

## ОБЗОРЫ

УДК 543.25 + 543.253

© В. Е. Казаков, Г. К. Будников

**К КОНЦЕПЦИИ СОВРЕМЕННОГО ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА**

Приведены сравнительные характеристики современных полярографов (вольтамперографов), выпускаемых как известными фирмами — производителями аппаратуры для электрохимических исследований, так и относительно молодыми компаниями. Дана общая оценка современного состояния рынка этих аналитических приборов и тенденций развития производственных технологий в ближайшем будущем.

**ВВЕДЕНИЕ**

Сложность современных задач эколого-аналитического мониторинга токсикантов, охраны здоровья населения, оценки качества различной продукции, в том числе и пищевой, заставляет исследователей привлекать для их разрешения все современные высокочувствительные методы аналитической химии, включая и вольтамперометрию (полярографию). Поэтому в хорошо оснащенной лаборатории, решающей эколого-аналитические и медико-биологические проблемы, а также задачи диагностики и сертификации материалов и изделий из них, как правило, имеется вольтамперометрическая аппаратура. К достоинствам современного вольтамперографа следует отнести относительную простоту работы на нем, дешевизну прибора, высокую чувствительность, достаточную селективность и экспрессность определения, возможность автоматизации процесса измерения аналитического сигнала, поскольку он уже изначально имеет электрическую природу [1, 2]. Последнее, в свою очередь, облегчает возможность организации периодического (on-line) или непрерывного (in-line) контроля состава исследуемого раствора или автоматизированного управления производственными процессами [2, 3].

В настоящее время наблюдается тенденция роста числа предложений аппаратуры для вольтамперометрии и электрохимии, обладающей возможностью микропроцессорного или программно-управления [3, 4]. Информацию о соответствующих приборах можно найти в каталогах фирм-изготовителей [4], проспектах и буклетах различных выставочных мероприятий, как правило, приуроченных к крупным международным и отечественным конференциям или симпозиумам [5]. Достаточно большое количество информации о приборах для электрохимии и вольтамперометрии ведущих зарубежных фирм можно найти в международной компьютерной сети Интернет [5], причем большинство компаний, как отечественных, так и зарубежных, охотно предоставляют дополнительную информацию по первому же запросу потенциального клиента. Анализируя эту информацию, подготовленный пользователь в большинстве слу-

чаев может сделать далеко идущие выводы не только о таких очевидных характеристиках приборов, как возможность реализации необходимых экспериментатору приемов электрохимического или вольтамперометрического исследования, технических параметрах, в том числе точности измерения, но также и об опыте компании-производителя на рынке аналитического оборудования для электрохимии и вольтамперометрии, надежности приборов и уровне сервисного обслуживания покупателя. Существующие факторы, связанные с помехами и искажением аналитического сигнала, могут быть преодолены или значительно уменьшены, если использовать соответствующие электроды [7], специальные формы поляризующего напряжения и условия электролиза анализируемых проб [8], что в свою очередь легко достигается за счет широкого применения в современной вольтамперометрической аппаратуре средств микропроцессорной техники, позволяющих также эффективно выделять сигнал в условиях наличия посторонних помех и искажений.

Представляет интерес кратко рассмотреть продукцию ряда зарубежных и отечественных предприятий-изготовителей электроаналитического оборудования, разрабатывающих и изготавливающих аппаратуру для электрохимии и вольтамперометрии. Критерием включения той или иной компании в настоящий обзор являлось наличие в ее производственной программе моделей такой аппаратуры, управляемой при помощи встроенного микропроцессора или внешнего персонального компьютера (ПК), как наиболее передовой в техническом отношении на сегодня. Авторами принята попытка показать возможности аппаратуры этого класса в плане влияния технических решений и инженерной концепции современного вольтамперографа на саму организацию процесса работы на приборе конечного пользователя — химика-аналитика, и в то же время дать общие технические сведения, могущие заинтересовать также и инженера-разработчика, создающего такую аппаратуру для российского и зарубежного рынков [3]. Определенное внимание уделено концепциям автоматизации вольтамперометрического анализа и оценке точности измерения, достигаемой при эксплуатации приборов, управляемых от микро-

процессора или ПК. Приведенная далее в обзоре последовательность очерков-описаний продукции ряда производителей аппаратуры для электрохимии и вольтамперометрии выстроена авторами исходя из собственной субъективной оценки вклада того или иного производителя в разработку принципиально новых и технически передовых решений конструкции приборов, оригинальных периферийных устройств к ним, а также современного программного обеспечения [4]. Исходя из этого, несколько большее внимание по сравнению с остальными производителями, представленными в настоящем обзоре, уделено продукции компаний Bioanalytical Systems (США) и Radiometer (Нидерланды), так как, по мнению авторов, даже сведения о прошлых тенденциях развития линии вольтамперометрического оборудования этих фирм могли бы привлечь определенное внимание со стороны российских производителей вольтамперометрической аппаратуры.

#### BIOANALYTICAL SYSTEMS, INC.

Получившая известность с середины 80-х годов именно благодаря своим приборам для электрохимии и вольтамперометрии американская компания Bioanalytical Systems предлагает в настоящее время,

наряду с приборами с традиционным управлением, две модели вольтамперографов, управляемых от внешнего ПК. Строго говоря, наиболее мощный и многофункциональный из этих приборов — модель BAS 100B/W (рис. 1) — предлагается покупателям даже не как вольтамперограф, а как универсальное оборудование для проведения электрохимического и / или вольтамперометрического эксперимента, по терминологии фирмы — “электрохимическая рабочая станция”. Весьма оригинальная инженерная концепция этого прибора имеет свою предысторию в приборах BAS 100-й серии — BAS 100, BAS 100A, BAS 100B — выпускаемых фирмой с начала 80-х гг. Необходимо отметить, что технические решения, заложенные в начальных моделях данной серии, оказали впоследствии достаточно сильное влияние на развитие электроаналитического приборостроения в целом, так что в рамках данного обзора представляется интересным кратко рассмотреть эволюцию вольтамперографов Bioanalytical Systems с управлением от встроенного микропроцессора или внешнего ПК.

Так, разработанный в 1983 г. “кибернетический потенциостат” BAS 100 являлся, по утверждению фирмы, “... первым выпускаемым серийно и коммерчески доступным вольтамперографом с управлением от встроенного микропроцессора”;



Рис. 1. “Электрохимическая рабочая станция” BAS 100B/W (1993–1998 гг.)



Рис. 2. Вольтамперограф с микропроцессорным управлением BAS 100A (1983–1986 гг.) в варианте комплектации модулем усилителя малых токов PA 1 и экранированным стендом ячейки стационарных электродов С 2

конструктивно он представлял собой комбинацию трех моноблочных устройств: не содержащего каких-либо органов управления системного блока, монохромного монитора и стандартной клавиатуры персонального компьютера. Важным следствием такой архитектуры стала принципиально иная в сравнении с традиционными моделями вольтамперометрической аппаратуры организация процесса управления прибором, осуществляемого при помощи системы команд, набираемых пользователем на клавиатуре, в интерфейсе, сходном с “командной строкой” операционной системы (ОС) MS-DOS. Использование встроенного микропроцессора Zilog Z-80 и микропрограммного ПЗУ позволило логически унифицировать систему команд управления прибором и предоставило пользователю BAS 100 возможность использовать такие недоступные приборам с традиционным управлением функции, как оцифровка экспериментальных данных в реальном времени с последующей их записью на информационные носители ПК, с дальнейшей их обработкой по наиболее употребительным в электрохимической практике алгоритмам преобразования данных, таких как приведение координатных осей к стандартному виду представления Ансона, Котрелла и Тафеля, вычитание фоновых вольтамперных кривых и др. Следующие модели 100-й серии использовали, по сути дела, ту же удачно найденную инженерную концепцию прибора, каждый раз лишь расширяя возможности предыдущей модели в плане увеличения числа доступных пользователю способов поляризации рабочего электрода и рутинных процедур их применения в электрохимическом эксперименте, а также методов обработки аналитического сигнала. Вторая модель 100-й серии — анализатор BAS 100A (рис. 2) — впервые начал комплектоваться периферийными

устройствами производства Bioanalytical Systems: модулем вращающегося дискового электрода RDE-1, модулем регистрации малых токов LCM

(Low Current Module) и модулем препаративного электролиза PWR — причем управление этими периферийными устройствами могло осуществляться непосредственно с клавиатуры вольтамперометрического анализатора, для чего микропрограммно были реализованы новые команды управления комплексом вольтамперограф — периферийное устройство. Еще больше расширив в модели BAS 100B номенклатуру доступных пользователю прибора методик проведения электрохимического эксперимента и способов обработки экспериментальных данных, Bioanalytical Systems предложила называть этот анализатор “электрохимической рабочей станцией”, подчеркивая тем самым универсальность прибора, его настраиваемость и “приспособляемость” под нужды конкретного пользователя путем программных настроек, выбора режимов работы и возможности подключения конкретных периферийных устройств. В свою очередь, анализатор BAS 100B мог обмениваться данными с внешним ПК с целью их сохранения и последующей обработки, т.е. мог быть включен как “рабочая станция” непосредственно в локальную компьютерную сеть аналитической лаборатории. Разработанная в 1992 г. и выпускаемая вплоть до настоящего времени “электрохимическая рабочая станция” BAS 100B/W позволила использовать преимущества графического интерфейса пользователя (ГИП) самой прогрессивной для того времени операционной системы — Microsoft Windows версии 3.1, причем необходимо отметить, что достигнуто это было путем относительно небольших технических изменений, мало затрагивающих принципиально электрическую схему прибора и заключающихся,

главным образом, в перепрограммировании постоянного запоминающего устройства (ПЗУ) прибора. Оригинальность технического решения, использованного инженерами BAS, заключалась в способе, благодаря которому, казалось бы, очевидные технические недостатки конструкции приборов серии BAS 100 были не только успешно преодолены, но, едва ли, не обращены в преимущества. Дело в том, что, как уже упоминалось выше, основой архитектуры вольтамперографов BAS 100-й серии был микропроцессор Zilog Z-80, морально устаревший к началу 90-х гг. и несовместимый с системой команд процессоров семейства Intel 80x86. Из этого следовала невозможность реализации графического интерфейса пользователя на основе ОС Windows 3.1; разработка же собственной ОС с графическим интерфейсом пользователя была слишком сложной задачей для относительно небольшой приборостроительной фирмы, каковой была Bioanalytical Systems в начале 90-х гг., и к тому же такое решение потребовало бы практически полной переделки прибора, поскольку быстроедействие микропроцессора Zilog было явно недостаточно для производительной работы с ГИП, хотя его использование и позволяло осуществлять достаточно производительную выборку и обработку экспериментальных данных (табл. 1). Вместе с тем, к 1991 г. изменился и компьютерный парк аналитических лабораторий промышленно развитых стран: персональный IBM-совместимый компьютер с процессором класса Intel 386 перестал быть "роскошью" для ученого и превратился в достаточно рядовой и, самое главное, — довольно дешевый инструмент научных исследований. Принимая во внимание все эти факторы, инженеры Bioanalytical Systems предложили архитектуру прибора, согласно которой встроенный в основную блок BAS 100B процессор Z80A стал "подчиненным" (slave) процессором, канал передачи данных на основе интерфейса RS-232C был использован для связи с внешней ПЭВМ IBM PC AT 386 с установленной на ней оболочкой Microsoft Windows 3.1 и программой управления комплексом, выполненной в виде приложения этой ОС, а процессор ПЭВМ именовался теперь "главным" (master) процессором и был предназначен для решения задач реализации графического пользовательского интерфейса высокого уровня и использовался при проведении дополнительной обработки экспериментальных данных. Такое "электрохимическое" воплощение архитектуры, известной в вычислительной технике как "клиент-сервер", позволило создать весьма мощный и многофункциональный прибор — достаточно сказать, что BAS 100B/W допускает реализацию 38 электрохимических методик, а использование различных периферийных устройств сделало возможным использование таких методов исследования, как импедансометрия, вольтамперометрия на стационарных и вращающихся электродах, ультрамикроразделах,

препаративный электролиз и др. В 1993 г. был разработан упрощенный и благодаря этому более дешевый вариант BAS 100B/W — вольтамперометрический анализатор CV 50W, ограничивающий пользователя несколько меньшим, по сравнению с BAS 100B/W, выбором способов поляризации рабочего электрода и измерения аналитического сигнала: в число базовых методов проведения электрохимического эксперимента были включены только те 13 из 38-ми доступных пользователям BAS 100B/W, которые, по мнению разработчиков, могли найти наиболее успешное применение в массовой аналитической практике. Исходя из этого, вольтамперометрический анализатор CV 50W позиционируется на рынке как "мощный полярограф для рутинных анализов", что выражается также в отказе от возможности управления теми периферийными устройствами Bioanalytical Systems, которые предназначены, прежде всего, для исследовательских целей. CV 50W использует сходный с BAS 100W интерфейс управления в виде программы-приложения ОС Microsoft Windows 3.1. Основные технические характеристики вольтамперографов Bioanalytical Systems приведены в табл. 1.

Выпускаемое в настоящее время периферийное оборудование Bioanalytical Systems отличается, прежде всего, "универсальностью" при использовании как совместно с аппаратно-программными комплексами BAS 100B/W и CV 50W, так и с аналоговыми полярографами фирмы. Это уникальное для мирового рынка электроаналитической аппаратуры качество достигается за счет использования, по сути дела, дублированной схемы управления, реализующей два основных режима: "local" и "remote control"; в первом случае управление работой осуществляется посредством коммутации органов управления периферийного устройства, во втором — дистанционно, с использованием программно-аппаратных средств вольтамперографов BAS 100B/W и CV 50W, притом что программно-аппаратный комплекс наиболее дорогого и сложного прибора BAS — "электрохимической рабочей станции" BAS 100B/W — обладает возможностью управления практически любой моделью периферийного устройства, выпускаемой фирмой, а концепция "мощного полярографа для рутинных анализов" CV 50W предусматривает такую возможность только в отношении модулей ячейки стационарных электродов С 2 и стационарного ртутно-капельного электрода CGME (табл. 2). Номенклатура выпускаемых в настоящее время периферийных устройств включает модифицированный стенд ячейки стационарных электродов С 2, блок предварительного усилителя для работы с ультрамикроразделами РА 1, модуль измерения переменного тока импеданса, СПКЭ типа CGME ("Controlled Growth Mercury Electrode" — "ртутный электрод с контролируемым ростом [капли]"), вращающийся дисковый электрод RDE 1, а также модуль препа-

Табл. 1 (начало)

Основные технические характеристики вольтамперометрических анализаторов с управлением от микропроцессора или внешнего ПК

Изготовитель	Модель	Стоимость базовой конфигурации	Технические характеристики					
			I	II	III	IV	V	VI
BAS, Inc.	BAS 100 B/W	\$ 21850	38	100 фА	± 200 мА	1	0,05	12
	CV 50 W	\$ 12650	14	1 нА	± 200 мА	1	0,05	12
Metrohm	Metrohm 693	\$ 24400	7	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
	Metrohm 694	\$ 8500	н/д	50 пА	± 5 мА	н/д	н/д	н/д
Ecochemie B.V.	AutoLab	н/д	16	300 фА	± 1 А	± 0,2	0,0003	16
	mAutoLab	н/д	н/д	5 пА	± 30 мА	± 0,2	0,05	12
Radiometer Analytical S.A. (Tacussel)	TraceLab 50 (POL 150)	н/д	9	500 фА	± 5 мА	н/д	0,05	12
	TraceLab 2x	\$ 26500	2	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
	TraceLab 10	н/д	5	50 пА	± 5 мА	н/д	0,05	12
	VoltaLab 32	н/д	9	12 пА	± 2 А	н/д	0,05	12
Polarosensors	PC-ETP	\$ 5000	4	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
Amel Instr.	Amel 433-A	н/д	8	н/д	н/д	н/д	н/д	12
Zaklad Elek-troniki MTM	EA 9	\$ 8000	8	100 фА	± 20 мА	н/д	0,05	12
НПП "Эконикс"	Экотест-ВА	н/д	2	10 пА	± 60 мкА	н/д	н/д	н/д
НПП "Техно-аналит"	ТА-1	\$ 4500	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д
НПВП "ИВА"	ИВА-3АК	\$ 7000	2	500 нА	± 1 мА	1,5	0,05	12
	ИВА-4	\$ 5100	2	50 нА	± 5 мА	1,5	0,05	12

ративного электролиза PWR 3 [4], причем наиболее интересными разработками из числа выпускаемого BAS периферийного оборудования представляются модуль стационарных электродов С 2, совместно с предварительным усилителем РА 1, составляющий комплект поставки Low Current Module, а также разработанная Bioanalytical Systems совместно с З. Ковальски (Z. Kovalski) и Дж. Остерянг (J. Osteryoung) технология CGME, реализованная в виде одноименного периферийного устройства [4, 8].

Разработанный для работы с ультрамикротоками модуль усилителя малых токов выпускается на основе стенда ячейки стационарных электродов С 2, объединяющем в себе эргономичный штатив трехэлектродной ячейки, магнитную мешалку с управляемой частотой вращения, газовый клапан для управления процессом деаэрации растворов и входные каскады усилителя тока. Корпус прибора выполнен по технологии "Фарадеевской клетки" (Faraday Cage) и обеспечивает эффективное экранирование электрохимической ячейки, контактов электродов и входных цепей усилителя от воздействия внешних электростатических полей. Располагаемый обычно непосредственно на корпусе блока

С 2 предварительный усилитель РА 1 (рис. 2) предоставляет пользователю возможность выбора диапазона чувствительности в пределах 10 пА/В – 1 мкА/В, а также коммутации фильтра Бесселя (Bessel) в пределах значений частоты среза 0,5 – 25000 Гц.

Использованная при создании модуля CGME — "Ртутного электрода с контролируемым размером капли" — одноименная технология представляет собой усовершенствованную идею уже привычного ртутно-капельного электрода, изготавливаемого вывешиванием капли ртути на капилляре, управляемым электромагнитным клапаном [4, 8]. В процессе работы пользователь CGME имеет возможность выбрать один из трех основных режимов, два из которых: так называемый "капающий ртутный электрод" (Dropping Mercury Electrode — DME) и СРКЭ типа "висящая капля" (Hanged Mercury Drop Electrode — HMDE) — являются обычными для устройств подобного класса. Наличие третьего рабочего режима — собственно CGME — является новацией Bioanalytical Systems и предусматривает возможность медленного (управляемого пользователем) "роста" ртутной капли во время проведения эксперимента, напри-

Табл. 1 (окончание)

Основные технические характеристики вольтамперометрических анализаторов с управлением от микропроцессора или внешнего ПК.

Изготовитель	Техническне характеристики						
	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
BAS, Inc.	н/д	± 3,3	до 100 В/с	± 2,5	Да	н/д	н/д
	н/д	± 3,3	до 100 В/с	± 2,5	Да	н/д	н/д
Metrohm	н/д	н/д	н/д	н/д	Да	14,1	400×508×205
	н/д	± 10	1 мВ/с–100 В/с	н/д	Да	9,1	220×380×280
Ecochemie B.V.	16	± 10	5 мкВ/с–10000 В/с	± 2,0	Да	19,0	520×420×170
	16	± 5,0	до 50 В/с	± 2,0	Нет	3,2	250×340×80
Radiometer Analytical S.A. (Tacussel)	н/д	± 4,1	н/д	н/д	Да	1,6	280×220×100
	н/д	н/д	н/д	н/д	Да	н/п	н/д
	н/д	± 4,1	н/д	н/д	Да	1,6	280×220×100
	14	± 8,0	2 мкВ/с–100 В/с	н/д	Да	16,0	530×400×200
Polarosensors	н/д	н/д	н/д	н/д	Нет	н/д	н/д
Amel Instr.	н/д	н/д	н/д	н/д	Нет	н/д	н/д
Zaklad Elektroniki MTM	н/д	± 4,0	н/д	н/д	Да	н/д	н/д
НПП“Эконикс”	н/д	н/д	1 мВ/с–1000 В/с	н/д	Да	0,5	200×150×60
НПП“Техноаналит”	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	7,0	240×240×280
НПВП “ИВА”	12	± 2,0	50–450 мВ/с	± 0,1	Нет	5,6	360×310×140
	12	± 2,5	до 10 В/с	± 0,1	Нет	2,0	180×200×65

Примечание: н/д — нет данных.

Табл. 2

Варианты комплектации вольтамперографов BAS, Inc. периферийным оборудованием, выпускаемым фирмой.

Модель анализатора	Возможность комплектации периферийным устройством BAS, Inc.					
	Стенд э/х ячейки С 2	Усилитель тока РА 1	Вращающийся дисковый электрод RDE 1	СРКЭ CGME	Модуль препаративного электролиза RWR 3	Импедансометрический модуль
BAS 100B/W	Да	Да	Да	Да	Да	Да
CV 50W	Да	Нет	Нет	Да	Нет	Нет

мер накопления за счет периодического открытия клапана капилляра, осуществляемого последовательностью импульсов, генерируемых управляющей схемой модуля CGME. По мнению разработчиков, применение данного режима оправдано, главным образом, в условиях инверсионного эксперимента и позволяет устранить главный недостаток, свойственный традиционным конструкциям SMDE — явление диффузии амальгам из капли в капилляр при больших временах накопления.

### МЕТРОНМ

В отличие от базового прибора Bioanalytical Systems BAS 100B/W, “вольтамперометрический анализатор следовых количеств веществ”, выпускаемый швейцарской фирмой Metrohm, позиционируется на рынке, прежде всего, как инструмент для анализа следовых количеств токсикантов, определяемых полярографическими методами. Приоритет создания удобного средства для, прежде всего, рутинных анализов нашел свое отражение в конструкции базового блока, “вольтамперометри-

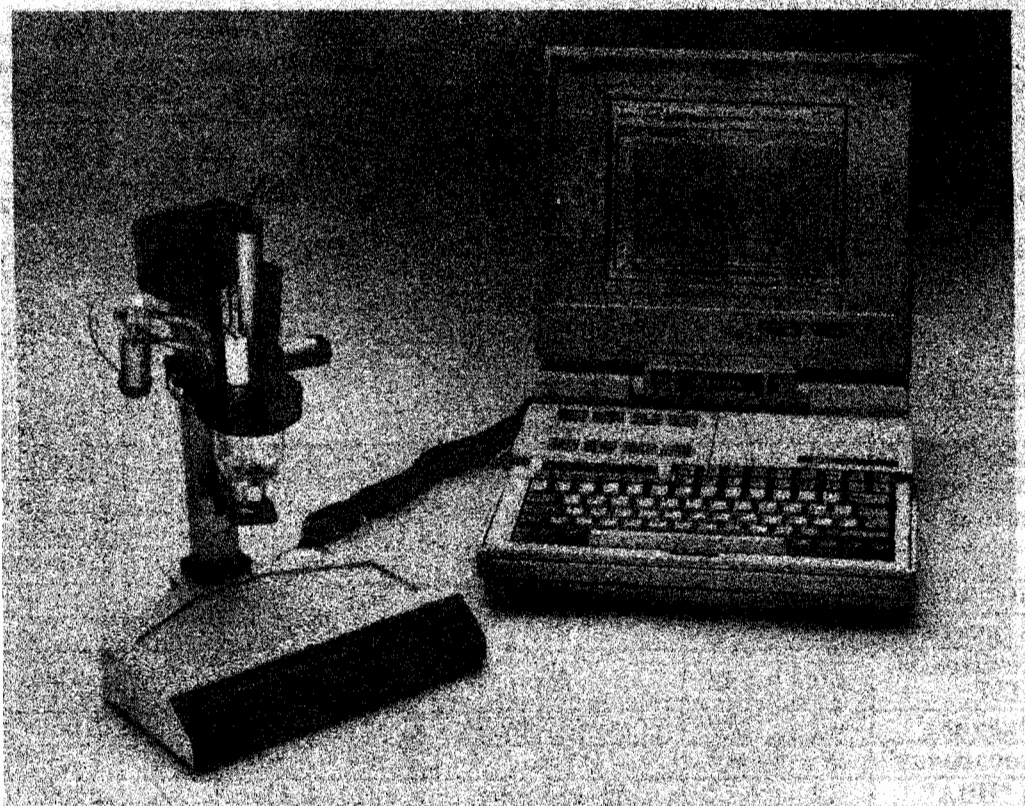


Рис. 3. “Вольтамперометрический процессор” Metrohm 693 в варианте комплектации авто-эмплером и дозаторами Dosimat (1996–1998 гг.)

ческого процессора” Metrohm 693 (рис. 3), объединяющего в одном корпусе не только собственно вольтамперограф, но и специализированную ЭВМ управления, таким образом, представляя собой своего рода “электрохимический терминал”, т. е. снабженное клавиатурой и дисплеем моноблочное устройство. Интересно отметить, что “объединяющий в себе новое и испытанное временем вольтамперометрический процессор” Metrohm 693 является развитием линии приборов Metrohm, предназначенных для решения одной и той же аналитической задачи — максимальной автоматизации анализа сверхмалых количеств веществ и использующих для этой цели неизменный конструктивный принцип “компактного прибора, содержащего в себе все необходимое для работы”, при том, что в конкретных моделях применяются самые современные для своего времени технические решения. Так, выпускаемая вплоть до начала 90-х годов, младшая модель анализатора Metrohm 646 интегрировала в корпус-моноблоке, помимо вольтамперографа, те же устройства, что и Metrohm 693 — монитор, встроенный принтер и клавиатуру для управления прибором, однако при этом в Metrohm 646 для отображения информации использовалась монохромная электронно-лучевая трубка, в то время как в модели 693 — цветной жидкокристаллический (ЖК) индикатор

типа “активная матрица”, аналогичный применяемому в современных ПК “Notebook”. В свою очередь, кнопочную клавиатуру модели 646 сменила пьезоэлектрическая клавиатура с герметичным исполнением контактных групп, что должно было усилить защиту прибора от воздействия агрессивных химических веществ или электролитов, контакт с которыми не исключен в химической лаборатории. В целом, указанные конструктивные решения — замена громоздкой ЭЛТ на ЖК-панель, смена типа клавиатуры — позволили существенно уменьшить габариты и массу прибора и улучшить эргономику работы на нем.

В Metrohm 693 реализованы 7 базовых способов поляризации рабочего электрода, по замыслу авторов концепции вольтамперографа, наиболее полно отвечающие нуждам анализа следовых количеств веществ, а именно: *постоянноточковая, дифференциально-импульсная, квадратно-волно-вая, переменноточковая по 1-ой и 2-ой гармонике, циклическая и инверсионная вольтамперометрия*. При этом сильной стороной программного обеспечения прибора является наличие развитой библиотеки методик анализа и формуляров представления результатов, причем данные могут быть как импортированы в прибор, так и экспортированы во внешний ПК, для чего используются два двунаправленных порта ввода-

вывода (стандарт интерфейса RS-232C). Так, источником данных могут служить, например, аналитические весы; величина взятой навески при этом автоматически учитывается при расчете результата анализа. Для сбора данных, в качестве которых могут выступать как результаты, так и разработанные пользователем методики анализа, возможно применение внешнего ПК с установленным на нем пакетом программ MetroDATA, входящим в комплект поставки прибора. Интересно отметить, что концепция, так сказать, “самодостаточного” прибора-моноблока, о которой речь уже шла выше, проявляется в возможности сохранения данных и без применения ПК, благодаря использованию в качестве сменных модулей энергонезависимой памяти накопителей типа MemoryCard [9]. Встроенные методы обработки данных включают такие функции, как автоматизация рутинных химико-аналитических расчетов, вычитание фонового сигнала из аналитического и автоматическая либо ручная аппроксимация базовой линии. Основные технические характеристики прибора представлены в табл. 1.

Вольтамперометрический анализатор Metrohm 693 может комплектоваться набором периферийных устройств, подобно самому прибору также оптимизированных для нужд автоматизированного анализа больших количеств аналитических проб. Наиболее доступное по цене из периферийных устройств — стенд электрохимической ячейки Metrohm 694, вообще говоря, является скорее частью анализатора Metrohm 693, так как содержит в своем составе блок потенциостата (Metrohm 693 является, таким образом, программатором и блоком обработки/представления аналитического сигнала). Metrohm 694 предусматривает возможность работы, по выбору исследователя, либо с вращающимся дисковым электродом (стеклоуглеродным, графитовым, золотым, серебряным или платиновым), либо, так называемым, “многофункциональным электродом” (Multi Mode Electrode), представляющим собой РКЭ с принудительным отрывом капли, способным работать также и в режиме электрода типа “висячая капля” (HMDE). Дополнительные возможности автоматизации анализа предоставляет наличие у аппаратного комплекса Metrohm 693/694 функции программного управления дозаторами Metrohm Dozimaf (до 4-х одновременно), что позволяет автоматизировать такие операции, как добавление в ячейку реагента, фонового или буферного раствора.

Гораздо более широкими возможностями в плане автоматизации рутинных анализов обладает более дорогостоящее периферийное устройство, выпускаемое Metrohm — автосэмплер Metrohm 695. Управление автосэмплером осуществляется с вольтамперометрического анализатора Metrohm 693, при этом существует возможность програм-

мируемого (вплоть до применения логических операторов “если... то”) пробоотбора в диапазоне дозирования пробы от нескольких мкл до нескольких мл и анализа до 80-ти проб. Автосэмплер может использоваться совместно с дозаторами Metrohm Dosinos (аналогами рассмотренных выше Dozimaf), что позволяет автоматизировать такие операции, как добавление в электрохимическую ячейку фонового или буферного раствора, растворов сравнения, слив из ячейки по окончании анализа отработанного раствора и ртути, промывка ячейки перед следующим рутинным анализом. В качестве дополнительной опции предусматривается применение устройства ультрафиолетового фотолитолиза проб Metrohm UV Digerster (Metrohm 705).

В определенном смысле пионерской разработкой Metrohm является “электрохимическая проточная система” EFTA (Electrochemical Flow — Through Trace Analyzer), состоящая из перистальтической помпы и устройства пробоотбора Metrohm 708, стенда проточной электрохимической ячейки на базе рассмотренного выше периферийного устройства Metrohm 694 и базового модуля — вольтамперометрического анализатора Metrohm 693. Новизной в данном случае можно считать то, что компания сумела первой начать серийное производство аппаратуры для аналитического метода, предложенного относительно недавно, аппаратное обеспечение, для которого химик-исследователь создавал (а точнее, собирал) сам, зачастую не выходя при этом за рамки кустарного производства [10].

#### ЕСО CHEMIE В. V.

Серия “модульных приборов для управляемой ПК лаборатории” AutoLAB, разработанная и выпускаемая голландской компанией Eсо Chemie В. V., предназначена для нужд электрохимических исследований и анализа и предоставляет исследователю уникальную возможность “построения” электрохимической рабочей станции с весьма широкими возможностями как в плане доступности необходимых, зачастую достаточно экзотических, методов электрохимического исследования, так и в отношении определения самим исследователем необходимых технических характеристик прибора. Используя простой, но эффективный прием сборки прибора “под заказ” на стандартизированном шасси из готовых блоков, коммутируемых шиной шасси, концепция электрохимических рабочих станций AutoLAB позволяет создавать уникальное оборудование, легко модернизируемое по мере необходимости самим пользователем-электрохимиком. Интересно отметить, что в прайс-листе фирмы фигурируют не готовые приборы, а некоторая базовая конфигурация рабочей станции AutoLAB GPES (General Purpose Electrochemical System — многоцелевая электрохимическая сис-



тема), включающая в себя блоки 12-разрядного АЦП, 16-разрядного ЦАП, шину данных с генератором тактовой частоты, потенциостат PSTAT 10, “электрохимический детектор” (преобразователь ток-напряжение) ECD и предварительный усилитель тока PX, и набор модулей для дальнейшего расширения. Так, по желанию пользователя готовый прибор может включать в себя и оборудование для достаточно “экзотических” электрохимических методов, — например, потенциостат / гальваностат PG-STAT 20, четырехканальный гальваностат GSTAT 4, бипотенциостат VIPOT для целей электрохимического синтеза, модуль усилителя малых токов, необходимый для аппаратной реализации такого метода исследования, как вольтамперометрия с ультрамикротодами. Применение в составе комплекса AutoLAB / GPES модуля “анализатора частотного отклика” FRA позволяет исследователю использовать метод импедансометрии. Для реализации традиционных вольтамперометрических и полярографических методов разработан и выпускается модуль “интерфейса ртутных электродов”, рассчитанный на управление как обычными ртутными электродами с принудительным капанием (единственное требование к такого рода электродам — наличие электромагнитной системы сброса капли), так и многофункциональными стендами электрохимической ячейки Metrohm 663, EG&G PAR303A, Tacussel EGM200T (Eco Chemie B. V. не выпускает собственных моделей стенда электрохимической ячейки).

Специально для целей проведения электрохимического анализа в условиях передвижной экологической лаборатории предназначена упрощенная модификация “многоцелевой электрохимической системы” AutoLAB, продающаяся под торговой маркой mAutoLAB и представляющая собой малогабаритный (табл. 1) моноблочный прибор, не обладающий возможностью расширения за счет замены блоков устройств, но содержащий некоторый базовый их набор, достаточный для проведения рутинных вольтамперометрических анализов и сохранивший все функции управления этими устройствами от внешнего ПК. Предусмотрена возможность питания mAutoLAB от источника постоянного тока.

Основные технические характеристики приборов AutoLAB / GPES и mAuto-LAB представлены в табл. 1.

#### RADIOMETER ANALYTICAL S. A. / TACUSSEL

Весьма широкая номенклатура приборов для электрохимии и вольтамперометрии выпускается известной французской компанией Radiometer Analytical S.A., ставшей в 80-х годах также и совладельцем хорошо известной ранее электрохимикам торговой марки Tacussel. Интересно отметить, что

ряд приборов Radiometer, а именно вольтамперометрический анализатор Radiometer POL 150 и его упрощенный вариант — “базовая электрохимическая лаборатория” TraceLab 10 являются одними из наиболее компактных полярографов, представленных в данном обзоре. Так, основной блок этих приборов не превышает по размерам обычного цифрового рН-метра (табл. 1). Вместе с тем, эти приборы предоставляют пользователю все функции программного управления, в том числе с внешнего ПК и возможности сбора/представления экспериментальных данных в реальном масштабе времени с использованием управляющей программы Trace Master 5 — приложения операционной системы (ОС) Windows версии 3.1. Среди функций программного обеспечения — выбор режимов работы прибора и установка значений параметров эксперимента, представление и обработка данных в графическом интерфейсе ОС Windows. Программные функции обработки данных почти столь же обширны, как и в случае упомянутой выше программы — приложения Windows 3.1, предназначенной для управления “электрохимической рабочей станцией” BAS 100B/W компании Bioanalytical Systems. Среди доступных пользователю прибора Radiometer POL 150 способов проведения электрохимического анализа: *циклическая, квадратноволновая, нормально- и дифференциально-импульсная вольтамперометрия и соответствующие полярографические методы, нормально-импульсная амперометрия*. TraceLab 10 представляет собой упрощенный вариант POL 150 и позиционируется на рынке электрохимического оборудования как “базовая электрохимическая лаборатория” и “управляемый микропроцессором прибор”, что выражается в отказе от возможности управления с внешнего ПК (при сохранении возможности передачи в ПК данных — результатов эксперимента) и ограничении пользователя несколько меньшим выбором методик исследования (табл. 1). Как Radiometer POL 150, так и TraceLab 10 предоставляют оператору возможность управления внешними периферийными устройствами, также выпускаемыми Radiometer Analytical S. A. — стендом многофункционального ртутного электрода MDE 150 и стендом вращающегося дискового электрода EDI 101, причем для Radiometer POL 150 возможна программная установка режима работы периферийных устройств посредством управляющей программы TraceMaster 5.

Семейство модульных приборов Radiometer TraceLab, помимо уже рассмотренной выше “базовой электрохимической лаборатории” TraceLab 10, включает в себя также мощные и многофункциональные комплексы для нужд рутинного анализа следовых количеств веществ — серию приборов TraceLab 2x, отличающихся между собой комплектацией базового блока — инверсионного вольтамперографа PSU 22 — различными периферийными устройствами: стендом ячейки инверсионного анализа SAM 20 для анализа единичных проб,

Табл. 3

Варианты комплектации вольтамперографов Radiometer TraceLab серии 2х

Модель комплекса автоматизированного анализа	Комплектация			
	Инверсионный вольтамперометрический анализатор PSU 22	Стенд ячейки инверсионного анализа SAM 20	Автосэмплер SAC 80	Блок автобюреток ABU 93
TraceLab 20	Да	Да	Нет	Нет
TraceLab 23	Да	Да	Нет	Да
TraceLab 24	Да	Нет	Да	Да

блоком автобюреток ABU 93 для автоматического добавления реагентов в ячейку и автосэмплером карусельного типа SAC 80 для автоматизированного анализа до 18 проб, причем возможно программное управление каждым из этих модулей с внешнего ПК (табл. 3).

Третья линия электрохимического оборудования, выпускаемого компанией Radiometer, представлена “многоцелевой электрохимической лабораторией” VoltaLab 32. В отличие от приборов серии TraceLab, предназначенных, главным образом, для проведения рутинных анализов, и универсального вольтамперографа POL 150, VoltaLab 32 предназначен, прежде всего, для целей электрохимических исследований. Прибор предлагается использовать, в частности, в таких областях, как определение числа последовательных состояний окисления исследуемого соединения или иона и скоростей гомогенных/гетерогенных реакций, определение скорости коррозии материалов, электросинтезе, в исследованиях с ультрамикродэлектродами и в биоэлектрохимии. Собранный в корпусе типа “моноблок” прибор построен по принципу “закрытой архитектуры”, т.е. включает в себя некий базовый набор устройств (электрохимический интерфейс IMT 101, программируемый генератор сигнала DEA 332, потенциостат 33/V2) и не предусматривает возможности расширения за счет добавления или замены отдельных блоков. Управление осуществляется от внешнего ПК с предустановленной управляющей программой — приложением Windows VoltaMaster 2. Из функций программного обеспечения следует отметить, прежде всего, возможность управления цепью положительной обратной связи (ПОС) потенциостата, что позволяет проводить точную компенсацию омического падения напряжения на электродах ячейки в широком диапазоне проводимостей исследуемых растворов и значений измеряемого тока, и наличие определяемой пользователем функции F.A.S.T. (Free Access Signal Technique). Отмечается, что используя F.A.S.T., пользователь может программировать, практически, любую форму аналитического сигнала, задавая ее 4 значениями потенциала или тока и

тремя временными интервалами между ними. Помимо F.A.S.T., доступны такие более традиционные методики электрохимического исследования, как *измерение потенциала разомкнутой цепи, хроноамперометрия и хронокулонометрия, линейная, циклическая, квадратно-волновая, нормально- и дифференциально-импульсная вольт-амперометрия*. Прибор может быть укомплектован стендом вращающегося дискового электрода EDI 101 и многофункциональным ртутным электродом MDE 150.

Основные технические характеристики электрохимического оборудования Radiometer Analytical S. A. представлены в табл. 1.

#### POLAROSENSORS / ИНСТИТУТ ИМ. Я. ГЕЙРОВСКОГО

Разработанный научно-производственной фирмой Polarosensors в сотрудничестве с Институтом физической химии им. Я. Гейровского (Чехия, Прага) “управляемый ПК полярограф для нужд экологического анализа” (EcoTribo Polarograph PC-ETP, рис. 4) представляет собой один из наиболее миниатюрных и оригинальных приборов из числа рассмотренных в настоящем обзоре. Примененное конструкционное решение позволило уменьшить габариты прибора (рис. 4) до малоразмерной стойки электрохимической ячейки, где из основных электрических цепей прибора размещены только экранированные цепи входных каскадов усилителя тока, притом что основная электроника прибора размещена в отдельном блоке, выполненном в виде стандартной платы расширения (Add-On Card), размещаемой в свободном разъеме шины ISA IBM – совместимого ПК, т.е. в системном блоке настольного ПК или непосредственно в корпусе переносного ПК типа “Laptop”. Управление прибором осуществляется посредством программы-приложения ОС MS-DOS, инсталлированной на ПК. Среди функций программного обеспечения: выбор метода анализа, заполнение и сохранение аналитических данных о пробе (разбавление, размер аликвоты и т. д.), представление

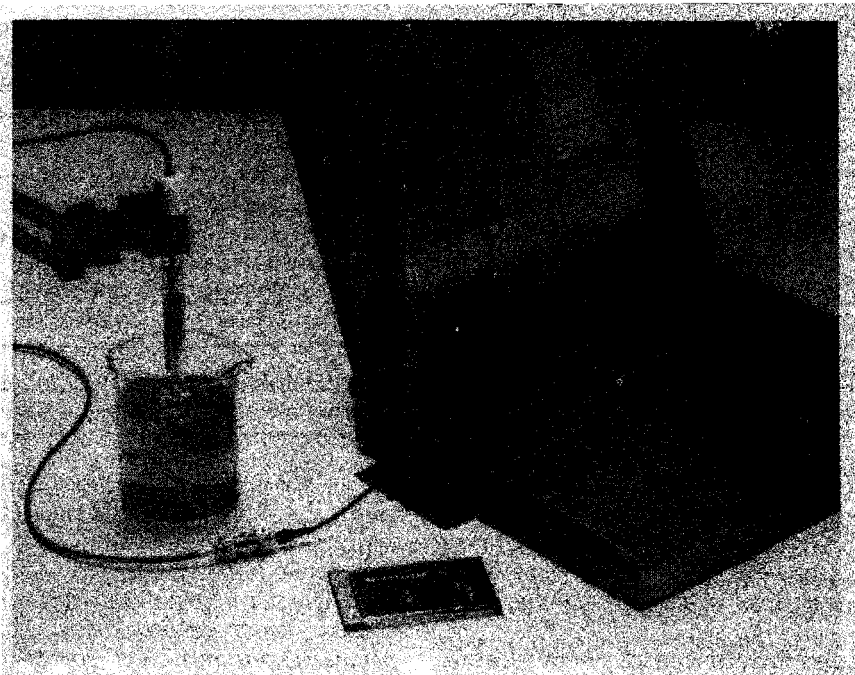


Рис. 4. Вольтамперограф PC-ETP в варианте комплектации ПК "Laptop" (1997 г.)

экспериментальных данных в реальном масштабе времени, их обработка и запись на информационные носители ПК. Вольтамперограф PC-ETP позиционируется на рынке электрохимического оборудования, прежде всего, как средство для определения концентрации следовых количеств веществ и соединений методами инверсионной постоянноточковой и дифференциально-импульсной вольтамперометрии; прибор рекомендуется использовать для контроля качества пищевых продуктов, при анализе геологических объектов, в медицинских и биологических исследованиях. Изготовителем проведено тестирование и аттестация прибора на примере анализа более 40 определяемых соединений — ионов металлов и неметаллов, неорганических и органических анионов. Достигнутые пределы обнаружения  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  моль/л, точность и воспроизводимость результатов анализа подтверждены свидетельством Института тестирования и сертификации Чехии. Конструкция вольтамперографа отмечена медалью Международной промышленной ярмарки в Брно и запатентована в 30 странах мира.

#### AMEL INSTRUMENTS

Вольтамперограф Amel 433-A, выпускаемый итальянской фирмой Amel Instruments, представляет собой оригинальный прибор, предназначенный, прежде всего, для целей определения следовых количеств веществ на ртутных или твердых электродах. Концепция, положенная в основу его конструкции, предусматривает управление

прибором посредством программы-приложения ОС MS-DOS, запущенной на стандартном IBM-совместимом ПК. Корпус — штатив прибора, по габаритам не намного превышающий обычный стенд электрохимической ячейки, — объединяет в себе электронную часть (микропроцессор Zilog Z-80A и ПЗУ программ, потенциостат, преобразователь ток-напряжение, входной усилитель и т.д.), резервуар со ртутью, ртутный капаящий электрод с принудительным капанием и возможностью работы в режиме "висячая капля", электрохимическую ячейку и магнитную мешалку. Контроль параметров эксперимента может быть осуществлен одним из двух способов: либо посредством диалога с управляющим прибором ПК, либо непосредственно с локальной консолью прибора с использованием 32-разрядного алфавитно-цифрового ЖК индикатора. Выбор режима работы также доступен с консоли и осуществляется путем диалога с системой меню индикатора посредством размещенных здесь же управляющих клавиш. Сбор и представление данных осуществляет ПК, коммутируемый с прибором посредством интерфейса RS-232C.

Вольтамперограф Amel 433-A предназначен для реализации вольтамперометрических методов, которые, по мнению разработчиков, могут найти успешное применение в анализе следовых количеств веществ. В числе доступных пользователю прибора способов поляризации рабочего электрода — *татт-полярография, нормально- и дифференциально-импульсная вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия, постоянноточковая*

и *дифференциально-импульсная инверсионная вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия со ступенчатой разверткой потенциала*. Основные технические характеристики анализатора приведены в табл. 1.

К недостаткам концепции прибора следует, вероятно, отнести чрезмерную ориентацию разработчиков на ртутный капаящий электрод в качестве основного рабочего электрода: так, даже “адаптер твердых электродов”, по сути дела представляющий собой всего лишь крышку электрохимической ячейки, предлагается только как дополнительное оборудование. Кроме того, вес и габариты вольтамперографа вполне позволяют его использование в составе передвижной, например автомобильной, экологической лаборатории (в качестве ПК в данном случае может использоваться Notebook), что, однако будет трудно осуществить на практике по причине непригодности прибора к низковольтному питанию, в том числе от бортовой сети автомобиля.

#### ZAKLAD ELEKTRONIKI MTM

Польским предприятием Zaklad Elektroniki MTM разработаны и выпускаются две модели вольтамперографов (модели EA9 и EA9C), а также модули расширения и периферийные устройства к ним. “Многофункциональный электрохимический анализатор” EA9, внешне весьма напоминающий вольтамперограф CV 50W Bioanalytical Systems, Inc. и предназначенный для решения примерно тех же, что и CV 50W, задач, тем не менее, значительно отличается от него по концепции инженерного решения. EA9, хотя и является аналитическим прибором, скопирован подобно персональному компьютеру: размещенная в корпусе типа “MiniTower” объединительная плата содержит ряд разъемов системной шины прибора, в которые, в свою очередь, может быть установлено до трех добавочных модулей устройств расширения, выполненных в виде плат, соответствующих стандарту Eurocard. Таким образом может быть легко осуществлена модификация прибора, в своей базовой конфигурации предоставляющего пользователю возможность реализации шести способов поляризации рабочего электрода: *дифференциально- и нормально-импульсной вольтамперометрии, таст-полярографии, вольтамперометрии со ступенчатой разверткой потенциала, инверсионной вольтамперометрии и хроноамперометрии*, — в универсальное оборудование, пригодное, при сохранении функций вольтамперографа, еще и для проведения потенциометрических измерений или потенцио-/гальваностатических экспериментов. Интересно отметить инженерное решение добавочных модулей потенциостата высокого напряжения и гальваностата больших токов, необходимость в высоковольтном питании которых обусло-

вила вынесение этих устройств за пределы корпуса базового блока прибора и их реализацию в виде отдельных модулей, служащих основанием для базового блока вольтамперографа. Все это позволяет отнести прибор к концептуально новому типу электрохимического оборудования, подобно уже упоминавшимся в статье приборам, выпускаемым Bioanalytical Systems, и считать его “электрохимической рабочей станцией”. Управление прибором может осуществляться одним из двух способов: или с внешнего IBM-совместимого ПК с предустановленной на нем программой EAGRAPH — приложением операционной системы Windows 3.1, либо со встроенной клавиатуры прибора, расположенной на передней панели корпуса базового блока. В последнем случае требуется подключение к прибору монохромного монитора. В функции программного обеспечения входят задачи сбора, представления и обработки экспериментальных данных и их сохранения на информационных носителях ПК. Как дополнительное оборудование для комплектации прибора стендом электрохимической ячейки компания Zaklad Elektroniki MTM выпускает модуль “ртутного электрода с контролируемым размером капли” CGMDE M153/4, концепция которого была впервые предложена польским электрохимиком З. Ковальски и уже рассматривалась выше в разделе об электроаналитическом оборудовании, выпускаемом Bioanalytical Systems, Inc. Благодаря чрезвычайно гибкому интерфейсу, специализированному для управления TTL-устройствами, возможно подключение к прибору большого числа моделей стенов электрохимических ячеек, выпускаемых известными производителями электрохимического оборудования, и даже самодельных конструкций. К недостаткам вольтамперографа EA9 следует отнести нестандартный двунаправленный интерфейс прибор — персональный компьютер, требующий применения специальной адаптерной платы, устанавливаемой в разъем расширения конфигурации IBM-совместимого ПК, что, безусловно, приводит к некоторому удорожанию прибора. Тем не менее, вольтамперограф EA9 предлагается по достаточно низкой для оборудования этого класса цене (табл. 1), составляя, таким образом, конкуренцию “мощному вольтамперографу для рутинных анализов” CV 50W компании Bioanalytical Systems, Inc.

В настоящее время предприятие Zaklad Elektroniki MTM приступает к серийному производству новой модели электрохимической рабочей станции EA9C. По предварительным сведениям, этот прибор будет полностью интегрировать в общий корпус-моноблоке измерительные цепи электроаналитического оборудования со стандартными устройствами IBM-совместимого

ПК класса Pentium, причем уже на этапе разработки предполагалось использовать достаточно мощный процессор, а именно Intel Pentium-133. Концепция наращивания конфигурации прибора предусматривает возможность его превращения в "электрохимическую рабочую станцию" путем установки добавочных модулей непосредственно в корпус-моноблок.

### НПП "ЭКОНИКС"

Основная продукция российского научно-производственного предприятия "Эконикс" (Институт электрохимии РАН, Москва) — вольтамперометрический анализатор Экотест-ВА [3] позиционируется на рынке электрохимического оборудования как вольтамперограф для проведения рутинных анализов в водных средах. Весьма малогабаритный прибор (табл. 1) выпускается в пластмассовом корпусе и весит всего 350 гр.; конструкцией прибора предусматривается управление его работой от внешнего ПК и применение внешней электрохимической ячейки. Вольтамперограф может быть использован в составе передвижной лаборатории, при этом питание прибора осуществляется от внешнего источника постоянного тока напряжением 5 В. Основными режимами работы прибора являются методы *постоянно-токовой и дифференциально-импульсной вольтамперометрии*, а также их инверсионные варианты. Программное обеспечение прибора позволяет проводить автоматизированную обработку аналитического сигнала, включая преобразования вольтамперных кривых, а также сохранять методики эксперимента на информационных носителях ПК и использовать ранее сохраненные "шаблоны" методик, т.е. сценарии экспериментов. Возможна комплектация прибора модулем вращающегося дискового электрода ЭМ-4 и различными типами ультрамикроразрядов, также выпускаемыми НПП "Эконикс". К достоинствам прибора следует отнести возможность использования высоких (до  $10^3$  В/с) скоростей развертки потенциала. Экотест-ВА может быть продан в составе комплекса, куда, помимо прибора, его программного обеспечения, принадлежностей и периферийных устройств, могут быть включены также и аттестованные методики определения приоритетных неорганических токсикантов. Основные технические характеристики прибора приведены в табл. 1.

### НПП "ТЕХНОАНАЛИТ"

В перечень услуг НПП "Техноаналит" (Томск) входит не только поставка разработанного и произведенного НПП аналитического оборудования, но и продажа аналитических методик для определения приоритетных загрязнителей в объектах экоконтроля и биологически активных веществ в

объектах биомедицинских исследований, а также проведение метрологических измерений и аттестаций. Для целей электрохимического анализа разработан и выпускается вольтамперометрический анализатор ТА-1. Оригинальный по конструкции прибор предназначен для проведения рутинных анализов следовых количеств веществ и конструктивно представляет собой три стэнда электрохимической ячейки, объединенных с анализатором в одном малогабаритном корпусе (табл. 1). Перемешивание рабочих растворов в ячейках осуществляется за счет вибрации рабочих электродов, что, по мнению разработчиков, должно способствовать повышению эффективности перемешивания, но, отнюдь, не бесспорно. Управление прибором осуществляется с внешнего ПК, причем возможен одновременный автоматизированный анализ до 3-х проб. В функции программного обеспечения входит управление ходом анализа, представление и преобразование аналитического сигнала, расчет концентраций определяемых веществ в выбранных пользователем единицах измерения. В качестве дополнительного оборудования для пробоподготовки могут быть поставлены УФ облучатель УФО-9 на 9 проб и двухкамерная печь выпаривания/озоления на 18 проб. Как и в случае рассмотренного выше вольтамперографа Экотест-ВА, анализатор ТА-1 может быть продан в составе аппаратно-программного комплекса, в качестве дополнительных услуг возможно приобретение аттестованных методик анализа (стоимостью от \$ 50 до \$ 120 за методику), обучение представителя заказчика работе с прибором, метрологическая поверка и сервисное обслуживание анализатора, приобретение ЗИП и т. п. Основные технические характеристики прибора представлены в табл. 1.

### НПВП "ИВА" И УРАЛЬСКОЕ СКБ МЕТРОЛОГИИ

Подобно НПП "Техноаналит", НПВП "ИВА" (Екатеринбург) поставляет не только собственно вольтамперографы, разработанные и выпускаемые совместно с Уральским СКБ метрологии, но и обеспечивает полный комплекс соответствующих услуг: от поставки ЗИП и различных типов рабочих электродов до продажи отдельных методик анализа и обучения персонала заказчика работе с прибором. Выпускаемая НПВП модель вольтамперометрического анализатора с управлением от внешнего ПК-ИВА-ЗАК предназначена, в основном, для проведения рутинных анализов и испытаний с использованием метода инверсионной вольтамперометрии (ИВА) и поэтому ограничивает пользователя возможностью выбора одного из двух режимов работы: *дифференциально-импульсной ИВА* или *ИВА с линейной разверткой потенциала*. Конструктивно вольтамперограф представляет собой настольный прибор, управ-

ляемый IBM-совместимым ПК, причем программа управления прибором и представления / обработки экспериментальных данных выполнена в виде приложения ОС Windows 3.1, что для российского рынка подобного электроаналитического оборудования в определенной степени является новаторством. Сильной стороной маркетинговой политики НПВП “ИВА” является всесторонняя метрологическая аттестация прибора, подтвержденная сертификатом Государственного реестра средств измерений. Анализаторы “ИВА” рекомендованы к применению Государственным Управлением Аналитического контроля при ЦСИ Минприроды и Свердловским Областным Центром Санэпиднадзора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в настоящем обзоре сведения позволяют сделать некоторые выводы о современном состоянии и направлениях развития электрохимического приборостроения для вольтамперометрии. Прежде всего, налицо тенденция “технического перевооружения” этой отрасли исследования, выражающаяся в применении в качестве элементной базы приборов микросхем высокой и сверхвысокой степени интеграции (БИС и СБИС). Это техническое решение позволяет разработчику либо уменьшить габариты и массу прибора, наделив его при этом некоторым необходимым для вольтамперометрического анализатора минимумом функций и рабочих режимов, либо, ограничив значения габаритов прибора величинами форм – фактора обычного настольного вольтамперографа, создать чрезвычайно мощное и многофункциональное оборудование — так называемую, “электрохимическую рабочую станцию” [4].

Говоря о современном состоянии этой области электроаналитического приборостроения в целом, следует подчеркнуть пока еще наблюдающееся достаточно четко разделение фирм – производителей на относительно молодые и малоизвестные компании, вышедшие на рынок сравнительно недавно, и, так называемые, “brandnames” — компании, хорошо известные электрохимикам и химикам-аналитикам, — прежде всего, Bioanalytical Systems, Metrohm и Radiometer. Анализ сложившегося сегодня положения на рынке приборов для электрохимии и вольтамперометрии показывает, что именно компании “brandnames”, во-первых, предлагают покупателю наиболее широкий выбор номенклатуры приборов, принадлежностей и устройств, предназначенных для реализации большого числа методов электрохимического исследования (BAS, Metrohm, Radiometer), а во-вторых, первыми применяют в конструкции приборов передовые и даже революционные технические решения (BAS, Metrohm), проектируют принципиально новое периферийное оборудование (BAS), первыми

начинают серийное производство аппаратуры для относительно новых, предложенных относительно недавно методов электрохимического исследования (BAS, Metrohm), например проточно-инжекционного анализа. В противоположность “brandnames”, относительно небольшие и сравнительно молодые компании-производители, как правило, используют более традиционные технические решения (НПП “Эконикс”, НПЦ “ИВА”), либо в определенной степени копируют идеологию и концепции приборов brandname (Zaklad Elektroniki MTM), добиваясь конкурентноспособности за счет предложения своих изделий по существенно более низкой, чем у компании brandname, цене. Производственная программа такого рода фирм не отличается разнообразием и зачастую включает в себя единственную модель вольтамперографа, как правило, поставляемого без периферийных устройств. Впрочем, приоритет на передовые технические решения, революционизирующие отрасль в целом, уже не принадлежит только лишь компаниям “brandnames”. Яркой иллюстрацией этого тезиса может служить оригинальная и весьма жизнеспособная концепция “вольтамперографа на плате расширения” IBM-совместимого ПК, предложенная недавно молодой чешской компанией Polariosensors в сотрудничестве с Институтом физической химии им. Я. Гейровского (рис. 4). Можно предположить, что дальнейшим развитием этой концепции может быть конструкция вольтамперографа, интегрированного в одной–двух СБИС, в свою очередь размещенных в малогабаритном модуле типа PCMCIA / PC Card, что позволит создать полнофункциональный прибор, интегрированный с ПК типа Notebook, причем не в ущерб основным функциям последнего. В пользу предположения, что в дальнейшем развитие электрохимического приборостроения может пойти по этому пути, говорит, например, факт создания и серийного производства pH-метра/милливольтметра в виде модуля PCMCIA для ПК Notebook [11]. Вероятно, что в случае развития отрасли приборостроения для электрохимии и вольтамперометрии по этому сценарию, наибольший сегмент рынка сможет занять производитель (или производители), которые первыми сумеют установить контакт с разработчиками микросхем СБИС специализированных контроллеров ПК, например, проектировщиками и изготовителями видео-ИС. Результаты же такого рода альянса неизбежно должны будут проявиться в снижении цен на вольтамперометрическое оборудование, поскольку себестоимость, например, ИС графического контроллера ПК, сравнимой по степени интеграции с “ИС-вольтамперографом” будущего, составляет сегодня при массовом производстве 10–30 долларов США [12]. Следует также отметить, что применение цифровых методов преобразования и обработки аналитического сигнала уже

сейчас позволило достичь весьма высоких значений чувствительности и воспроизводимости измерений на современной вольтамперометрической аппаратуре, причем эти два показателя для аппаратуры с аналогово-цифровым и цифро-аналоговым преобразованием (АЦП и ЦАП) взаимосвязаны. Так, применение 12-разрядного преобразования обеспечивает точность представления цифрового значения 0,05 % от установленной шкалы измерения, соответственно, аналитического сигнала, если речь идет о АЦП, или диапазона развертки напряжения потенциостата полярографа в случае ЦАП (табл. 1). Применение более высокой разрядности квантования данных — 14 или 16 разрядов (точность представления 0,01 и 0,003% соответственно) — практикуется, как правило, только для ЦАП, поскольку только такое преобразование гарантирует достижение приемлемой точности генерации напряжения потенциостатом прибора (табл. 1), за отдельными исключениями: например, для некоторых вольтамперографов Eso Chemie B.V., где соответствующие значения разрядности использованы также и для АЦП. Таким образом, абсолютная чувствительность прибора (наименьший измеряемый сигнал) и абсолютная ошибка измерения (шаг представления результата измерения) для современных вольтамперографов определяются единым техническим параметром — разрядностью АЦП. Что же касается относительной погрешности измерения аналитического сигнала, то обычно разработчики вольтамперометрической аппаратуры считают приемлемым значение этого параметра ~ 1 % (табл. 1), причем здесь вновь обращает на себя внимание продукция Eso Chemie B.V., а именно вольтамперографы серии AutoLab, в которых достигнуты на порядок лучшие значения этого технического параметра. Такой относительно большой разброс характеристик в изделиях различных изготовителей может быть объяснен, вероятно, природой возникновения относительной погрешности измерения, обусловленной существованием допусков величин пассивных элементов электроники прибора. Относительная погрешность измерения аналитического сигнала может рассматриваться как систематическая погрешность, поскольку суперпозиция допусков элементов электрической схемы в первом приближении может быть рассмотрена как постоянная величина. Необходимо также отметить, что погрешность измерения абсолютных значений аналитического сигнала в 1% является вполне удовлетворительной для большинства аналитических измерений, в том числе рутинного анализа, а большая точность — на уровне десятых долей процента — необходима лишь в отдельных и достаточно малораспространенных электрохимических экспериментах, связанных с развитием теоретических положений электрохимии и вольтамперометрии. Способ достижения такой высокой точности измерения разработчиком аналитическо-

го оборудования достаточно прост, но не слишком эффективен в финансовом отношении и заключается в использовании для построения электроники прибора более дорогостоящих в сравнении с элементами обычных допусков, т. н. прецизионных пассивных элементов. Интересно отметить, что освоение технологии “вольтамперографа-СБИС” позволит, помимо прочих, решить также и эту проблему, поскольку задача создания функционирующей ИС, вообще говоря, предусматривает более жесткие допуски разброса параметров отдельных элементов по сравнению с настраиваемой в процессе производства аналогичной электронной схемой, реализованной на дискретных компонентах.

Анализ тенденций в развитии программного обеспечения для управления современным компьютеризированным вольтамперографом позволяет говорить о стремлении большинства производителей снабжать свои приборы управляющей программой-приложением ОС Windows [4]. Очевидными преимуществами наличия такого рода программы для пользователя прибора, управляемого от внешнего ПК, являются наличие простого, эргономичного и интуитивно понятного графического управляющего интерфейса типа “укажи и щелкни”, богатые возможности представления данных эксперимента, поддержка истинно многозадачного режима работы с возможностью обмена данными, например, с прикладной программой-текстовым процессором для составления отчета о рутинном анализе или редактирования статьи, интегрирующей текст и научную графику (программное обеспечение ряда вольтамперографов BAS, Metrohm, Radiometer). Значительно реже можно встретить управляющие программы-приложения ОС MS-DOS (вольтамперографы Amel, Polarosensors), что обуславливается моральным устареванием этой операционной системой в сравнении с ОС семейства Microsoft Windows (однако практически все современные программы-приложения DOS для управления вольтамперографами, тем не менее, заимствуют у Windows такие элементы, как графический интерфейс высокого разрешения, ниспадающие меню, управление с помощью манипулятора “мышь”). К недостаткам управляющих программ-приложений DOS следует отнести, прежде всего, отсутствие возможности реализации многозадачной работы, отсутствие универсального буфера обмена данными, невозможность простой интеграции текстовых и графических данных в случае редактирования хоть сколько-нибудь объемного документа. Говоря о преимущественном распространении программного обеспечения для Windows, следует, тем не менее, отметить почти полное отсутствие 32-разрядных программ-приложений ОС Windows 95 и Windows NT (авторам обзора известна всего лишь одна управляющая программа этого класса, предназначенная для управления вольтамперогра-

фом ИВА-4, перспективной моделью НПВП “ИВА”). Наличие такого рода управляющей программы могло бы обеспечить пользователям ОС Windows 95 повышенную отказоустойчивость работы как приложения, так и самой ОС в многозадачном режиме, однако решающим фактором, обусловившим наблюдаемое сегодня промедление в разработке 32-разрядных программ для управления современными вольтамперографами, несомненно послужила способность ОС Windows 95 корректно выполнять 16-разрядные программы - приложения предыдущей версии Windows [13]. Практически отсутствуют сегодня программы в кодах микропроцессора, интегрированного с прибором, хотя такого рода оборудование еще встречается [14]. Последнее может быть связано с нежеланием, да и отсутствием необходимости в разработке такого программного обеспечения, поскольку сегодня благодаря доступности и относительной дешевизне персонального компьютера прибор, даже содержащий встроенный микропроцессор, все равно как правило, управляется внешним ПК [4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цфасман С.Б. Электронные полярографы. М.: Металлургиздат, 1960. 160 с.
2. Вяселев М.Р. //Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50, № 7. С. 723.
3. Красный Д.В., Зайцев Н.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 407–411.
4. BAS. Catalog: Electrochemical Products and Services. 1993.
5. Будников Г.К. // Заводская лаборатория. 1997. Т. 63, № 4. С. 1.
6. Wu Q., et al. // Analytical Chemistry. 1997 V. 69, № 23. P. 4856–4863.
7. Yang S., Fu S., Wang M. // Analytical Chemistry. 1991. V. 63, № 24. P. 2971–2973.
8. Town R.M. // Current Separation. 1995. V. 14, № 2. P. 70.
9. International Laboratory. 1996, November. P. 2A.
10. Фицев И.М. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Казань, 1994.
11. International Laboratory. 1997, May. P. 22.
12. PC Magazine / Russian Edition. 1998. № 3. P. 8.
13. PC Magazine / Russian Edition, 1995. № 1. P. 166.
14. Bruntlett.C.S. // Current Separations. 1983. V. 5, № 2. P. 20.

*Казанский государственный университет*

Материал поступил в редакцию 15.06.1999.

## TO THE CONCEPT OF MODERN VOLTAMMETRIC ANALYZER

V. E. Kazakov, G. K. Budnikov

*Kazan State University*

Comparative characteristics of modern polarographs (voltamperographs) produced both by well-known companies — manufacturers of electrochemical research equipment and relatively young companies are discussed. A general estimate of the current market situation with these analytical instruments and trends in the development of the production technologies for the nearest future are given.