of Silicon Laboratories Company. moscow: Dodeka-XXI, 2008. 336 p. (in russian).
21. *Lebedev M. B.* CodeVisionAVR. The beginner's guide. moscow: Dodeka-XXI, 2008. 592 p. (in russian).
22. *Patsay I. O.* Potentiostat-galvanostat MTech EW-1000 [Electronic resource]. Access mode: <http://mtech-lab.com.ua/devices.htm>

MTECH EW-1000 – UNIVERSAL DEVICE FOR ELECTROCHEMICAL RESEARCH AND ANALYSIS

I. Patsay*, K. Kret, S. 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 potentiostat-galvanostat MTech EW-1000 based on microcontroller ATmega8, extremely low-noise 24-bit analog-to-digital converter ADS1255 and 16 bit voltage output digital-to-analog converter AD5541 has been designed. Also we used REF3125 – precision (15 ppm/oC) voltage reference 2.5 V. The potentiostat-galvanostat controls the potential between the working electrode and the reference electrode in range ± 5 V. The potentiostat-galvanostat has four ranges of measured current with programmed selecting from ± 10 to ± 1 A. The device can measure voltammograms under high sweep rate up to 500 mV/s. The device is equipped with RS232-USB converter based on CP2102 chip for communication with the computer through USB port.

Computer program on Visual Basic 6 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 EW-1000 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: coulometric titration of thiosulfate with electro-generated iodine and cyclic voltammetry of ferrocyanide/ferricyanide redox couple.

Keywords: potentiostat, galvanostat, microcontroller, voltammetry, coulometric titration, MTech EW-1000.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024

Прийнята до друку 21.01.2025