

Г. И. Гумерова, Э. В. Гоголь, С. В. Смирнова,
Ю. А. Тунакова

ВИРТУАЛЬНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ ДИОКСИНОПОДОБНЫХ КСЕНОБИОТИКОВ

Ключевые слова: диоксины, вольтамперометрический анализатор, среда графического программирования LabVIEW.

Аналитические лаборатории по контролю данных соединений используют методики EPA, основанные на сочетании хроматографии и масс-спектрометрии. Авторами предлагается простой и дешевый метод электрохимического определения диоксинов, основанный на использовании ферментативных биосенсоров и усовершенствованного виртуального вольтамперометрического анализатора.

Keywords: dioxins, voltammetric analyzer, graphical programming environment LabVIEW.

Analytical laboratory under the control of these compounds using methods EPA, based on a combination of chromatography and mass spectrometry. The authors propose a simple and cheap method of electrochemical determination of dioxins based on the use of enzymatic biosensors and advanced virtual voltammetric analyzer.

Диоксиноподобные соединения являются одними из приоритетных токсикантов окружающей среды, требующие постоянного контроля. Выходные характеристики большинства существующих электрохимических приборов позволяют проводить измерения до концентраций не ниже 10^{-6} М, однако природоохранные нормы требуют осуществлять контроль некоторых ксенобиотиков, в число которых входят диоксиноподобные соединения, в концентрациях 10^{-9} – 10^{-12} М [1]. Усовершенствование прибора должно обеспечить снижение диапазона определяемых концентраций, миниатюризацию и снижение стоимости. Усовершенствуемый прибор должен быть оснащен автоматической системой подавления фоновых токов электрохимической ячейки, которая в совокупности с оригинальными техническими и программными решениями позволяет:

- снизить требования к рабочим электродам;
- повысить селективность обнаружения химических элементов;
- устранить остаточное влияние мешающих факторов матрицы пробы путем компенсации ее фонового тока и обработкой ультрафиолетовым облучением;
- упростить управление и обработку информации [2].

Все вышеуказанные задачи решаются созданием виртуального вольтамперометрического анализатора с использованием в качестве основного регистрирующего устройства платы для ввода/вывода данных Advantech-1710L и измерительной платы для усиления сигнала. При этом в качестве регистратора и преобразователя информации предлагается использовать ординарный персональный компьютер и виртуально-ориентированную среду графического программирования LabVIEW. Созданный виртуальный вольтамперометрический анализатор позволил значительно понизить предел определяемых концентраций (до 10^{-12} М), упростить методику анализа и сделать возможным

мобильность прибора для проведения измерений в полевых условиях [3].

Электрохимическая ячейка в усовершенствованном приборе подсоединена к измерительной плате (ИП), предназначенная для усиления и измерения сигнала, идущего на плату Advantech- 1710L, а от нее на виртуальный вольтамперметр, созданный при помощи среды графического программирования LabVIEW на ПК или другом подобном устройстве (ноутбуке). Пользователем через интерфейс виртуального вольтамперметра задаются параметры анализа (потенциал, характерный для окисления/восстановления определяемого вещества и скорость развертки), поступающие через плату Advantech- 1710L на микроконтроллер ИП, который задает линейно изменяющееся поляризующее напряжение с определенной скоростью развертки и подает сигнал в цифровом виде на источник поляризующего напряжения. Далее сигнал подается на электроды в электрохимической ячейке, где под действием приложенного потенциала начинается происходить электрохимическая реакция, сопровождающаяся переносом электронов.

В состав источника поляризующего напряжения ИП входят: цифроаналоговый преобразователь, для преобразования заданного сигнала в цифровом виде в аналоговый, фильтр низких частот (ФНЧ) и потенциостат. Источник поляризующего напряжения вырабатывает, во-первых, регулируемое постоянное напряжение, соответствующее значению потенциала электрода сравнения, во-вторых, сканирующее напряжение (напряжение развертки), изменяющееся во времени в отрицательную по линейному закону с регулируемой амплитудой (при вольтамперометрическом режиме измерения). Для достаточно подробного воспроизведения волны или пика вольтамперограммы величина одиночной ступени развертки должна быть существенно меньше $(nq)^{-1}$. Результирующее поляризующее напряжение формируется на выходе потенциостата, на вход которого подается напряжение,

используемое для изменения амплитуды импульсов по линейному закону.

Потенциостат предназначен для автоматического контроля потенциала электрода сравнения (при измерении вольтамперной характеристики) т.е. его соответствия заданному поляризующему напряжению. Такой контроль осуществляется за счет того, что поступающая на вход потенциостата и многократно усиленная разность поляризующего напряжения $-E(t)$ и напряжения обратной связи $E_{сн}(t)$, снимаемого с индикаторного электрода (относительно электрода сравнения), автоматически управляет напряжением на электроде сравнения так, что эта разность поддерживается на уровне пренебрежимо малой величины, т.е. $E_{сн}(t) \approx -E(t)$. Следовательно потенциал индикаторного электрода $E_{ис}(t) = -E_{сн}(t) \approx E(t)$.

Сигнал-отклик, получаемый в результате потенциостатического воздействия на ячейку, в виде тока индикаторного электрода преобразуется в пропорциональное току напряжение, которое поступает на усилитель ИП и ФНЧ, который выполняет определенные виды селекции информативной составляющей сигнала. Причем, измерение малых токов в ИП выполняется таким образом, что при уменьшении сигнала-отклика последовательно подключаются два дополнительных усилителя, установленных после преобразователя тока в напряжение. Первый из них включается при снижении силы тока до 10^{-9} А, а второй – до 10^{-12} А.

Далее отфильтрованный сигнал поступает на аналогово-цифровой преобразователь (АЦП). Сигнал в цифровом виде, соответствующий определенному информационному параметру сигнала (амплитуде, среднему значению), поступает на микроконтроллер. Это устройство синхронизирует преобразование сигнала с поляризующим воздействием. После чего через выходы ИП сигнал поступает на плату Advantech-1710L и отображается в виде вольтамперограммы на графическом индикаторе программы LabVIEW, где так же происходит автоматический расчет концентрации определяемого вещества по измеренному току.

Виртуальный вольтамперометрический анализатор (ВВА) состоит из интерактивного интерфейса пользователя, диаграммы прохождения данных, которая служит исходным текстом, и пиктограммы соединения (входы и выходы), которые позволяют ВВА быть вызванными из VIs более высокого уровня.

Более определенно, проектируемый ВВА структурирован следующим образом. Интерактивный интерфейс пользователя ВВА назван «лицевой панелью», потому что он моделирует панель реального прибора. Лицевая панель содержит кнопки, переключатели, индикаторы, диаграммы, графики, и другие средства отображения и управления. Вводятся данные, используя мышь и клавиатуру (имитируя действия с реальной передней панелью), и затем просматриваются результаты на экране компьютера.

ВВА получает команды от блок-схемы, (состоящей из VIs более низкого уровня и примитивов), которая создавалась на языке визуального проектирования «G». Блок-схема – это иллюстрированный алгоритм действий ВВА, одновременно являющийся исходным текстом ВВА (рис. 1).

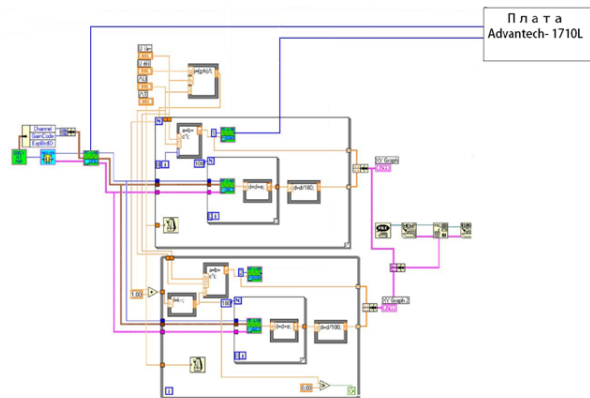


Рис. 1 - Блок – диаграмма обработки сигнала виртуальным вольтамперметром, созданным в среде графического программирования LabVIEW

Пиктограммы соединений ВВА и связи между ними работают подобно разъёмам и соединяющей шине в реальных приборах, и необходимы для того, чтобы VIs могли обмениваться данными друг с другом. Пиктограммы соединений и связи между ними позволяют использовать свои VIs как модули в других VIs.

При наличии всех этих свойств LabVIEW однозначно является средством визуального модульного проектирования. Создавая ВВА, разбивали свой прикладной алгоритм на ряд субалгоритмов, которые также можно разбить ещё раз, до тех пор, пока сложный прикладной алгоритм не превратится в ряд простых подзадач (рисунок 2). Формировали ВВА, чтобы выполнить каждую подзадачу, а затем объединить эти VIs на другой блок-схеме, чтобы выполнить глобальную задачу. В итоге, усовершенствуемый вольтамперметр содержит совокупность субVIs, которые являются совокупностями функций LabVIEW.

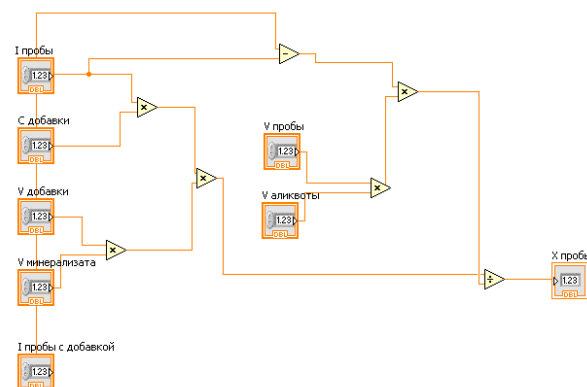


Рис. 2 - Алгоритм расчета концентрации по определяемой силе тока

Отладка алгоритма намного облегчается тем, что можно выполнять каждый субВИ отдельно от остальной части прикладной задачи. Кроме того, многие субВИs низкого уровня часто выполняют типовые действия, общие для различных прикладных задач, так, что можно разработать специализированный набор субВИs хорошо подходящий для нужных задач.

Система контролирует преобразования основных величин. С учетом того, что в средствах измерений осуществляются преобразования физических величин, при создании их моделей возникает необходимость изменения размерности. Для этого применяются операции Convert Unit и Cast Unit Bases.

Далее производилась отладка прибора на реальных пробах с использованием ферментативного биосенсора в качестве индикаторного электрода. В результате были получены вольтамперные пики, характеристики которых сравнивались с полученными ранее на существующем вольтамперметрическом комплексе СТА-1. Вольтамперная кривая, при наименьшем регистрируемом токе представлена на рисунке 3. Кривая имеет такой вид потому что, программа записывает в памяти оригинальный вид вольтамперной зависимости, а на экран выводится амплитуда полезного тока для удобства визуальной фиксации.

Параметры электрических сигналов можно изменять в широких пределах, добиваясь оптимальных значений для различного состава исследуемых растворов. Параметры могут задаваться в интерфейсной программе прибора перед каждым экспериментом.

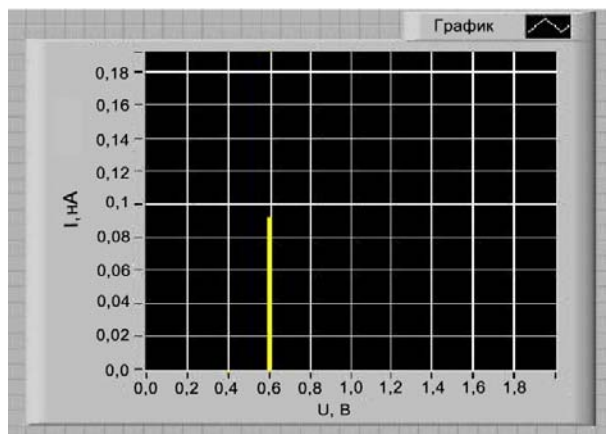


Рис. 3- Пик окисления фенола при наименьшем регистрируемом токе

Т.о. применение современных технологий позволяет создать более современную компоновку вольтамперметрического анализатора с большим, чем у существующих приборов диапазоном определяемых концентраций, и дает возможность использовать его не только в лаборатории стационарно, но и для экспресс - анализов в составе передвижной лаборатории.

Литература

1. Г.И. Гумерова, Э.В. Гоголь, Ю.А. Тунакова, М.Н. Исхакова, Д.А. Богданова, Вестник Казан.технол.ун-та, Т.16, № 1, 163-167 (2013)
2. Г.И. Гумерова, А.Т. Галиева, Э.В. Гоголь, Вестник КГТУ им.А.Н. Туполева, № 1, 125-130 (2013)
3. Г.И. Гумерова, Э.В. Гоголь, А.Н. Глебов, Вестник КГТУ им.А.Н. Туполева, № 2, 54-56 (2009).

© **Г. И. Гумерова** – ст. препод. каф. общей химия и экологии КНИТУ им. А.Н. Туполева – КАИ, geri6872@mail.ru; **Э. В. Гоголь** – канд. хим. наук. доц. той же кафедры, ellinagogol@bk.ru; **С. В. Смирнова** – канд. техн. наук, доц. каф. приборов и информационно-измерительных систем КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ, sv.smirnova@gmail.ru; **Ю. А. Тунакова** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, juliaprof@mail.ru.

© **G. I. Gumerova** - senior teacher of "General Chemistry and Ecology", KNRTU named after A.N.Tupolev - KAI (KNRTU-KAI), geri6872@mail.ru; **E. V. Gogol** - Ph.D., Associate Professor of "General Chemistry and Ecology", KNRTU-KAI, ellinagogol@bk.ru; **S. V. Smirnova** - Ph.D., Associate Professor of "Machinery and information-measuring systems", KNRTU-KAI, sv.smirnova@gmail.ru; **Ju. A. Tunakova** - Doctor of Chemistry, Professor of "Technology of plastics", KNRTU, juliaprof@mail.ru.