

UNIVERZÁLNÍ ELEKTROANALYTICKÝ SYSTÉM

MICHAL DŘEVÍNEK^a a FRANTIŠEK TROJÁNEK^b

^aUNESCO Satelitní centrum pro stopové prvky, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, e-mail: Michal.Drevinek@hornet.cz, ^bKatedra chemické fyziky a optiky, Matematicko-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova, Ke Karlovu 3, 120 00 Praha 2, e-mail: trojaneck@karlov.mff.cuni.cz

Došlo dne 18.XII.1999

Klíčová slova: voltametrie, polarografie, elektrochemický analyzátor

Úvod

Vývoj instrumentace pro polarografii a voltametrii má v českých zemích dlouholetou tradici, počínající sestavením prvního polarografu Heyrovským a Shikatou¹ v roce 1925. Od té doby byla vyvinuta celá řada typů přístrojů, od mechanických s hodinovým strojem coby „řídící jednotkou“ přes elektronkové z 50.–60. let až po systémy s operačními zesilovači², které posunuly možnosti elektroanalytické chemie do oblastí stopové a ultrastopové analýzy³. Se zavedením operačních zesilovačů a s tím souvisejícím obnovením zájmu o voltametrické techniky v 70. letech se vývoji voltametrické instrumentace začala věnovat celá řada zahraničních firem. Bohužel, počátkem 90. let, kdy začalo prudké pronikání výpočetní techniky do mnoha oborů lidské činnosti, došlo u nás zároveň v souvislosti s rozpadem podniku Laboratorní přístroje k ukončení vývoje voltametrické instrumentace a implementace výpočetní techniky se v tomto směru většinou omezila pouze na nahrazení analogových záznamových zařízení počítačem^{4,5}.

Jediným dostupným systémem, který alespoň částečně využil možností výpočetní techniky nejen pro akvizici dat, ale i pro řízení experimentu, byl voltametrický analyzátor Eko-Tribo Polarograf⁶ firmy Polaro-Sensors (Praha). Použití tohoto analyzátoru je však značně limitováno – jak malým počtem využitelných voltametrických technik, tak nemožností připojení a řízení různých periferních zařízení. Proto byl na základě tohoto přístroje vytvořen zcela nový elektroanalytický systém, vyznačující se maximální univerzálností a vysokým stupněm automatizace.

Experimentální část

Požadavky na systém

Vzhledem k široké škále používaných elektrochemických technik, typů elektrod, uspořádání měření a možnostem jejich kombinací bylo nutno definovat určité základní požadavky, které musí moderní elektroanalytický systém splňovat.

Voltametrie je nejčastěji používána pro stanovení kovů

(v analýze životního prostředí, klinické analýze, chemickém průmyslu). Oproti spektrálním metodám (atomové absorpční spektrometrii s plamenovou nebo elektrotermickou atomizací, atomové emisní spektrometrii) vykazuje celou řadu výhod – nižší detekční limity, možnost stanovení různých oxidačních stavů, nízké provozní náklady. Nevýhodou je však delší doba analýzy, která komplikuje použitelnost voltametrických technik v laboratorních s větším počtem zpracovávaných vzorků. Proto je nutné, aby systém umožňoval plnou automatizaci měření a s ní úzce související možnost měření v průtokovém uspořádání. To zároveň vyžaduje ovládání periferních zařízení (ventilů, čerpadla, dávkovače vzorků apod.). Další možností, jak zkrátit dobu analýzy, je implementace rozpouštěcí chronopotenciometrie (PSA), která nevyžaduje časově náročné odstranění rozpuštěného kyslíku; navíc je tato technika málo citlivá k rušivým vlivům povrchově aktivních látek přítomných ve většině reálných matric, což zjednodušuje předúpravu vzorku.

Pro studium mechanismů elektrochemické redukce organických sloučenin je nezbytná možnost práce se rtuťovou kapající elektrodou (RKE), kdy je signál oproti práci s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE) mnohem méně ovlivněn adsorpčními jevy. Při stanovení organických látek je často nutné použití některé separační metody (např. HPLC) k oddělení analytu od ostatních komponent vzorku – systém proto musí umožňovat měření s časovou základnou, aby ho bylo možné použít jako elektrochemický detektor.

Trendem v konstrukci laboratorních přístrojů spojených s počítačem je minimalizace ovládacích prvků a komunikační rozhraní je realizováno virtuálním přístrojovým panelem⁶. Vzhledem k velkému množství možných variant potenciálových programů a celých měřících sekvencí musí být nezbytnou součástí přístroje možnost vytvoření libovolného uživatelského profilu, který řídí průběh měření. Pro návrh těchto profilů je třeba vytvořit uživatelsky příjemné grafické rozhraní, které nebude po obsluze vyžadovat znalost množství příkazů a jejich syntaxe. Zároveň je zcela zřejmé, že systém musí podporovat multitasking (paralelní zpracování procesů) a zachovat tak během měření využitelnost počítače i k jiným účelům (vyhodnocování dříve naměřených dat, zpracování textových a databázových souborů apod.).

Úprava hardware

Jako základ přístroje byl použit Eko-Tribo polarograf firmy Polaro-Sensors, na kterém bylo provedeno několik zásadních změn a řada drobných úprav.

Stávající karta pro ISA sběrnici s AD/DA převodníky byla nahrazena rychlou multifunkční kartou pro akvizici dat PCI-9111HR (ADLink Technology Inc., Tchajwan). Tato 16-bitová karta pro PCI sběrnici vybavená FIFO pamětí umožňuje vzorkování dat s frekvencí až 110 kHz (doba konverze 8 μs); analogový výstup je použit pro řízení potenciostatu/galvanostatu a 16 digitálních výstupů pro ovládání periférií.

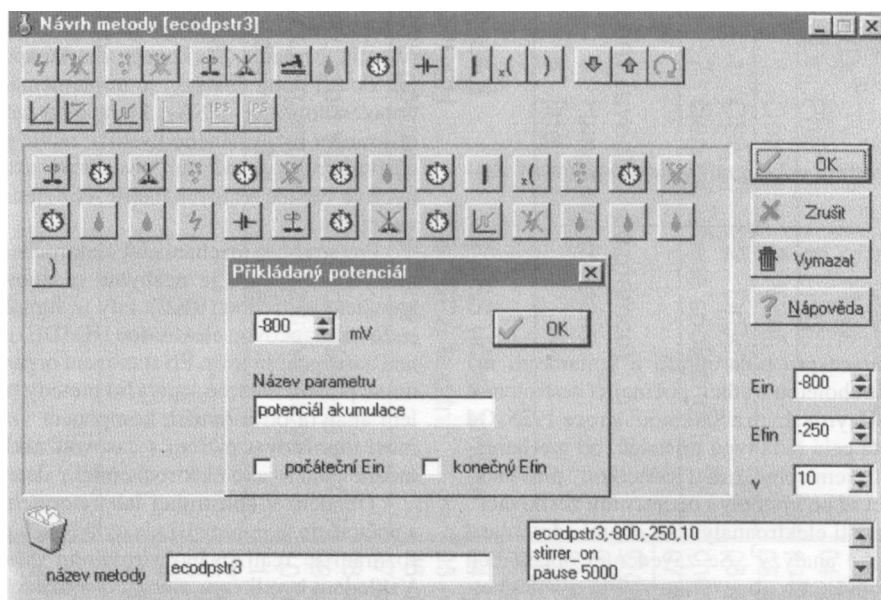
Analogová část systému byla rozšířena o galvanostat a zapojení proudového sledovače je upraveno tak, aby podle použité techniky mohl pracovat buď jako převodník proud–napětí, nebo jako napětový sledovač. Zároveň byly přidány obvody pro úpravu TTL signálů řídících některá periferní zařízení.

Pro měření v průtokovém uspořádání byl systém doplněn

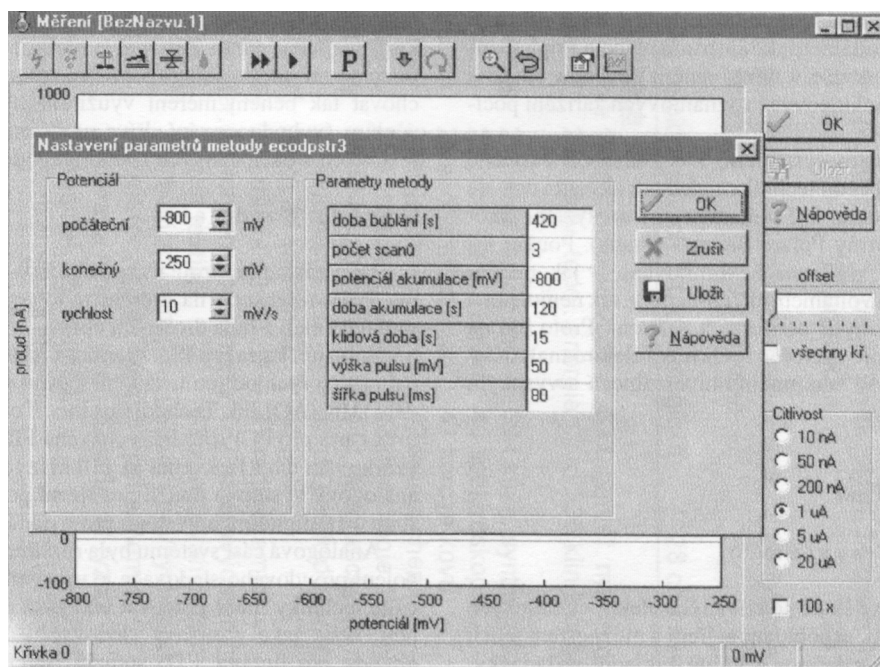
o 20-místný karuselový zásobník vzorků a peristaltické čerpadlo PCD-22 s externím ovládáním, sloužící k transportu vzorku ze zásobníku do elektrochemické cely. Ventil pro ovládání přívodu inertního plynu byl nahrazen elektricky řízeným trojcestným ventilem v teflonovém provedení (Cole-Parmer, USA), kterého je možno použít i pro kontrolu průtoku kapalin.

Z důvodu zachování maximální jednoduchosti systému jsou výstupní digitální signály ovládající míchátko a ventil

přívodu inertního plynu použity v průtokovém uspořádání pro řízení jiných periférií. Míchátko, které zajišťuje v klasickém uspořádání stripping analyzy transport analytu k pracovní elektrodě, je v průtokovém měření nahrazeno činností čerpadla; proto i ovládací signály pro míchátko mohou být použity pro řízení čerpadla. Odstranění kyslíku z roztoku, které je v případě stacionární elektrochemické cely realizováno probubláním inertním plynem, je v průtokovém uspořádání založeno na průchodu kyslíku semipermeabilní membránou do



Obr. 1. Okno Návrh metody s následujícím výběrem metody pro stanovení Cd a Pb v pitné vodě technikou DPASV na HMDE



Obr. 2. Okno Měření s nastavením parametrů pro stanovení Cd a Pb v pitné vodě technikou DPASV na HMDE

prostoru s nulovým parciálním tlakem O_2 během transportu vzorku k elektrodě⁷. Proto lze ventil a jeho řídicí signál použít např. pro promývání systému mezi jednotlivými vzorky nebo k výměně elektrolytu po akumulaci analytu na pracovní elektrodě.

Řídicí software

Pro řízení systému bylo vytvořeno ve vývojovém prostředí Delphi 4.0 (Borland) zcela nové programové vybavení, pracující jako 32-bitová aplikace pod operačními systémy Microsoft Windows 95/98. Celý program je kvůli přehlednosti koncipován do několika základních oken:

Hlavní okno slouží k zadání identifikace a popisu vzorku a vstupu některých základních hodnot použitých pro výpočet při hodnocení (měřený objem, alikvotní objem, koeficient ředění, navážka apod.). Zároveň lze v tomto okně vybrat metodu měření nebo provést návrh nové metody. Programování systému je řešeno zcela originálním způsobem – návrh metody je realizován jako sekvence jednotlivých akcí, které jsou v postupném pořadí skládány ve formě ikon vybíraných z nástrojové lišty (obr. 1). Akcím potenciálu, času a proudu lze přiřadit reálné hodnoty a jejich kombinací tak vytvářet libovolné metody. Stejným způsobem je umožněna tvorba libovolného potenciálového programu, takže lze pracovat nejenom klasickými technikami na RKE s řízenou dobou kapky (tast, diferenční pulsní a normální pulsní polarografie) nebo stacionárních elektrodách (DC, cyklická, normální pulsní, diferenční pulsní a square-wave voltametrie, stripping techniky), ale provádět i méně běžná elektrochemická měření (pseudoderivativní pulsní polarografii, potenciometrickou stripping analýzu, pulsní amperometrickou detekci, studium elektrokapilárních křivek, coulometrii za konstantního potenciálu a pod.).

Okno Měření je kombinací virtuálního přístrojového panelu a displeje, na kterém jsou v reálném čase zobrazována měřená data. Z tohoto okna lze zároveň manuálně ovládat některé prvky systému. Okna Křivky, Série a Parametry obsahují funkce pro editaci a zpracování naměřených dat, definování a editaci sérií měření a nastavení některých parametrů (potenciálové a časové rozlišení, testovací podmínky měření, nastavení pracovních adresářů apod.). Výsledky měření, zpracováváné v okně Hodnocení, mohou být uváděny včetně intervalu spolehlivosti, což urychluje zpracování dat a zároveň eliminuje případné chyby v systému analýz. Pro vyhodnocování křivek, majících charakter vlny, byla vytvořena funkce „2 základních linií“ k odečtení výšky vlny při hodnotě půlv-

nového potenciálu. Součástí systému je i integrovaná kontextová nápověda, usnadňující obsluhu práci s přístrojem.

Závěr

Byl navržen a zkonstruován generačně nový typ elektroanalytického systému. Na rozdíl od dosud dostupné instrumentace, koncipované jako kompaktní systémy s několika předdefinovanými technikami, se popsáný přístroj vyznačuje maximální otevřeností a univerzálností. Vysoký stupeň automatizace a snadný princip jeho programování umožňují jeho široké využití jak v provozních laboratořích, tak v oblasti výzkumu a výuky.

LITERATURA

1. Heyrovský J., Shikata M.: *Rec. Trav. Chim.* 44, 496 (1925).
2. Kalvoda R.: *Operational Amplifiers in Chemical Instrumentation*. E. Horwood, Chichester 1975.
3. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*. SNTL, Praha 1977; *Electrochemical Stripping Analysis*. E. Horwood, Chichester 1976.
4. DataApex: *Program Polar* – firemní materiál, Praha 1990.
5. Metelka R., Švancara I., Strelec M., Dušek F., Vytřas K.: *Sci. Pap. Univ. Pardubice, Ser. A* (1999), v tisku.
6. Polaro-Sensors: *Eko-Tribo Polarograf* – firemní materiál, Praha 1991.
7. Opekar F.: *Chem. Listy* 89, 590 (1995).
8. Trojánek A., Holub K.: *Anal. Chim. Acta* 121, 23 (1980).

M. Dřevínek^a and F. Trojánek^b (^aUNESCO Trace Element Satellite Center, J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, ^bDepartment of Chemical Physics and Optics, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague): **A Universal Electroanalytical System**

A new computer-controlled electroanalytical system suitable for the training requirements at schools as well as for performing routine analyses in laboratories is described. Programming of the system, based on graphically oriented interface, allows to simply create user-defined profiles and to use a wide range of electroanalytical techniques, including polarography on DME, various stripping techniques on HMDE and solid electrodes, chronopotentiometric and chronoamperometric measurements, etc.