



**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
KATEDRA MIKROELEKTRONIKY**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023

Michal Svoboda



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY

**Návrh a konstrukce potenciostatu pro
elektrochemická měření**

**Design and construction of a potentiostat for
electrochemical measurements**

Bakalářská práce

Studijní program: Elektronika a komunikace

Studijní obor: Elektronika a komunikace

Autor bakalářské práce: Michal Svoboda

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Alexandr Laposa, Ph.D.

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Svoboda** Jméno: **Michal** Osobní číslo: **474754**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra mikroelektroniky**
Studijní program: **Elektronika a komunikace**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Návrh a konstrukce potenciostatu pro elektrochemická měření

Název bakalářské práce anglicky:

Design and construction of a potentiostat for electrochemical measurements

Pokyny pro vypracování:

- 1/ Proveďte teoretický rozbor základních funkčních bloků potenciostatu.
- 2/ Navrhněte mikrokontrolérem řízený potenciostat umožňující voltametrická měření roztoků v tříelektrodovém zapojení. Přístroj by měl umožnit použití metody cyklické voltametrie (cyklující referenční napětí), rozsah nastavitelného pracovního napětí +/- 1,5 V, rozlišení měření proudu 50 nA, maximální proud 100 μ A, nastavitelná scanovací rychlost v rozsahu 50 mV/s až 500 mV/s, nastavitelný počet přeběhů 1 až 10, přenos dat na PC. Pro ověření funkčnosti navrhnete testovací přípravek nahrazující jednoduchý elektrochemický systém.
- 3/ Navržené zařízení realizujte, ověřte správnou funkci a zhodnotě dosažené výsledky.

Seznam doporučené literatury:

- [1] G. N. Meloni, "Building a microcontroller based potentiostat: A inexpensive and versatile platform for teaching electrochemistry and instrumentation," J. Chem. Educ., vol. 93, no. 7, pp. 1320–1322, Jul. 2016, doi: 10.1021/acs.jchemed.5b00961.
- [2] A. Ainla et al., "Open-Source Potentiostat for Wireless Electrochemical Detection with Smartphones," Anal. Chem., vol. 90, no. 10, pp. 6240–6246, May 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.8b00850.
- [3] S. Abdullah, S. Tonello, M. Borghetti, E. Sardini, and M. Serpelloni, "Potentiostats for protein biosensing: Design considerations and analysis on measurement characteristics," J. Sensors, vol. 2019, pp. 1–20, Mar. 2019, doi: 10.1155/2019/6729329.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Alexandr Lapos, Ph.D. katedra mikroelektroniky FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **21.09.2022** Termín odevzdání bakalářské práce: **26.05.2023**

Platnost zadání bakalářské práce: **24.09.2024**

Ing. Alexandr Lapos, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Pavel Hazdra, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem „Návrh a konstrukce potenciostatu pro elektrochemická měření“ vypracoval samostatně a použil k tomu úplný výčet citací použitých pramenů, které uvádím v seznamu přiloženém.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů.

V Praze, datum 26.05.2023

.....

Michal Svoboda

PODĚKOVÁNÍ

Rád/a bych poděkoval svému vedoucímu Ing. Alexandru Laposovi za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích a vypracování bakalářské práce.

ABSTRAKT

Návrh a konstrukce potenciostatu pro elektrochemická měření:

Tato práce je zaměřena na návrh a realizaci jednoduchého mikrokontrolerem řízeného potenciostatu použitelného pro základní elektrochemické měření roztoků voltametrickou metodou v tříelektrodovém zapojení.

Potenciostat je řízen mikrokontrolerem STM Nucleo F303RE, ovládání a zobrazení naměřených dat je implementováno v prostředí Matlab App Designer. Aplikace umožňuje nastavit rozsah pracovního napětí od -1,5 V do +1,5 V, skenovací rychlost od $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ do $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a počet přeběhů v rozmezí 1 až 10. Naměřená data jsou uložena v textovém formátu na ovládacím PC. Součástí je testovací přípravek pro ověření správné funkce.

Klíčová slova

Potenciostat, STM Nucleo, MCU, Cyklická voltametrie.

ABSTRACT

Design and construction of a potentiostat for electrochemical measurements

This work focuses on the design and implementation of a simple microcontroller-controlled potentiostat applicable for basic electrochemical measurements of solutions by the voltammetric method in a three-electrode circuit.

The potentiostat is controlled by STM Nucleo F303RE microcontroller, control and display of measured data is implemented in Matlab App Designer environment. The application allows to set the operating voltage range from -1.5 V to +1.5 V, the scan rate from $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ to $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and the number of overruns from 1 to 10. The measured data are stored in text format on the control PC. A test fixture is included to verify correct operation.

Keywords

Potentiostat, STM Nucleo, MCU, Cyclic voltametry

Obsah

Seznam symbolů a zkratk.....	8
1 Úvod	9
2 Teoretický rozbor	10
2.1 Cyklická voltametrie	10
2.2 Princip potenciostatu	10
2.2.1 Reakce elektrolytu na napěťový potenciál	11
2.3 Základní blokové schéma	12
2.4 Popis jednotlivých funkčních bloků	13
2.4.1 Úprava generovaného signálu	13
2.4.1.1 Průběh pracovního napětí	13
2.4.1.2 Chyba pracovního signálu	15
2.4.2 Pracovní část	15
2.4.3 Úprava naměřeného proudu	15
2.4.4 Ochranný obvod	16
2.4.5 Mikrokontroler STM32 Nucleo	16
2.5 Základní elektrické schéma jednotlivých bloků	17
2.5.1 Úprava generovaného signálu	17
2.5.2 Pracovní část	17
2.5.3 Úprava naměřeného proudu	18
2.5.4 Ochranný obvod	19
2.6 Rozbor vlastního řešení	20
2.6.1 Rozbor funkčních bloků	20
2.6.1.1 Stabilizátor napětí	20
2.6.1.2 Napěťový sledovač	20
2.6.1.3 Digitálně analogický převodník – DAC	21
2.6.1.4 Převodník proudu na napětí	21
2.6.1.5 AD převodník	22
2.6.1.6 Řídící jednotka – mikrokontroler	22
2.6.2 Použité součástky	23
2.6.2.1 Operační zesilovač LM324N	23

2.6.2.2	STABILIZÁTOR NAPĚTÍ – LF33CV	24
2.6.2.3	Relé G6S-2-Y	24
2.6.3	Zdůvodnění vybraného postupu	26
2.7	Simulace jednotlivých bloků	27
2.7.1	Úprava generovaného signálu	27
2.7.2	Pracovní část.....	28
2.7.3	Úprava naměřeného proudu	30
2.7.4	Ochranný obvod	32
2.7.4.1	Simulace celku.....	33
2.7.5	Průzkum trhu levných výukových potenciostatů	35
2.7.6	Testovací / kalibrační obvody	36
3	Praktická část.....	37
3.1	Popis vlastního řešení – parametry.....	37
3.1.1	Skenovací rychlost a doba měření	37
3.1.2	Ověření skenovací rychlosti a doby měření	38
3.1.3	Ověření doby měření více cyklů.....	41
3.1.4	Proudové rozlišení	41
3.1.5	Počet cyklů	43
3.2	Finální schéma.....	43
3.3	Zapojení na nepájivém poli	45
3.4	Zapojení univerzální plošný spoj	46
3.5	Návrh mechanické konstrukce /kryt.....	47
3.6	Návrh a realizace testovacího přípravku	47
3.7	Programové řešení.....	47
3.8	Testovací měření a kalibrace.....	49
3.8.1	Měření 1 – Kalibrace – čistě odporová zátěž	50
3.8.2	Měření 2 – Kontrola kalibrace.....	54
3.8.3	Měření 3 – kombinovaná zátěž.....	56
3.8.4	Měření 4 – Testovací přípravek Ossila.....	61
3.9	Návrh na další vylepšení	64
3.9.1	Dvojnásobné rozlišení	64
3.9.2	Napájení.....	64

4	Diskuse.....	65
5	Závěr.....	66
	Seznam použité literatury	67
	Seznam obrázků.....	69
	Seznam tabulek	71

Seznam symbolů a zkratk

Seznam zkratk

Zkratka	Význam
RE	Referenční elektroda, reference electrode
CE	Pomocná elektroda, counter electrode
WE	Pracovní elektroda, working electrode
OZ	Operační zesolovač
ADC	Analogově digitální převodník
DAC	Digitálně analogový převodník

1 Úvod

Potenciostat je přístroj pro elektrochemické měření, který se používá k analýze roztoků. Roztokem může být cokoliv, od chloridu sodného až po kapku krve, ve které zjišťujeme koncentraci vápenných iontů [1]. Naměřená proudová odezva na přivedený potenciál umožňuje pochopit elektrochemické vlastnosti roztoku, případně zjistit koncentraci příměsí.

Cílem této bakalářské práce je navrhnout a realizovat přístroj schopný provádět základní měření a vytvořit testovací sadu pro kalibraci a ověření jeho funkce. V práci se rozebírá princip funkce potenciostatu, konstrukce takového zařízení, simulace základních funkčních bloků a stavba přístroje včetně obslužné aplikace se zobrazením naměřených dat.

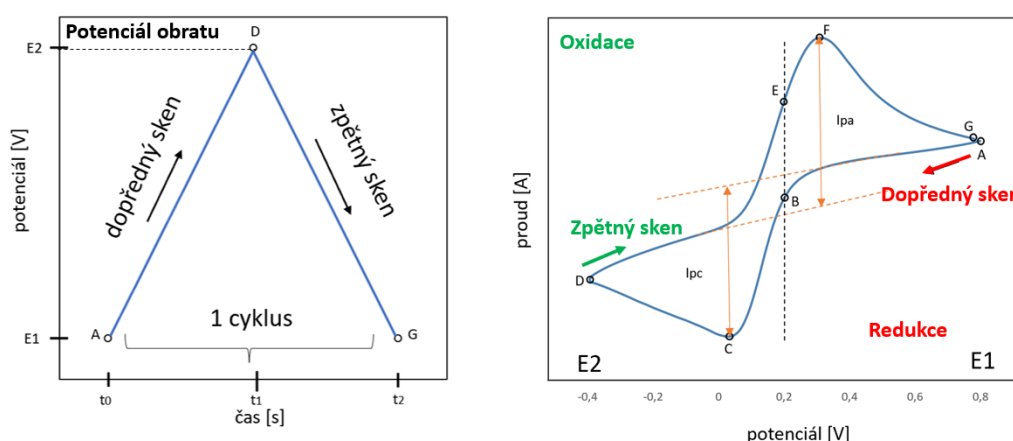
Přístroj by měl splňovat minimální požadavky napětového rozsahu $\pm 1,5$ V, proudového rozlišení 50 nA s rozsahem měřeného proudu ± 100 μ A, uživatelem nastavitelnou skenovací rychlost $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ až $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a možnost opakovat až 10 cyklů měření.

2 Teoretický rozbor

2.1 Cyklická voltametrie

Voltametrie je metoda elektrochemické analýzy roztoků. Spočívá v měření proudu procházejícího roztokem (elektrolytem) v závislosti na zvoleném potenciálovém rozsahu. Zvýšení potenciálu může narušit chemickou stabilitu roztoku, která vede ke změně volného náboje či množství iontů v roztoku. Výsledná voltampérová charakteristika, zvaná voltamogram (obvykle ve tvaru kačera - „duck shape“), tak ukazuje průběh elektrochemických reakcí v roztoku. Tvar charakteristiky souvisí s elektrochemickými ději na elektrodách, jako je redukce a oxidace, viz Obrázek 2.1. [2]

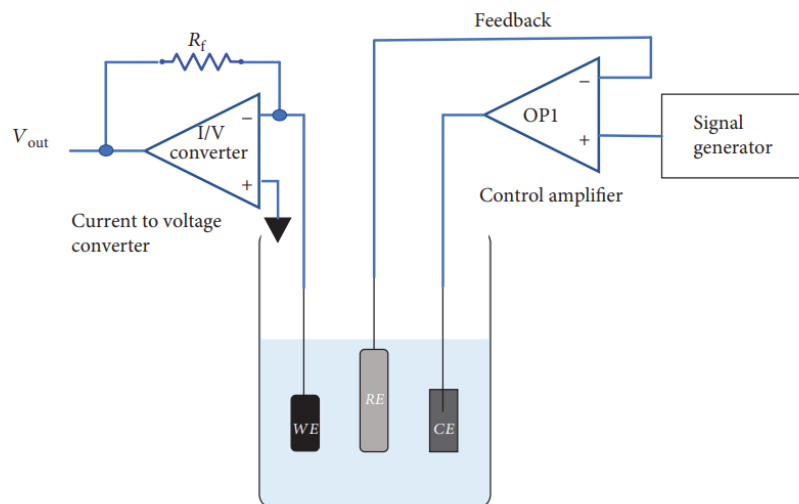
Pro cyklickou voltametrii je charakteristické měřit proudovou odezvu roztoku při opakovaném buzení vstupním trojúhelníkovým napětím (trojúhelníkový průběh definuje dopředný a zpětný režim měření – viz Obrázek 2.1). Z výsledného vyobrazení můžeme vidět změny tvaru charakteristiky pro po sobě jdoucí cykly. Změna průběhu může souviset například s nedokonalou redukcí a disociací elektrolytu, kdy se jeden z produktů reakce naváže na jiné okolní částice nebo na elektrody. Opakovanou cyklickou voltametrií tak může docházet k degradaci elektrod nebo roztoku. [2]



Obrázek 2.1 – Průběh cyklické voltametrie. Upraveno z [12]

2.2 Princip potenciostatu

Potenciostat je přístroj pro elektrochemické měření, využívající metodu voltametrie. V roztoku probíhá při dosažení dostatečného potenciálu dělení molekul příměsi na ionty. Zaznamenává velikost proudu, závislého na množství nabitých částic v elektrolytu. Podle typu vodivé vrstvy elektrod můžeme měřit přítomnost a koncentraci vybrané složky elektrolytu. Pro tuto vlastnost selektivního testování se potenciostat používá pro klinické účely například při detekci glukózy, cholesterolu nebo laktózy v krvi [4]. Při měření přítomnosti těchto látek je nutné zvolit správný potenciálový rozsah a reakční vrstvu na elektrodách.



Obrázek 2.2 - Schéma 3 elektrod. Převzato z [6]

Měření probíhá vnořením tří elektrod do elektrolytu, viz Obrázek 2.2, kde při udržování napěťového potenciálu měříme proud procházející z pomocné elektrody (CE) na pracovní elektrodu (WE). Velikost tohoto proudu je závislá na velikosti odporu měřeného elektrolytu. Poslední elektroda je referenční (RE), a slouží k udržování konstantního potenciálu na pomocné elektrodě přes operační zesilovač. Touto elektrodou neprochází žádný proud a celkový proud tak jde na pracovní elektrodu. [3]

2.2.1 Reakce elektrolytu na napěťový potenciál

Nernstova rovnice (2.1) popisuje koncentraci iontů na rozhraní elektrody v závislosti na přivedený potenciál. Můžeme tak vypočítat koncentraci iontů při nastaveném potenciálu.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.1)$$

Kde E je výsledný elektrodový potenciál, E^0 je standartní elektrodový potenciál, R je univerzální plynová konstanta, T je absolutní teplota (K), F je Faradayova konstanta, n počet elektronů a a je koncentrace příslušného iontu. [5]

Příkladem měření potenciostatu může být použití stříbrné elektrody pokryté chloridem stříbrným v chloridovém roztoku. Reakce způsobí rozdělení chloridu stříbrného na stříbro a chlorový iont (2.2).[1]



$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln[Cl^-] \quad (2.3)$$

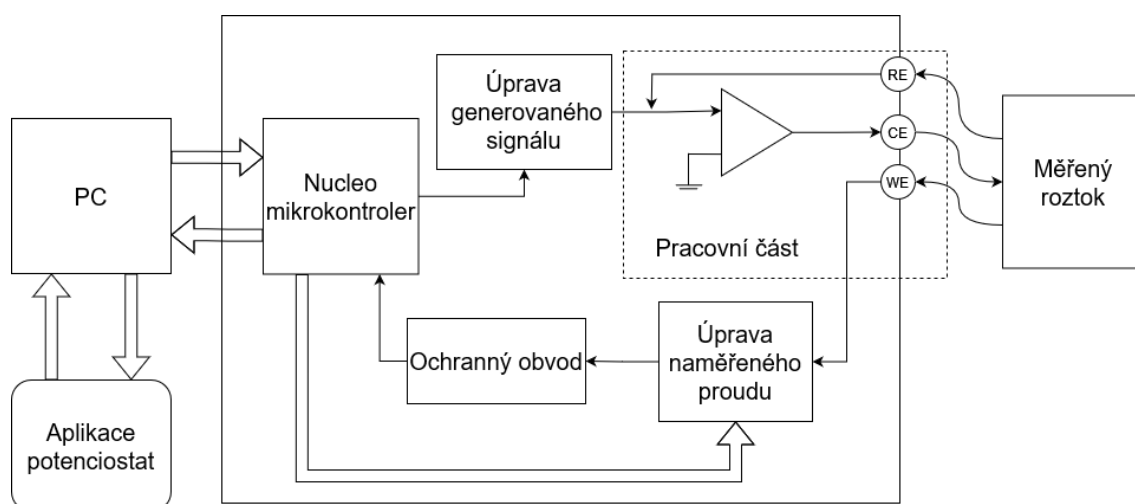
Z Nernstovy rovnice (2.3) vyplývá, že potenciál E se změní v závislosti na Cl^- .

2.3 Základní blokové schéma

Potenciostat lze rozdělit do několika bloků (Obrázek 2.3). Tyto bloky jsou: blok úpravy generovaného signálu, pracovní část s elektrodami, převodník proudu na napětí a ochranný obvod před vstupem do mikrokontroleru.

Každý blok zpracovává signál z předchozího a předává signál dál. Počátkem i koncem tohoto okruhu je mikrokontroler, který nastavuje pracovní napětí a současně ukládá naměřenou hodnotu. Mikrokontroler dále nastavuje proudový rozsah v převodníku proudu na napětí pomocí relé spínačů na základě naměřeného proudu.

Potenciostat dále komunikuje přes sériový port s počítačem a je ovládán aplikací.



Obrázek 2.3 - Blokové schéma potenciostatu

2.4 Popis jednotlivých funkčních bloků

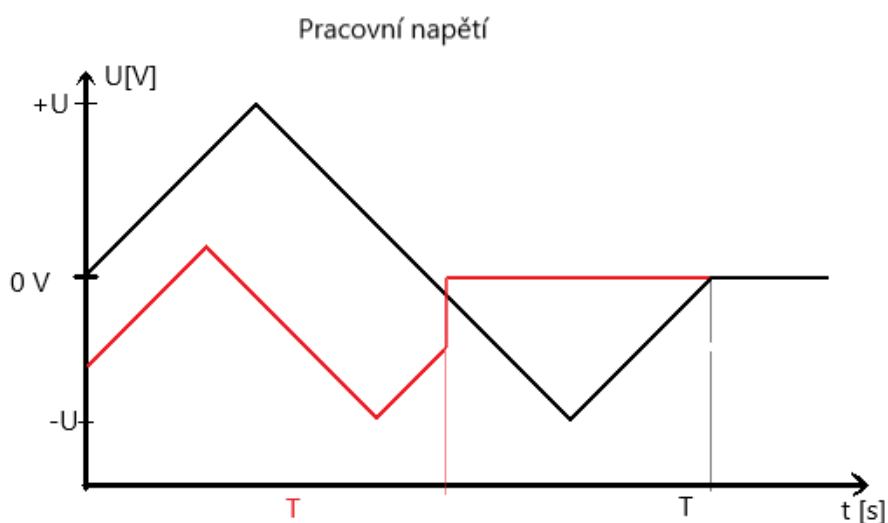
2.4.1 Úprava generovaného signálu

Tento blok upravuje napětí generované mikrokontrolerem na pracovní napětí nastaveného rozsahu.

2.4.1.1 Průběh pracovního napětí

Cyklická voltametrie využívá nejčastěji trojúhelníkový průběh; pro po sobě jdoucí cykly tento signál opakujeme. Různá měření vyžadují různé napěťové rozsahy, proto je vhodné nastavit počáteční, maximální a minimální napětí. Blok tedy nastavuje požadované napětí, se kterým budeme porovnávat naměřené hodnoty.

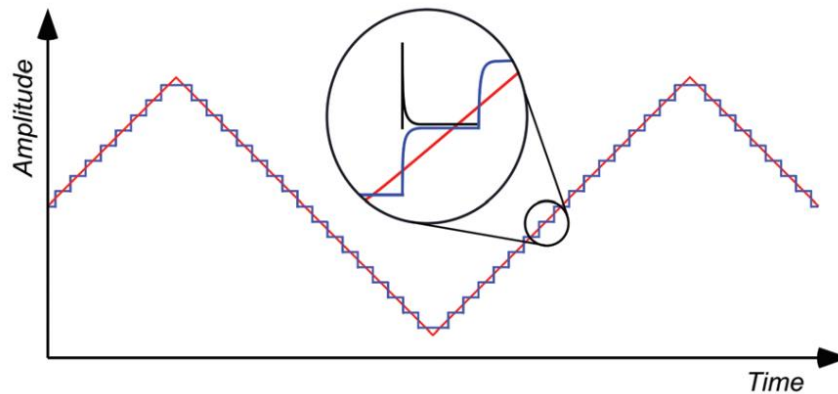
Mezi měřeními by měl být potenciál na referenční elektrodě nulový, aby se předcházelo degradaci roztoku. Obrázek 2.4 obsahuje příklad dvou průběhů s jiným napěťovým rozsahem.



Obrázek 2.4 - Nastavený průběh pracovního potenciálu

Ideální generovaná napěťová křivka by byla hladká s konstantním sklonem. Vstupní napětí generované mikrokontrolerem je však s diskrétním krokem a ideální křivku aproximuje (Obrázek 2.5).

PCCP



Obrázek 2.5 - Diskrétní signál. Převzato z [1]

Generovaný signál tak určuje rozlišení a periodu signálu. Rozlišení pracovního napětí odpovídá počtu kroků N_u na celém napěťovém rozsahu neboli velikost změny napětí Δu (2.4). Zvýšením počtu kroků dosáhneme vyššího rozlišení, při snížení pracovního rozsahu však zůstává rozlišení konstantní.

$$\frac{U_{\text{celkový rozsah}}}{N_u} = \Delta u \quad (2.4)$$

Doba jednoho cyklu T je určena skenovací rychlostí (2.5) a současně velikost Δt , za které se Δu změní, opět závisí na počtu kroků v cyklu (2.6).

$$\frac{U_{\text{rozsah}}}{\text{scan rate}} = T \quad (2.5)$$

$$\frac{T}{N_u} = \Delta t \quad (2.6)$$

Celková doba měření dále závisí na nastaveném počtu opakování (2.7).

$$T_{\text{měření}} = T \cdot N_{\text{cyklů}} \quad (2.7)$$

2.4.1.2 Chyba pracovního signálu

Největší chyba napětí generované křivky proti ideální křivce nastane před změnou kvantované hodnoty. Chyba tedy odpovídá polovině kvantizačního kroku (2.8).

$$\Delta X = \frac{\Delta u}{2} \quad (2.8)$$

Z hlediska proudu je u každé vzestupné či sestupné hrany průběhu proudový skok, představovaný černou barvou na Obrázek 2.5. Velikost tohoto proudu závisí na velikosti kvantizačního kroku a době za jakou se napětí změní. Pro odstranění této chyby je vhodné časový odstup mezi momentem nastavení napětí a momentem zaznamenání měřené hodnoty.

V programu mikrokontroleru jsem odstup zvolil jako polovinu doby mezi kvantizačními kroky, aby se současně potlačila napěťová kvantizační chyba.

2.4.2 Pracovní část

Pracovní část se skládá z operačního zesilovače (OZ) a třech elektrod zanořených do roztoku. Proud roztokem prochází z OZ přes CE na WE, která je uzemněna virtuální nulou v dalším bloku. Velikost tohoto proudu je závislá na odporu neboli vodivosti, roztoku a nastaveném potenciálu (2.9).

$$i = u \cdot G(u) = \frac{u}{R(u)} \quad (2.9)$$

Měřený elektrolyt, který tvoří vodivou vazbu mezi elektrodami, má obvykle nejen odporovou ale i kapacitní složku. Elektrolyt se tedy dá nahradit sérií paralelně zapojených odporů a kondenzátorů mezi jednotlivými elektrodami. Velikosti obou složek jsou závislé na typu elektrolytu a na vzdálenosti mezi elektrodami. Pro zjednodušení výpočtů můžeme počítat s velmi pomalou změnou napětí v čase a zanedbat tak vliv kondenzátorů.

2.4.3 Úprava naměřeného proudu

Blok upravuje vstupní proud a převede ho na napětí pro lepší zpracování. Převod proud-napětí je lineární a dá se vyjádřit vztahem s převodním koeficientem k (2.10).

$$u(i) = k \cdot i \quad (2.10)$$

2.4.4 Ochranný obvod

Pro proudovou ochranu mikrokontroleru je přidán napěťový sledovač pro oddělení vstupu mikrokontroleru a pro napěťovou ochranu je vstup ochráněn přes kombinaci rezistoru a Zenerových diod.

2.4.5 Mikrokontroler STM32 Nucleo

Mikrokontroler zajišťuje nastavení pracovního napětí a zaznamenávání měřeného proudu. Současně nastavuje správný proudový rozsah přepínáním relé spínačů.

Proudová citlivost potenciostatu je určena poměrem proudového rozsahu a počtem měřitelných stavů (2.11).

$$\frac{I_{\text{rozsah}}}{N_i} = \Delta i \quad (2.11)$$

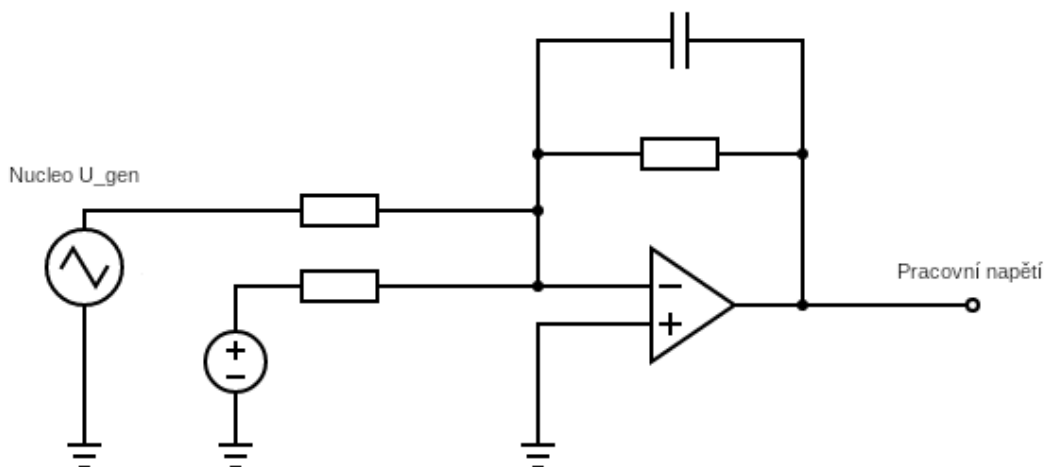
Po převedení platí podobné rovnice pro napětí zaznamenané mikrokontrolerem (2.12).

$$\frac{U_{\text{max}}}{N_i \cdot k} = \Delta i \quad (2.12)$$

2.5 Základní elektrické schéma jednotlivých bloků

2.5.1 Úprava generovaného signálu

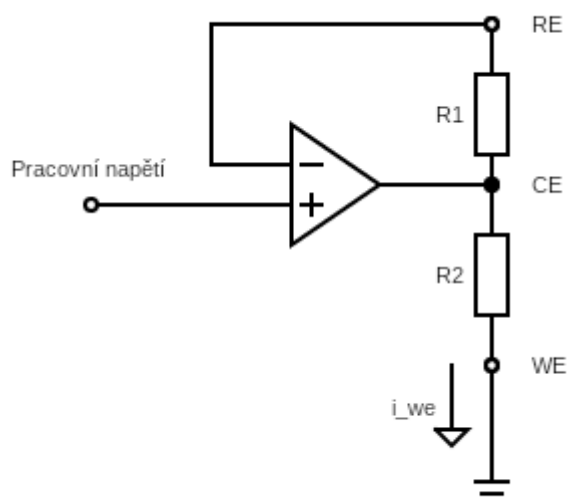
Blok upravuje napětí generované Nucleo deskou a převádí ho na napětí pracovní (Obrázek 2.6). Úprava signálu spočívá ve změně rozsahu a stejnosměrném posunu na zvolený napěťový rozsah.



Obrázek 2.6 - Schéma bloku úpravy generovaného signálu

2.5.2 Pracovní část

Blok se skládá z kombinace tří elektrod a napěťového sledovače (Obrázek 2.7). Elektrody jsou pomocná elektroda (CE), pracovní elektroda (WE) a referenční elektroda (RE).



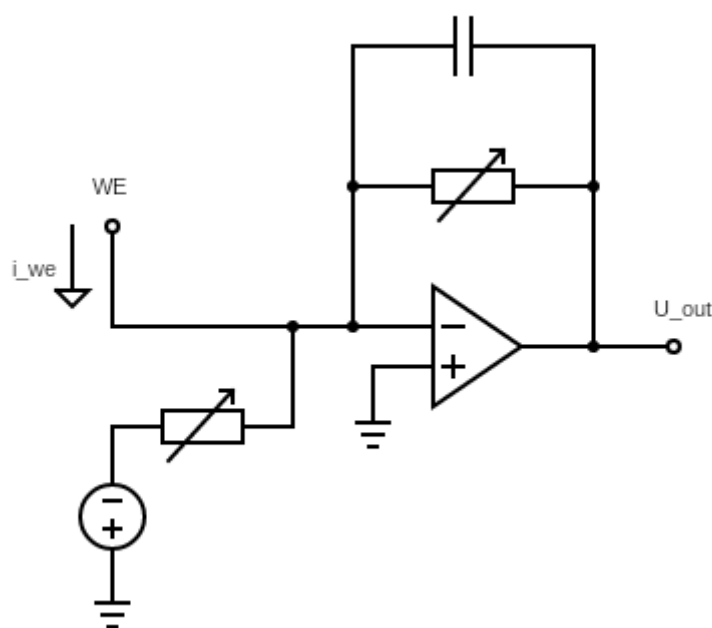
Obrázek 2.7 - Schéma bloku pracovní části

Z pohledu obvodových rovnic, nastavení pracovního napětí probíhá následovně: Na elektrodu CE se nastaví požadovaný napěťový potenciál. Protože je elektroda WE uzemněna, vznikne proud z CE do WE. Tento proud způsobí napěťový pokles mezi elektrodou CE a RE, v důsledku odporu R1. Napěťový sledovač proto zvýší potenciál na CE, to vede ke změně proudu a opětovnému zvýšení potenciálu na CE. Po doznění tohoto přechodového jevu je na elektrodě RE nastaven požadovaný napěťový potenciál. [1]

Elektrodou WE tak prochází proud závislý pouze na R2, jehož velikost v dalším bloku měříme.

2.5.3 Úprava naměřeného proudu

Převodník upraví proud na napětí, které pak měříme mikrokontrolerem a současně posuneme napětí do čistě kladné poloroviny pomocí vedlejší větve se stejnosměrným zdrojem. Tento blok současně určuje rozsah měřeného proudu změnou velikosti rezistorů. Obrázek 2.8 obsahuje základní schéma bloku.



Obrázek 2.8 - Schéma bloku úprava naměřeného proudu

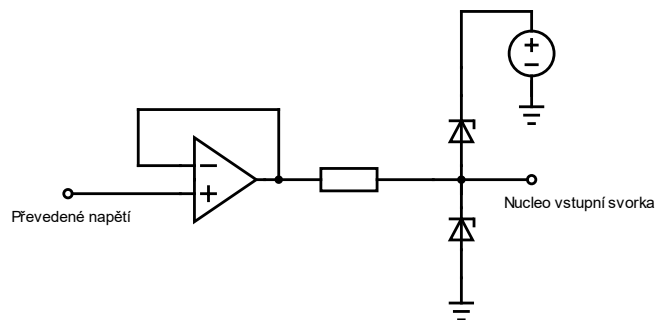
2.5.4 Ochranný obvod

Připojeným rezistorem je limitován maximální proud vstupující do mikrokontroleru. V případě poruchy některého části obvodu je možné zaznamenat na výstupu OZ vyšší napětí, než je bezpečné pro mikrokontroler. V případě odpojení zpětné vazby u převodníku proudu na napětí, bude výstupní napětí dosahovat napájecího napětí (snížené přibližně o 1,5 V). Pro ochranu vstupu tak musí platit nerovnost (2.13).

$$I_{max} > I_{vstupni} = \frac{U_{OZ}}{R}$$

(2.13)

Při překročení očekávaného napětí vznikne na Zenerově diodě nedestruktivní průraz a proud je sveden do země přes připojený rezistor. V zapojení, Obrázek 2.9, reaguje spodní dioda na vyšší napětí než měřené. V případě nižšího (záporného) napětí vznikne průraz na vrchní Zenerově diodě. V obou případech bude napětí na vstupu mikrokontroleru omezeno pouze na určený napěťový rozsah. Tento napěťový rozsah je určen typem diody.



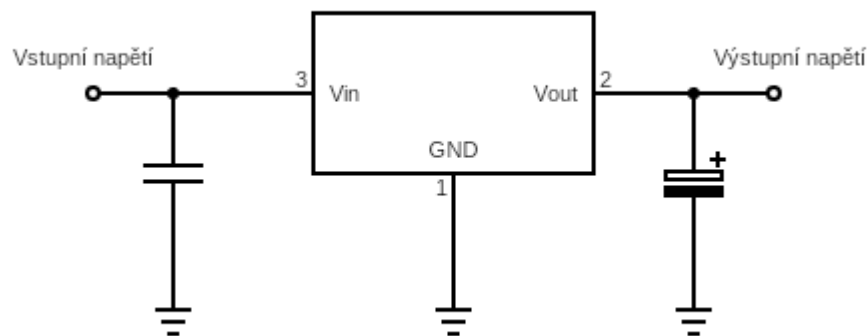
Obrázek 2.9 - Schéma ochranného obvodu

2.6 Rozbor vlastního řešení

2.6.1 Rozbor funkčních bloků

2.6.1.1 Stabilizátor napětí

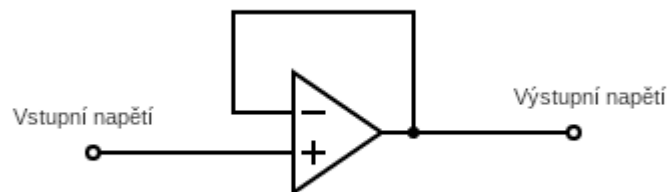
Stabilizátor napětí tvoří zdroj stabilního napětí určité velikosti z přivedeného většího napětí. Tento prvek se často využívá v obvodech pro stabilní zdroj napětí přesné hodnoty neohledně na velikost externího napájení. Obvyklé zapojení zahrnuje vyrovnávací kondenzátory na výstupu, případně na vstupu (viz Obrázek 2.10).



Obrázek 2.10 - Zapojení stabilizátoru napětí

2.6.1.2 Napěťový sledovač

Napěťový sledovač je obvodové zapojení s OZ se zesilovací konstantou 1, který nastavuje na výstupu stejné napětí jako má na vstupu. V obvodu ho používáme pro impedanční oddělení částí obvodu. Má velký vstupní odpor a malý výstupní odpor, nevzniká tak zatížení na předchozím obvodu a výstup lze výkonově zatížit. Obrázek 2.11 obsahuje schéma bloku.



Obrázek 2.11 - Napěťový sledovač

2.6.1.3 Digitálně analogický převodník – DAC

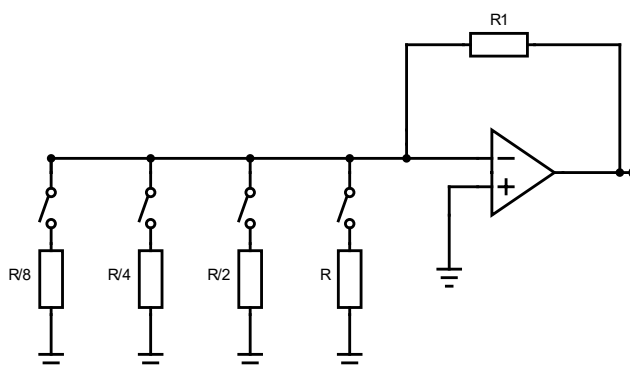
Mnoho mikrokontrolerů obsahuje i DAC převodník, který převádí n-bitovou digitální hodnotu na analogovou hodnotu v určitém rozsahu. Počet bitů převodníku určuje rozlišení výstupního signálu, obvykle 8 bitů, 12 bitů nebo až 16 bitů. Napěťový rozsah závisí na napájení převodníku.

DAC převodník bývá součástí mikrokontroleru, nejčastěji s napěťovým rozsahem 0 – 3,3V. Pro převod z digitální hodnoty na analogovou platí vzorec (2.14).

$$\frac{\text{digitální hodnota}}{\text{maximální bitový rozsah} + 1} \cdot \text{maximální napětí} = U_{DAC} \quad (2.14)$$

Zapojení převodníku, jak je vidět na Obrázek 2.12, využívá postupné sčítání dílčích napětí v závislosti na hodnotě příslušného bitu a zesílení úměrnému k váze příslušného bitu (2.15).

$$U_{DAC} = \sum_{n=0}^{N-1} \text{sign}(\text{hodnota}_n) \cdot \frac{R_0}{2^n R_1} \quad (2.15)$$

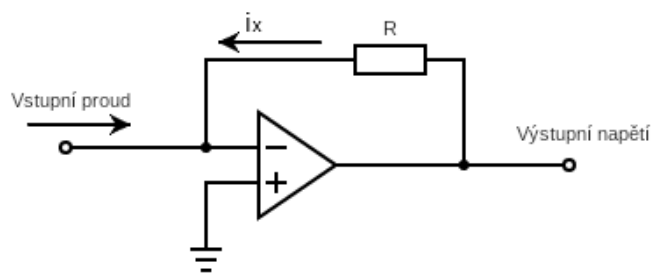


Obrázek 2.12 - Zapojení DAC převodníku

2.6.1.4 Převodník proudu na napětí

Převodník proudu na napětí je zapojení s operačním zesilovačem s odporem ve zpětné vazbě, jak ukazuje Obrázek 2.13. Pro ideální OZ platí, že do vstupních svorek jde nulový proud, proto vstupní proud i_{in} musí být vyrušen opačně směřujícím proudem i_x , způsobený napětím U_{out} na odporu R (2.16).

$$U_{out} = R \cdot i_x = R \cdot (-i_{in}) = -(R \cdot i_{in}) \quad (2.16)$$



Obrázek 2.13 - Převodník proudu na napětí

V praktickém zapojení je možné do zpětné vazby zapojit kondenzátor C paralelně k odporu R. Ten slouží pro vyhlazení výstupního napětí U_{out} .

2.6.1.5 AD převodník

AD převodník je obvodový prvek, který analogovou hodnotu aproximuje hodnotou digitální. Bývá často součástí mikrokontrolerů a umožňuje měření přivedené hodnoty. Přesnost převodu je závislá na počtu bitů AD převodníku. Digitální reprezentaci příslušné analogové hodnoty získáme rovnicí (2.17).

$$digitální\ hodnota = \frac{analogová\ hodnota}{maximální\ hodnota} \cdot 2^{n-bitů} - 1 \quad (2.17)$$

AD převodník je součástí většiny mikrokontrolerů a obvyklý počet bitů je mezi 8 a 16 bity.

2.6.1.6 Řídící jednotka – mikrokontroler

Mikrokontroler nastavuje pracovní potenciál přes DA převodník a současně zaznamenává naměřené hodnoty. Mikrokontroler měří čas pomocí vlastního časovače CLK a obě funkce provádí v reakci na pravidelné přerušení (interrupt). Na časovači se nastaví Auto reload register, neboli nulovací čítač, dle zamýšlené rychlosti měření. Hodnota frekvence přerušení $f_{interrupt}$ a hodnotu nulovacího čítače ARR se vypočítá dle rovnice (2.18) a (2.19).

$$f_{interrupt} = \frac{f_{CLK}}{(ARR + 1)(PSC + 1)} \quad (2.18)$$

$$ARR = \frac{f_{CLK}}{f_{interrupt}} - 1 \quad (2.19)$$

f_{CLK} je frekvence zvoleného časovače, ARR je Auto reload register (nulovací čítač), PSC je hodnota Prescaler, neboli před dělič, který umožňuje zpomalit frekvenci čítače [7].

Jednomu zavolání přerušení odpovídá jedna iterace měření – uložení hodnoty na AD svorce a změně hodnoty generovaného signálu na výstupní svorce. Pro jeden cyklus iterujeme generované napětí od 0 do maximální hodnoty a zpět k 0.

Další funkcí mikrokontroleru je komunikace s počítačem. Přes asynchronní sériový přenos (UART) jsou v průběhu měření odesílána naměřená data, která přijímá a zpracovává aplikace v počítači. Přenosová rychlost komunikace UART byla zvolena tak, aby byla naměřená data odesílána rychleji, než jsou měřena data nová.

2.6.2 Použité součástky

2.6.2.1 Operační zesilovač LM324N

Operační zesilovač LM324N jsem zvolil pro nízkou cenu, možnost napájet zesilovač symetricky rail-to-rail s velkým napět'ovým rozsahem a nízkou hodnotu napět'ové a proudové asymetrie. Potenciostat pracuje s průběhy s nízkou frekvencí a pomalou změnou napětí, viz Tabulka 2.1. OZ má v oblasti nízkých frekvencí přijatelné vlastnosti.

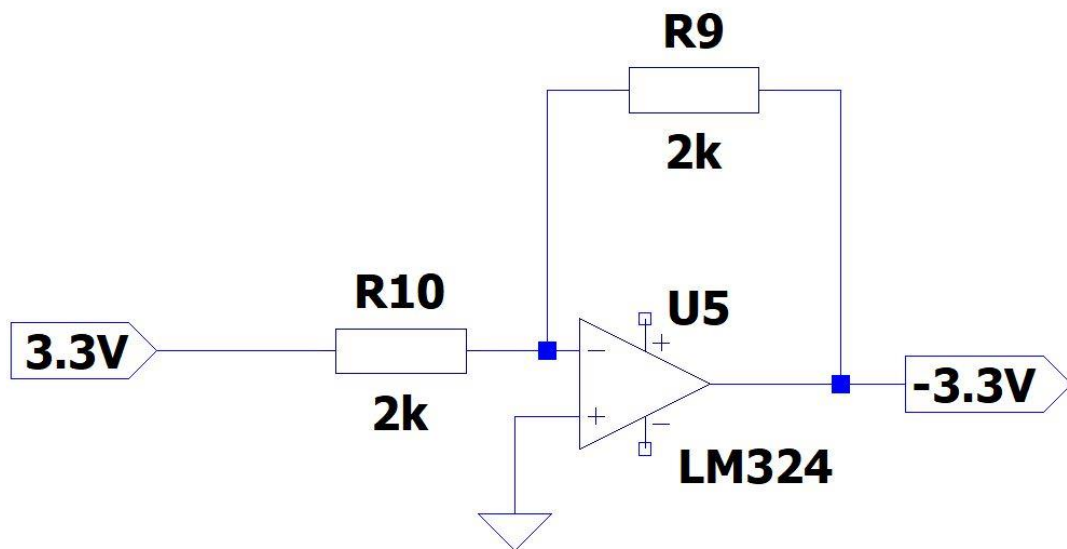
Tabulka 2.1: Vlastnosti operačního zesilovače LM324.

Název součástky	LM 324
Výrobce	Texas Instruments
Způsob napájení	symetrické/nesymetrické
Napájecí rozsah	3-16 V
Klidový proud	45 nA
Napět'ová nesymetrie	0,2 mV
Proudová nesymetrie	5 nA
Počet OZ na čipu	4

Velikost klidového proudu je dle výrobce 45 nA, a je tedy srovnatelný s proudovou citlivostí většiny rozsahů. Klidový proud je problematický hlavně ze dvou důvodů, prvním je stejnosměrný proudový posun způsobený OZ v pracovní části přes pomocnou elektrodu. Druhý je proud u převodníku proudu na napětí. Podobně jako u vstupní napět'ové a proudové asymetrie, se dají tyto chyby aproximovat a v softwaru kompenzovat.

2.6.2.2 STABILIZÁTOR NAPĚTÍ – LF33CV

V obvodu potenciostatu je třeba stabilní zdroj záporného napětí pro stejnosměrný posun napět'ových průběhů. Stabilizátor napětí LF33CV vytváří napětí 3,3 V, polarita je dále otočena invertujícím zesilovačem na -3,3 V (Obrázek 2.14).

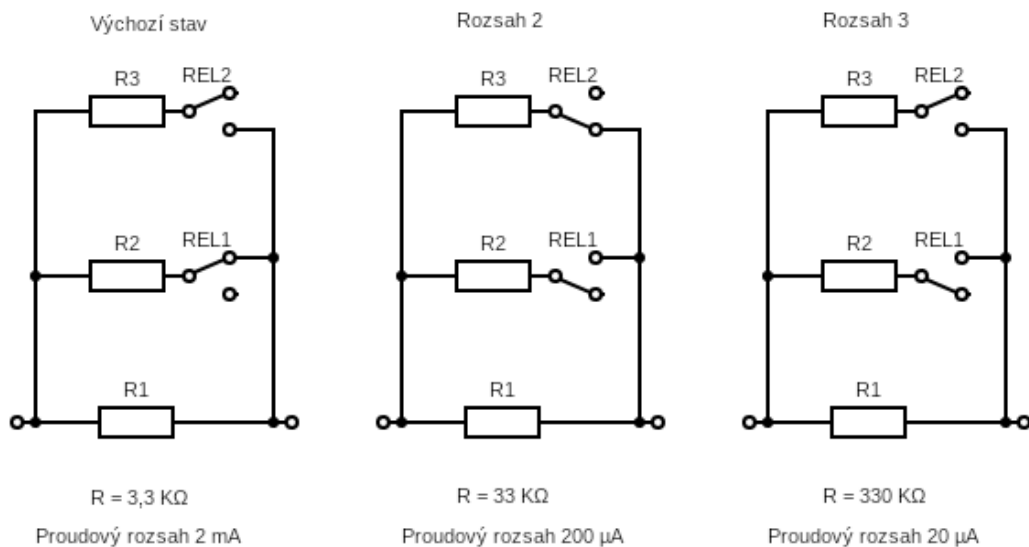


Obrázek 2.14 - Obrácení polarizace stabilizátoru

2.6.2.3 Relé G6S-2-Y

Zapojení používá celkem 2 přepínací relé s cívkou, model G6S-2-Y. Ty jsem zvolil pro nízký proud cívkou, lze je tak ovládat mikrokontrolerem. Čas odtahu i přitahu je dle dokumentace nejvýše 4 ms.

V základním stavu je relé REL1 sepnuto a relé REL2 rozepnuto. Je tak nastaven největší proudový rozsah. Pro změnu na další rozsah je REL1 rozepnuto a REL2 sepnuto. Poslednímu rozsahu odpovídá rozpojený stav REL1 i REL2. Schéma spínání je vidět na Obrázek 2.15 a ukazuje jednotlivé stavy. V době přepínání je nastaven nejmenší proudový rozsah, doba trvání je však velmi krátká a ochranný obvod za převodníkem proud na napětí by měl mikrokontroler ochránit.



Obrázek 2.15 - Schéma přepínání rozsahů

Paralelní kombinaci rezistorů jsem vypočítal dle základní rovnice (2.20). Ostatní parametry spínačů jsou zapsány v Tabulka 2.2.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

(2.20)

Tabulka 2.2 - Vlastnosti relé spínače

Název	G6S-2-Y
Výrobce	OMRON Corporation
Jmenovité napětí	24 V
Spotřeba cívky	200 mW
Proud cívkou	8.3 mA
Čas odtahu	4 ms
Čas přitahu	4 ms
Odpor cívky	2.88 kΩ
Typ spínače	2x přepínací

2.6.3 Zdůvodnění vybraného postupu

Schéma zapojení vychází ze zapojení použitého v článku z časopisu Journal of Chemical Education [3]. V tomto článku je popsán potenciostat s podobnými parametry, ale část zapojení byla pro tuto práci změněna:

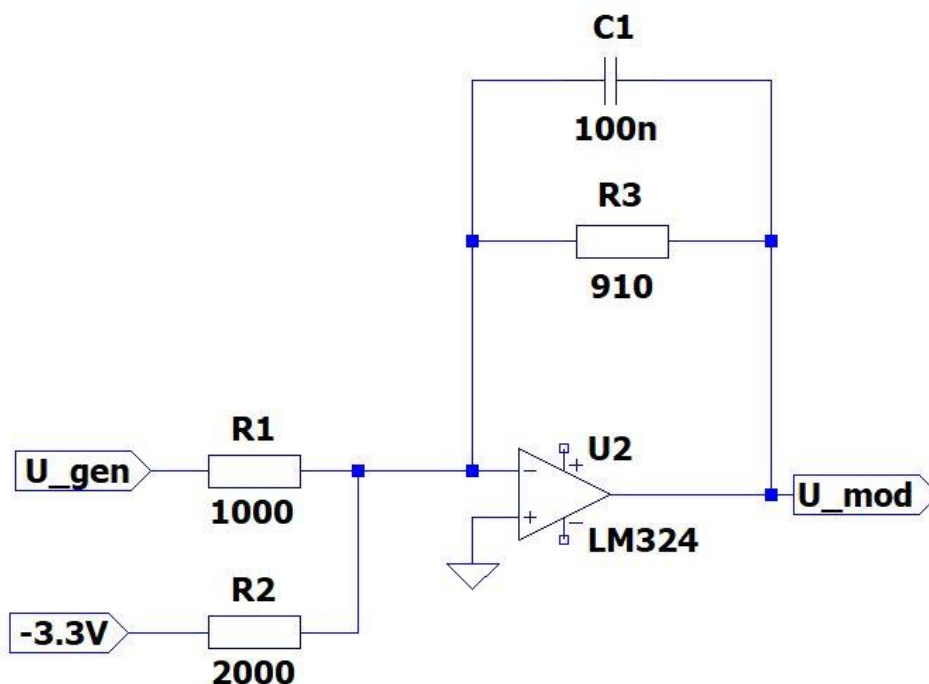
- Potenciostat v článku je ovládán mikrokontrolerem Arduino Uno. Ten byl z důvodů přesnosti, rychlosti a lepší práce s pamětí nahrazen mikrokontrolerem Nucleo STM32 F303RE.
- Další změnou je jiný způsob generování signálu z PWM filtrování, na DAC převodník, zabudovaný do desky Nucleo F303RE. S tím souvisí změna napěťového rozsahu z původního (0-5) V, při použití Arduino desky, na (0-3,3) V při použití Nucleo F303RE.
- S ohledem na proudové rozlišení bylo dále přidáno 6 relé spínačů, které spínají proudové rozsahy.
- Poslední změnou je jiný rozsah pracovního napětí z ± 1 V na $\pm 1,5$ V.

V důsledku těchto změn se změnilы hodnoty ve schématu, princip zapojení však zůstal srovnatelný.

2.7 Simulace jednotlivých bloků

Před sestavením přístroje jsem provedl simulace v programu program LTSpice. Simulace byly provedeny separátně pro každou část obvodu, a hodnoty odporů a kondenzátorů byly vhodně dopočítány. Nakonec proběhla simulace celého obvodu, ve které se ověřila funkce všech bloků.

2.7.1 Úprava generovaného signálu



Obrázek 2.16 – Zapojení úpravy generovaného signálu

Na Obrázek 2.16 je úplné schéma zapojení bloku generujícího pracovní napětí. Odporů R1, R2 byly zloveny v poměru 2:1, dochází tak k posunu rozsahu z (0 – 3,3 V) na (-1,65 – 1,65 V). Dále byl odpor R3 vhodně zvolen pro úpravu napětí na rozsah (-1,5 – 1,5 V). Přenos popisují rovnice (2.21) a (2.22).

$$U_{mod} = -\left(U_{gen} \cdot \frac{910}{1000}\right) - \left(-3,3V \cdot \frac{910}{2000}\right) \quad (2.21)$$

$$U_{mod} = -U_{gen} \cdot 0,91 + 15,015 V \quad (2.22)$$

Tabulka 2.3 obsahuje seznam použitých obvodových prvků a na Obrázek 2.17 je vykreslen průběh pracovního napětí.

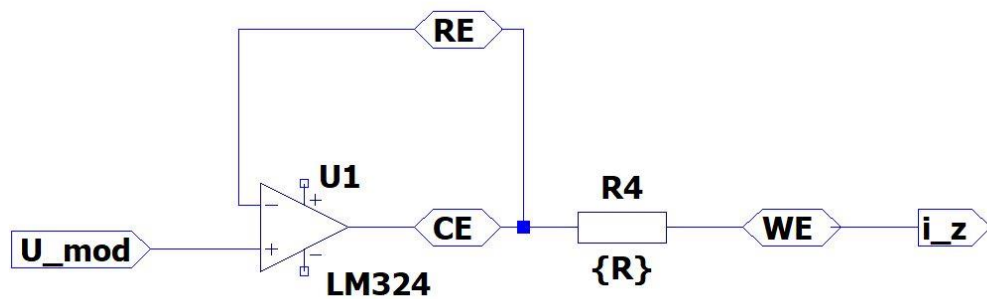
Tabulka 2.3 - použité obvodové prvky

R1	R2	R3	OZ
1 kΩ	2 kΩ	910 Ω	LM324



Obrázek 2.17 – Simulace časového průběhu pracovního napětí

2.7.2 Pracovní část



Obrázek 2.18 - Zapojení pracovní části

Na Obrázek 2.18 je úplné schéma pracovní části s elektrodami. Dle Ohmova zákona můžeme vypočítat maximální zátěž pro jednotlivé rozsahy. Pro rozsah $\pm 100 \mu\text{A}$ platí (2.23):

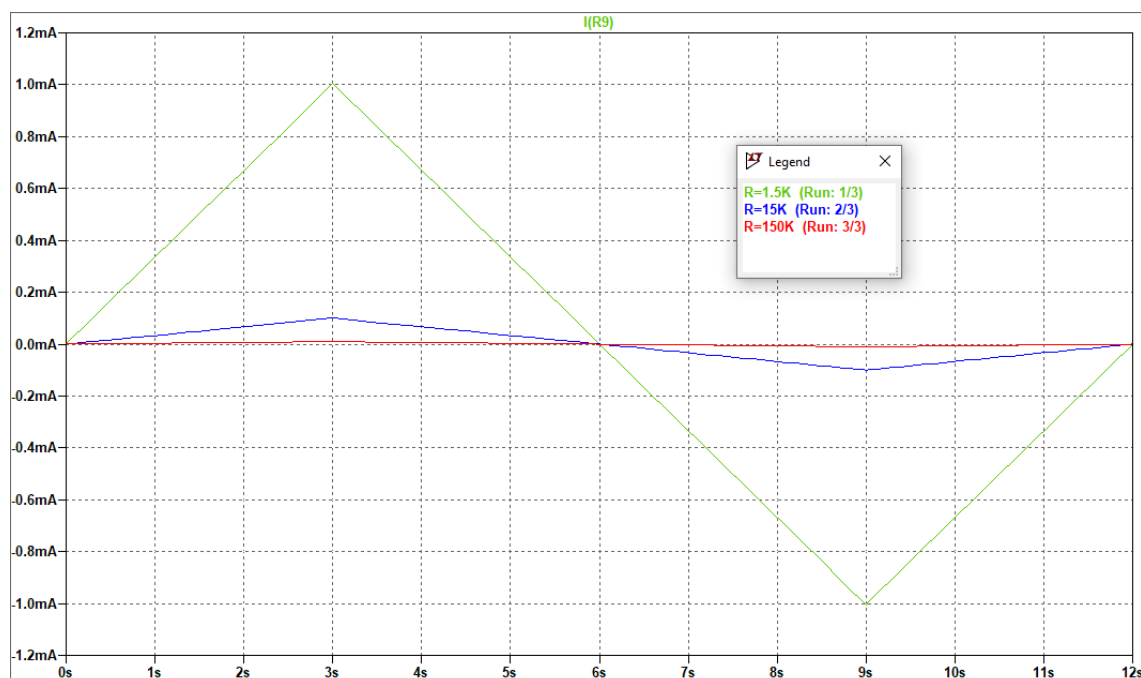
$$R = \frac{U_{\text{rozsah}}}{I_{\text{rozsah}}} ; |I| \leq 100 \mu\text{A} ; R \geq \frac{3 \text{ V}}{200 \mu\text{A}} = 15 \text{ k}\Omega$$

(2.23)

Výsledné odpory pro proudové rozsahy jsou zapsány v Tabulka 2.4, a na Obrázek 2.19 je vykreslen průběh proudu pro vypočítané zátěže. Minimální hodnota odporu měřeného elektrolytu je 1,5 k Ω . Při použití roztoku s vyšší vodivostí riskujeme možné poškození potenciostatu.

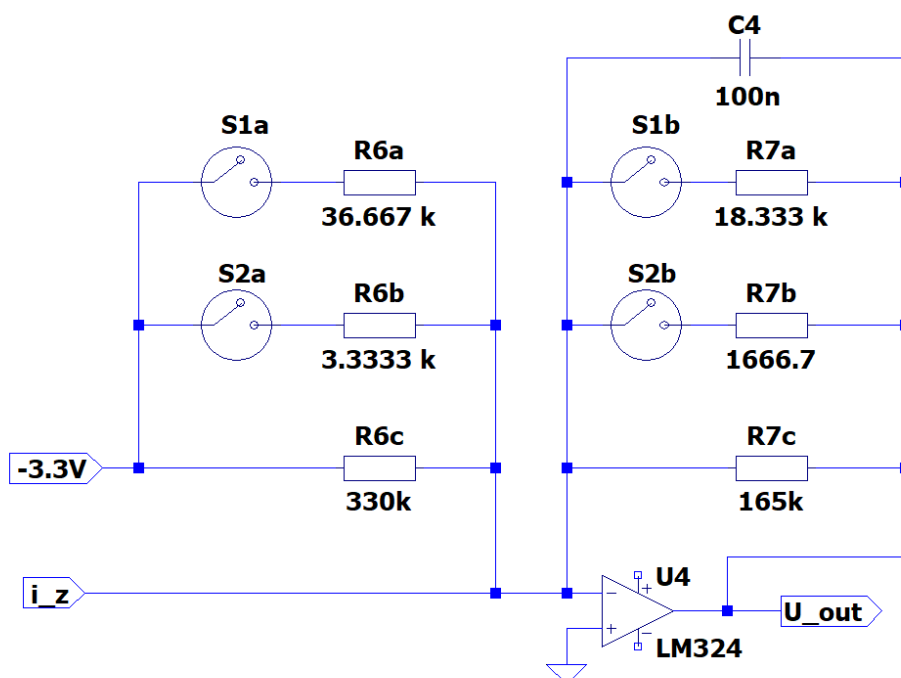
Tabulka 2.4 – Maximální velikost odporu měřeného elektrolytu

Proudový rozsah	R_Z
20 μ A	>150 k Ω
200 μ A	>15 k Ω
2 mA	>1,5 k Ω



Obrázek 2.19 - Simulace průběhu proudu přes maximální zátěž pro jednotlivé rozsahy

2.7.3 Úprava naměřeného proudu



Obrázek 2.20 - Zapojení bloku úpravy naměřeného proudu

Část úpravy naměřeného proudu (viz Obrázek 2.20) je tvořena na dvěma větvemi. Na vstup první větve je přiveden proud z elektrody WE. V závislosti na velikosti tohoto proudu se zvolí proudový rozsah. Proud je následně převeden na napětí v rozsahu (+1,65 – -1,65) V (2.24).

V druhé větvi vzniká proud, jehož velikost odpovídá zvolenému rozsahu. Ten je dále převeden na +1,65 V (2.25). Po sloučení obou větví vznikne upravený výstupní signál v intervalu 0 – 3,3 V.

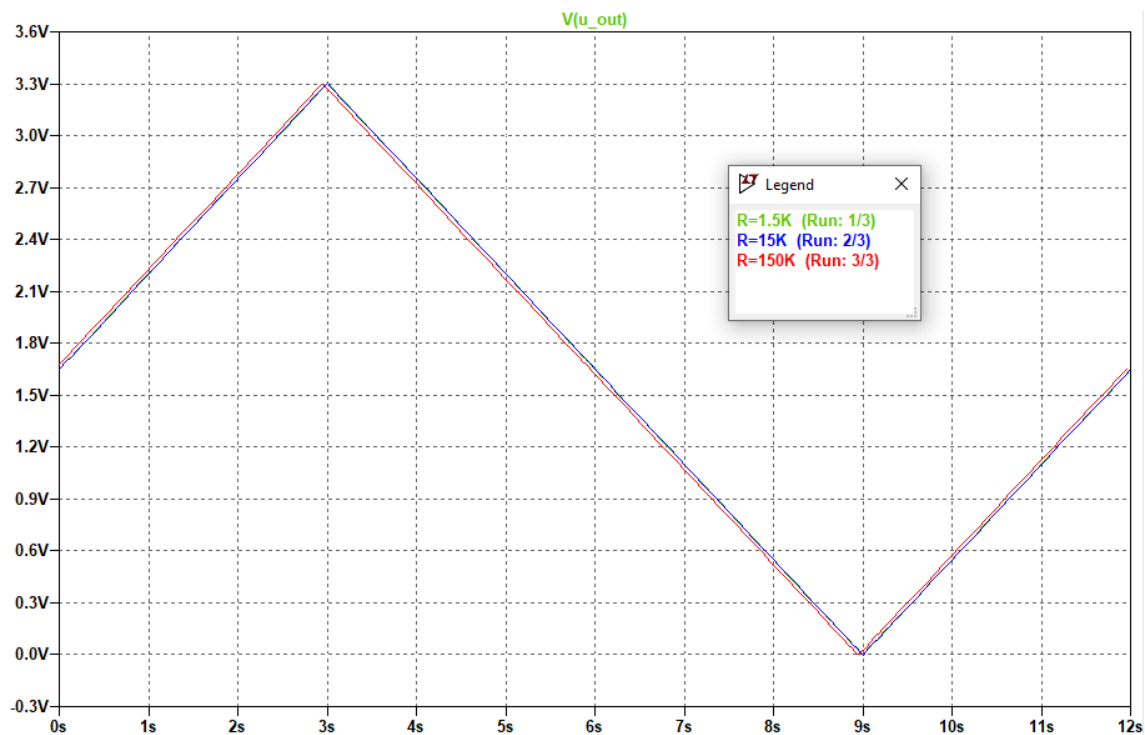
$$U_{out1} = - i_{WE} \cdot R7 \quad (2.24)$$

$$U_{out2} = - \left(\frac{-3,3V}{R6} \cdot R7 \right) \quad (2.25)$$

Tabulka 2.5 obsahuje hodnoty odporů pro nastavení příslušného proudového rozsahu. Obrázek 2.21 obsahuje průběh výstupního napětí pro různé rozsahy a největší odpory zjištěné v předchozí kapitole. Na průběhu je vidět, že jsou všechny průběhy podobné.

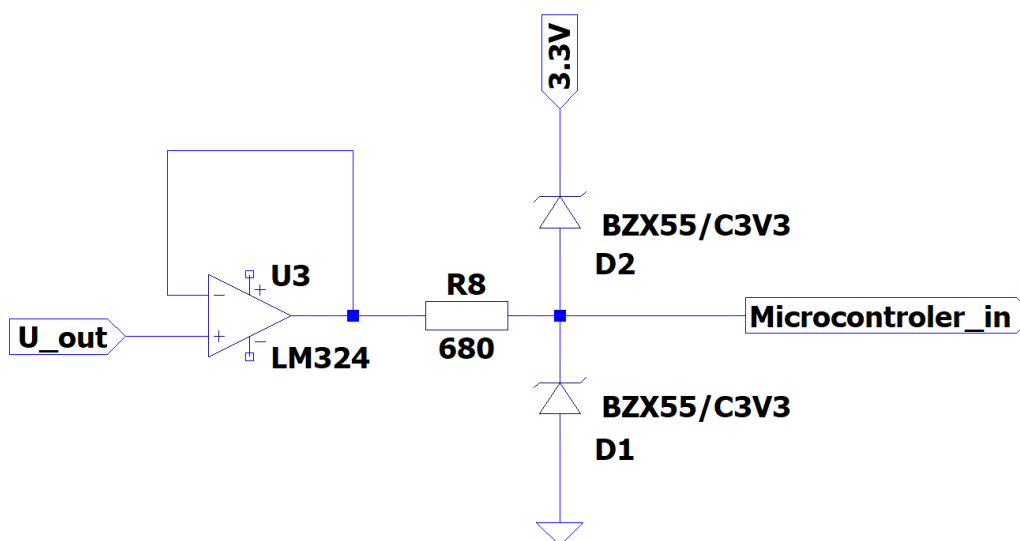
Tabulka 2.5 - Velikost odporů pro jednotlivé proudové rozsahy

Proudový rozsah	R6	R7
20 μA	3,333 $\text{k}\Omega$	1,6667 $\text{k}\Omega$
200 μA	36,667 $\text{k}\Omega$	18,333 $\text{k}\Omega$
2 mA	330 $\text{k}\Omega$	165 $\text{k}\Omega$



Obrázek 2.21 - Průběh výstupního napětí pro maximální zátěž pro jednotlivé rozsahy

2.7.4 Ochranný obvod



Obrázek 2.22 - Zapojení ochranného obvodu

Obrázek 2.22 obsahuje schéma zapojení ochranného bloku potenciostatu. Tato část obsahuje pouze ochranné diody pro případ překročení bezpečného napětí a k nim příslušný ochranný rezistor. Velikost odporu určíme z Ohmova zákona. Povolené napájecí napětí potenciostatu jsem stanovil mezi ± 6 V a ± 12 V. Použité OZ i stabilizátor napětí umožňují rozsah napájecího napětí až ± 16 V, ale jen jako maximální hodnotu. Toto napětí je ještě sníženo o přibližně 1,5 V na výstupu OZ a o úbytek na diodě 0,6 V.

Maximální bezpečný proud do mikrokontroleru se udává kolem 20 mA, pro vyšší ochranu mikrokontroleru bude k výpočtu použitych 15 mA. Po dosazení do rovnice (2.26), jsem získal minimální hodnotu ochranného rezistoru.

$$R = \frac{U_{max} - 1,5 V - 0,6 V}{I_{max}} = \frac{12 - 1,5 - 0,6}{15 \cdot 10^{-3}} = 660 \Omega$$

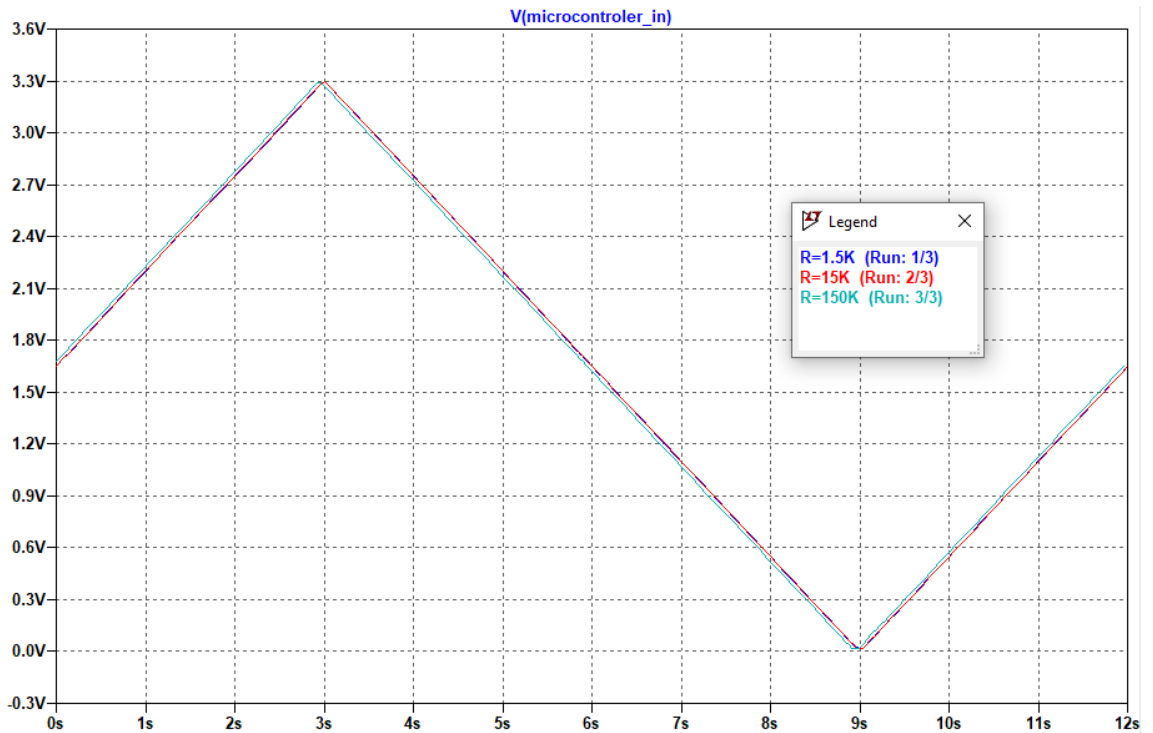
(2.26)

Pro zapojení jsem použil rezistor s odporem 680 Ω . Použité součástky jsou zapsané v Tabulka 2.6.

Tabulka 2.6 - Použité obvodové prvky

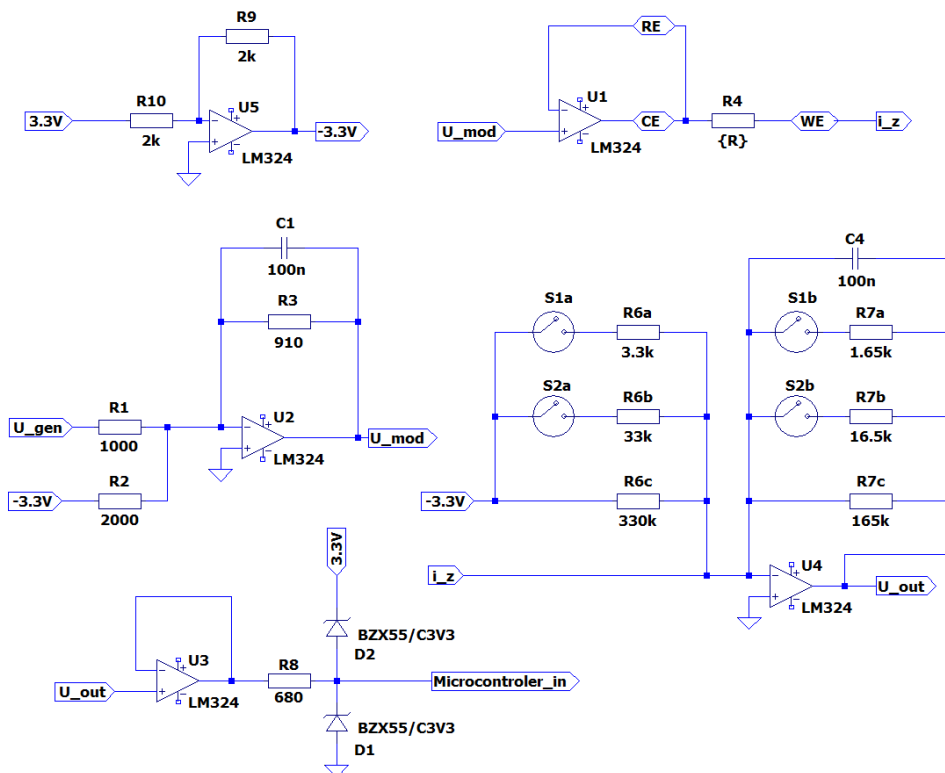
R8	D1	D2	OZ
680 Ω	BZX55/C3V3	BZX55/C3V3	LM324

Průběh výstupního napětí, vykreslený na Obrázek 2.23, je stejný jako v přechozím bloku.



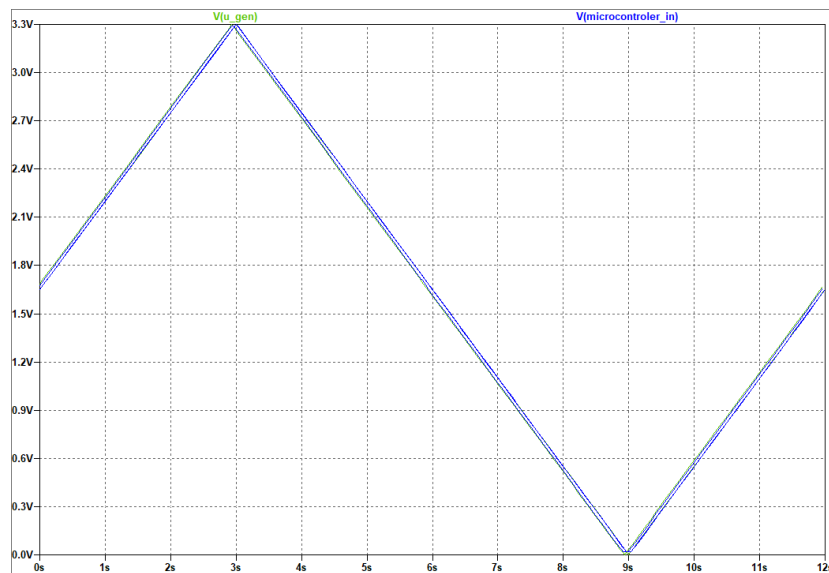
Obrázek 2.23 - Simulace časového průběhu napětí na výstupu ochranného obvodu

2.7.4.1 Simulace celku



Obrázek 2.24 - Celkové schéma zapojení

Obrázek 2.23 obsahuje celkové zapojení potenciostatu. Průběh vstupního a výstupního signálu je vyobrazen na Obrázek 2.25. Pro zvolené zatěžovací rezistory potenciostat ideálně naměří na výstupu z obvodu stejné napětí jako na vstupu do obvodu.



Obrázek 2.25 - Průběh simulace vstupního a výstupního napětí

2.7.5 Průzkum trhu levných výukových potenciostatů

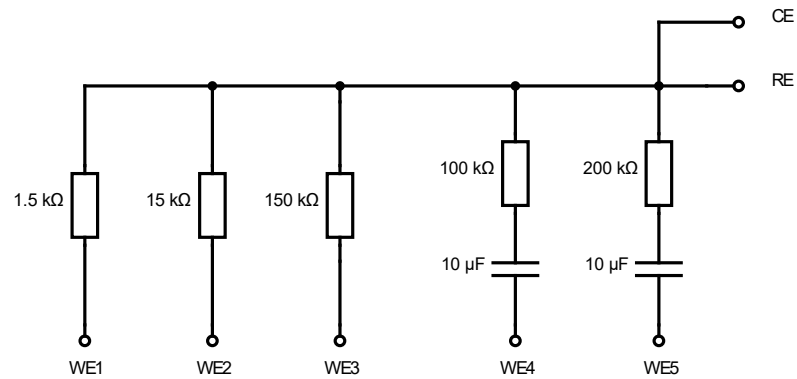
Pro výukové účely je důležité, aby přístroj zvládl základní metody měření potenciostatem. Na rozdíl od laboratorních potenciostatů jsou výukové přístroje méně přesné a umožňují méně funkcí. Cenový rozdíl mezi laboratorním a výukovým potenciostatem tuto nevýhodu vyrovnává. V Tabulka 2.7 jsou vypsány základní parametry třech laboratorních a třech výukových potenciostatů.

Tabulka 2.7 - porovnání laboratorních a výukových potenciostatů [8][9][10]

Výrobce	Ossila	Metroohm	Palmsens	IO Rodeo	-	-
Model	potenciostat	910 PSTAT mini	EmStat3 Blue	Rodeostat	CheapStat	DStat
Napěťový rozsah (V)	± 7.5	± 2	± 3	10	0,99	± 1.5
Proudový rozsah (μA)	$\pm 200\ 000$	± 200	10 000	1 000	50	200
Skenovací rychlost ($\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)	-	-	0,01	-	-	100
Proudová citlivost (nA)	20	0,01	0,001	-	-	-
cena	50 000 Kč	-	-	5000 Kč	2000 Kč	3000 Kč

Pro výukové účely je vhodné mít napěťový rozsah kolem ± 1.5 V, kde můžeme měřit reakce ve vodních roztocích a základní biochemické procesy. Proudový rozsah určuje, jaké typy roztoků můžeme měřit, pro roztoky s velkou kapacitní složkou mají potřeby velkou proudovou citlivost. Dále je pro cyklickou voltametrii důležitá skenovací rychlost a velikost kroku vstupního napětí (pokud není analogická hodnota). Nakonec pro všechny typy měření je důležité nejmenší proudové rozlišení udávající, s jakou přesností měříme.

2.7.6 Testovací / kalibrační obvody



Obrázek 2.26- Návrh testovacího přípravku

Testovací přípravek na Obrázek 2.26 obsahuje dva typy zátěží: čistě odporovou zátěž R a komplexní zátěž RC.

Odporové zátěže se používají pro kalibraci a ověření proudových rozsahů, jejich charakteristika je lineární.

Komplexní zátěže budou představují polarizaci elektrolytu a mají hysteretzní průběh.

3 Praktická část

V minulé kapitole byly popsány základní funkce potenciostatu. Tato kapitola obsahuje rozbor výběru součástek a jejich vliv na funkci měřicího přístroje. Dále bude popsána stavba přístroje a výsledná měření.

3.1 Popis vlastního řešení – parametry

V zadání práce je několik parametrů, které má potenciostat splňovat, viz Tabulka 3.1. Z těchto parametrů jsou napěťový a proudový rozsah dosaženy zapojením, pro ostatní je nutné správně nastavit mikrokontroler. V této kapitole jsem ověřil splnění těchto parametrů.

Tabulka 3.1 - Parametry zadání

	Napěťový rozsah (V)	Proudový rozsah (μA)	Skenovací rychlost (mV · s ⁻¹)	Rozlišení (nA)	Nastavitelný počet cyklů
Minimální požadavek	±1,5	200	50–500	50	1–10
Navržený potenciostat	±1,5	20, 200, 2000	50–500	5, 50, 500	1–10

3.1.1 Skenovací rychlost a doba měření

V zadaném rozsahu není skenovací rychlost omezena softwarově, ani hardwarově. Při zvýšení skenovací rychlosti nad 500 mV · s⁻¹ by mohl nastat problém s pomalou rychlostí přenosu dat přes sériovou komunikaci. Navržený přístroj využívá modulační rychlosti 115,2 KB/s a maximální rychlost komunikace UART je až 4 MB/s. Další omezení vzniká proudovým skokem při nastavování hodnoty na DAC. Při zvýšení skenovací rychlosti se doba proudového skoku nemění, je tedy možné nastavit další hodnotu, než odezní přechod předchozí hodnoty a znehodnotit tak měření.

Doba měření přístroje je určena skenovací rychlostí a zvoleným pracovním rozsahem, kde pro dobu jednoho cyklu platí rovnice (3.1).

$$T = \frac{U_{\text{rozsah}}}{\text{scan rate}} \cdot 2 \quad (3.1)$$

Doby měření přes celý pracovní rozsah pro skenovací rychlost $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ vychází dle rovnic (3.2), (3.3) a (3.4).

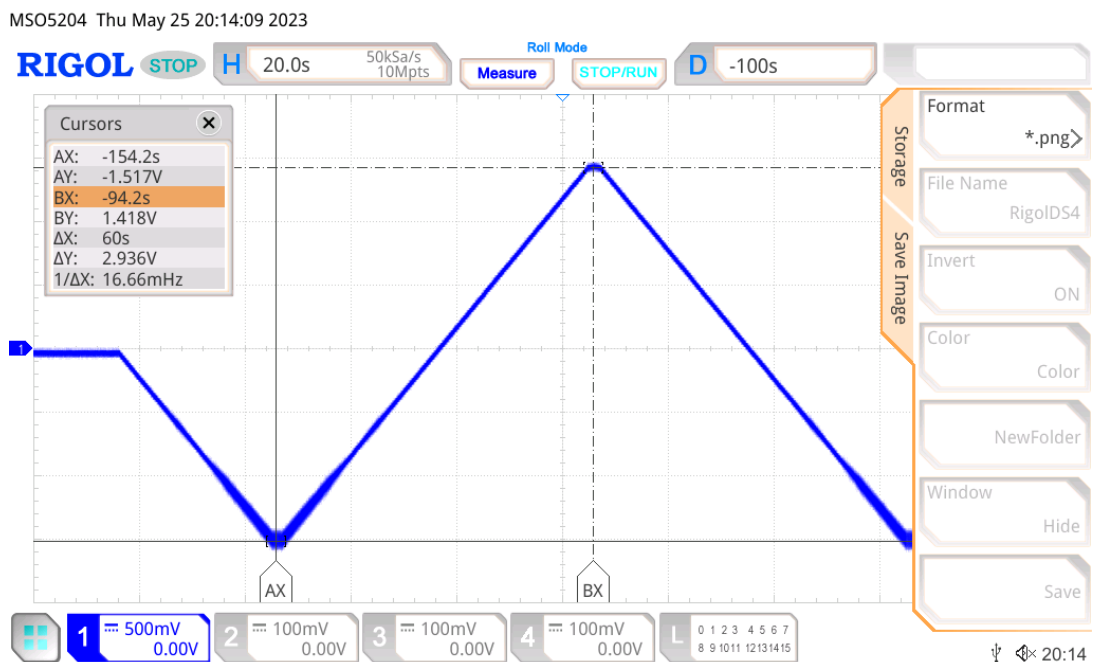
$$T_{50} = \frac{3V}{50 \text{ mV/s}} \cdot 2 = 120 \text{ s} \quad (3.2)$$

$$T_{50} = \frac{3V}{100 \text{ mV/s}} \cdot 2 = 60 \text{ s} \quad (3.3)$$

$$T_{500} = \frac{3V}{500 \frac{\text{mV}}{\text{s}}} \cdot 2 = 12 \text{ s} \quad (3.4)$$

3.1.2 Ověření skenovací rychlosti a doby měření

Potenciostat byl nastaven na skenovací rychlosti $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Průběh měření pracovního napětí byl zaznamenán na osciloskopu Rigol MSO5204. Obrázek 3.1, Obrázek 3.2 a Obrázek 3.3 ukazují naměřené průběhy.



Obrázek 3.1 - Měření průběhu na osciloskopu s rychlostí $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Skenovací rychlost (3.5) a perioda pracovního napětí (3.6) vypočítané pro nastavenou rychlost $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$\text{Scan rate} = \frac{2,936 \text{ V}}{60 \text{ s}} = 48,93 \text{ mV/s}$$

(3.5)

$$T = 60 \text{ s} \cdot 2 = 12 \text{ s}$$

(3.6)



Obrázek 3.2- Měření průběhu na osciloskopu s rychlostí $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

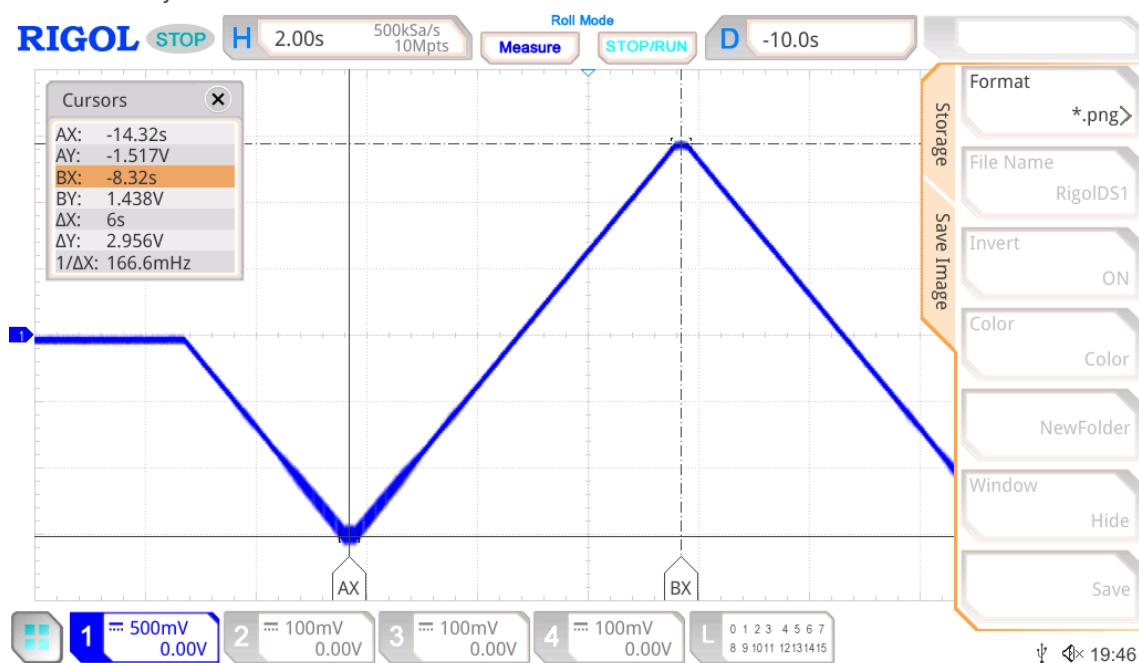
Skenovací rychlost (3.7) a perioda pracovního napětí (3.8) pro nastavenou rychlost $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$\text{Scan rate} = \frac{2,975 \text{ V}}{30 \text{ s}} = 99,16 \text{ mV/s}$$

(3.7)

$$T = 30 \text{ s} \cdot 2 = 60 \text{ s}$$

(3.8)

Obrázek 3.3 - Měření průběhu na osciloskopu s rychlostí $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Skenovací rychlost (3.9) a perioda pracovního napětí (3.10) vypočítané pro nastavenou rychlost $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$\text{Scan rate} = \frac{2,956 \text{ V}}{6 \text{ s}} = 494,16 \text{ mV/s}$$

(3.9)

$$T = 6 \text{ s} \cdot 2 = 12 \text{ s}$$

(3.10)

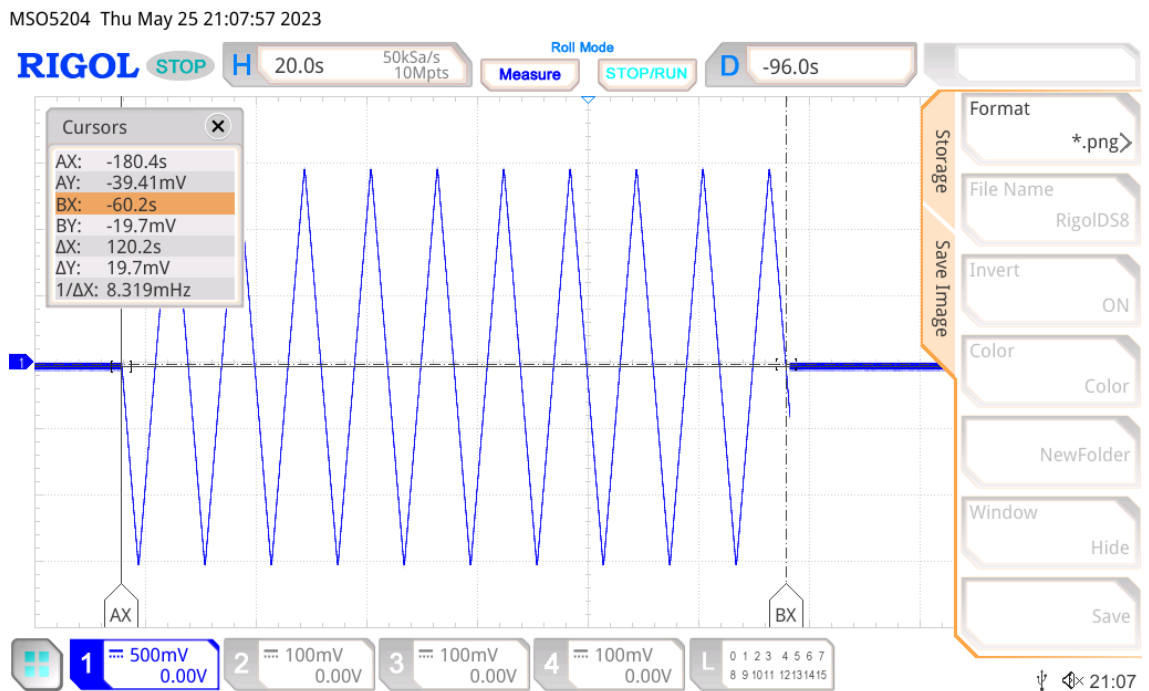
Výsledné hodnoty jsem zapsal do Tabulka 3.2 pro lepší přehlednost.

Tabulka 3.2 - Naměřené hodnoty skenovací rychlosti a doby měření

Rozsah pracovního napětí (V)	Velikost napětíového rozsahu (V)	Perioda jednoho cyklu (s)	Rozsah pracovního potenciálu (V)	Rozsah pracovního potenciálu (V)
50	48,93	120	2,936	(-1,517 – 1,418)
100	99,16	60	2,975	(-1,556 – 1,418)
500	494,16	12	2,956	(-1,517 – 1,438)

3.1.3 Ověření doby měření více cyklů

Na Obrázek 3.4 vidíme měření na celém pracovním rozsahu s deseti cykly. Dle rovnice (3.11) vychází doba měření 120 s, naměřená hodnota se liší o 0,2 s.



Obrázek 3.4 - Měření s více cykly – skenovací rychlost $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

$$T = 10 \cdot 12 \text{ s} = 120 \text{ s}$$

(3.11)

3.1.4 Proudové rozlišení

Proudové rozlišení je omezeno rozlišením výstupní hodnoty z AD převodníku. Zvolený mikrokontroler Nucleo F303RE má zabudovaný 12-bitový AD převodník, proudový rozsah se proto kvantuje na 4096 hodnot. Příklad pro rozsah $\pm 100 \mu\text{A}$ dle rovnice (3.12).

$$\Delta i = \frac{I_{\text{rozsah}}}{2^{12}} = \frac{200 \mu\text{A}}{4096} = 48,83 \text{ nA}$$

(3.12)

Nejvyšší teoretické proudové rozlišení je 48,83 nA.

U reálného přístroje jsem se setkal s napěťovým omezením, které vzniklo nedokonalým zesílením u převodníku proudu na napětí. Není tedy možné využít plný rozsah (0 - 3,3) V, ale pouze omezený rozsah (0,08 - 3,14) V. Tomu odpovídá pouze 3 800 hodnot. Reálné proudové rozlišení pro rozsah (-100, +100) μA vychází dle rovnice (3.13).

$$\Delta i = \frac{I_{\text{rozsah}}}{2^{12}} = \frac{200 \mu\text{A}}{3800} = 52,63 \text{ nA}$$

(3.13)

Vypočítané proudové citlivosti pro všechny rozsahy jsou zapsané v Tabulka 3.3.

Tabulka 3.3 – Snížená proudová citlivost pro jednotlivé rozsahy

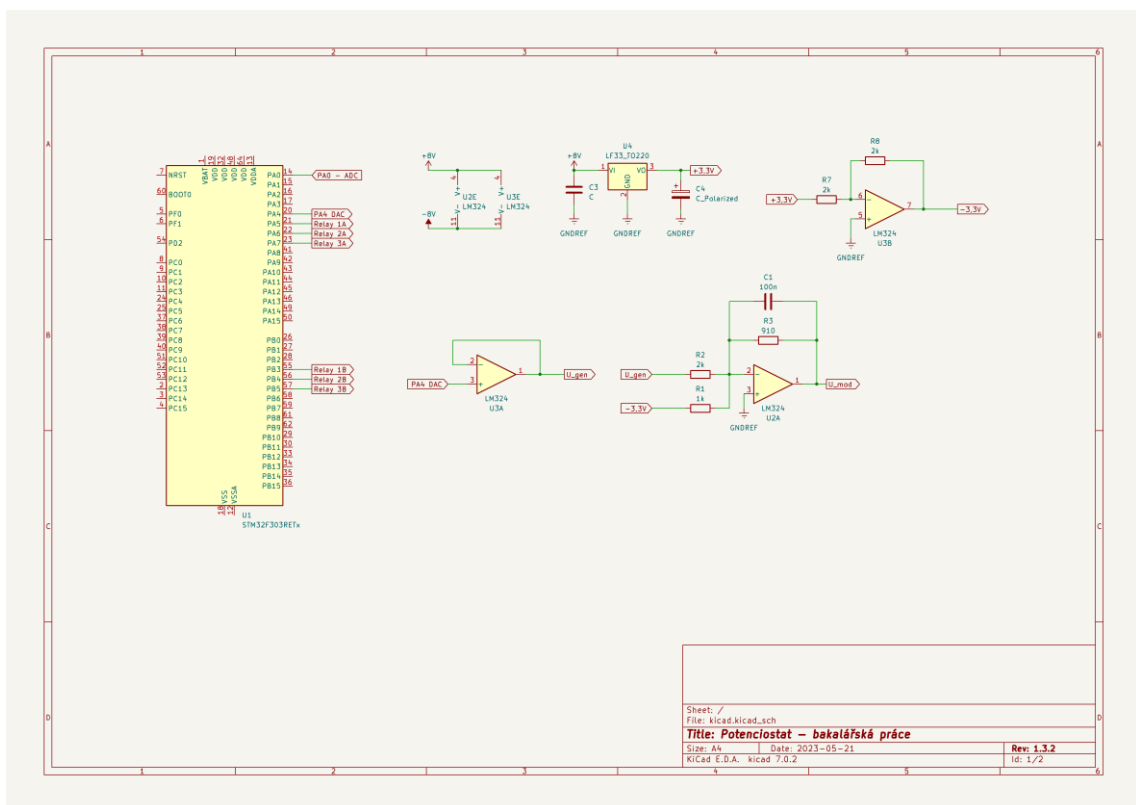
Proudový rozsah (μA)	Rozlišení (nA)
20	5,4
200	52,6
2000	526,3

3.1.5 Počet cyklů

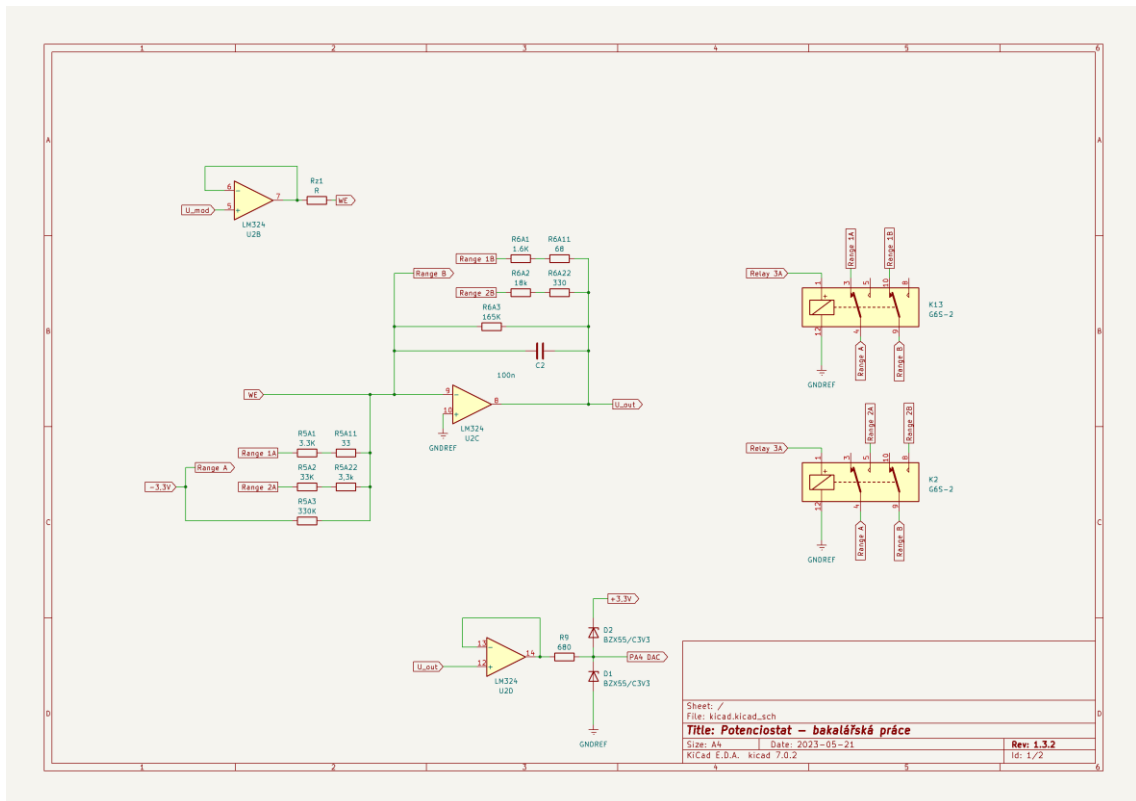
Počet cyklů je určen softwarem, a není ničím omezen; za předpokladu odesílání dat v průběhu měření. Bez odesílání dat by byl omezen velikostí paměti. S přihlédnutím k rychlosti měření při skenovací rychlosti $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, je nutné v průběhu 12 s naměřit a nastavit 8192 hodnot. Na jednu iteraci programu tak připadá 1,46 ms. V průběhu měření tak ukládám část dat do paměti, po naplnění paměti jsou tato data odeslána, a nakonec jsou tato data přepsána. Pro plynulost jsou v mikrokontroleru vytvořeny dva paměťové bloky. V momentu naplnění prvního bloku se data začnou ukládat do druhého. Než se druhý blok naplní, jsou data z prvního bloku odeslána přes UART komunikaci s PC. Velikost bloků paměti jsem zvolil na 256 hodnot.

3.2 Finální schéma

Navržené schéma zapojení bylo vytvořeno pomocí programu KiCad. Na Obrázek 3.5 je zapojení celého potenciostatu a Obrázek 3.6 obsahuje detail přepínání proudového rozsahu. Seznam použitých součástek je vypsán v Tabulka 3.4.



Obrázek 3.5 – schéma KiCad – Zapojení potenciostatu

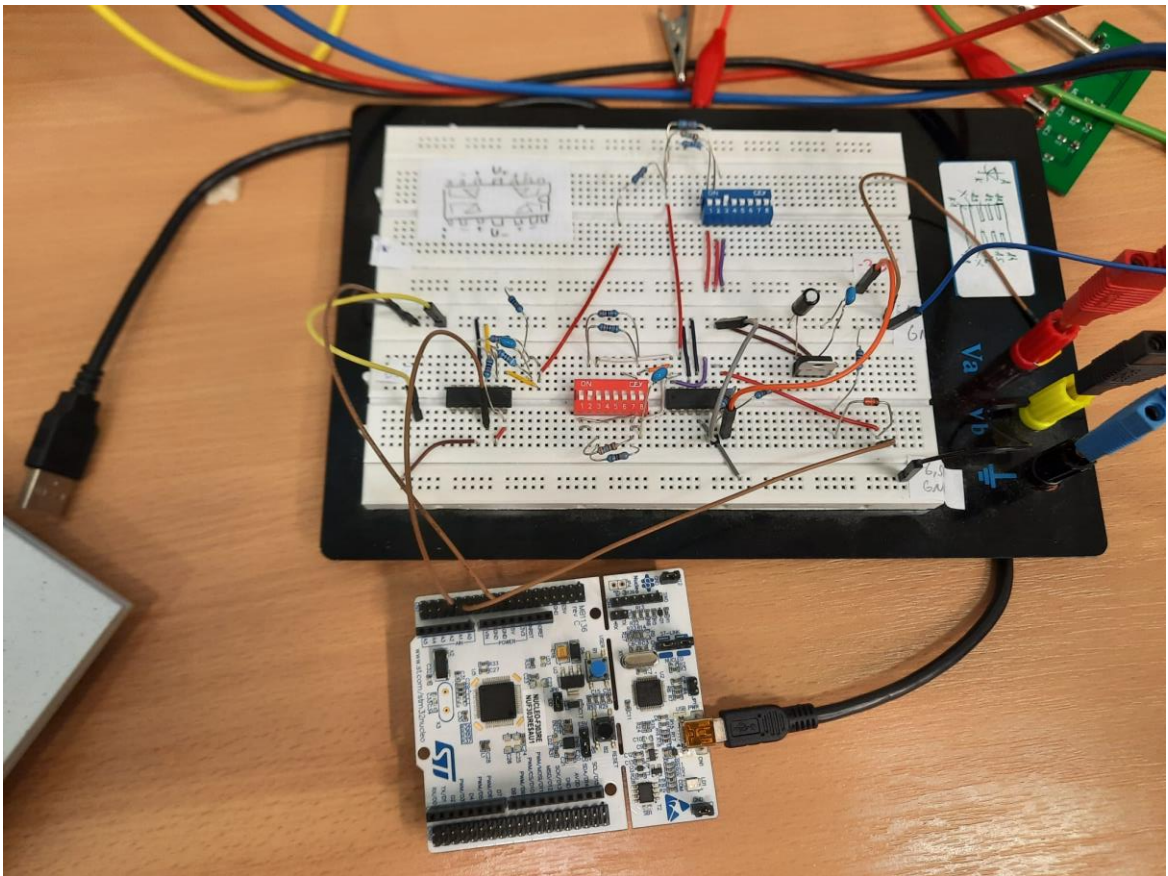


Obrázek 3.6 - schéma KiCad – Spínání rozsahu

Tabulka 3.4 - Seznam součástek

Typ součástky	Označení ve schématu	Hodnota / Typ	Počet kusů v zapojení
Rezistor	R1	1 k Ω	1x
Rezistor	R2, R7, R8	2 k Ω	3x
Rezistor	R3	910 Ω	1x
Rezistor	R5 A1, R5 A22	3,3 k Ω	1x
Rezistor	R5 A11	33 Ω	1x
Rezistor	R5 A2	33 k Ω	1x
Rezistor	R5 A3	330 k Ω	1x
Rezistor	R6 B1	1,6 k Ω	1x
Rezistor	R6 B11	68 Ω	1x
Rezistor	R6 B2	18 k Ω	1x
Rezistor	R6 B22	330 Ω	1x
Rezistor	R6 B3	165 k Ω	1x
Rezistor	R9	680 Ω	1x
Dioda	D1, D2	BZX55/C3V3	2x
Relé	K1-K6	G6S-G-Y	2x
Stabilizátor napětí	U4	LF33CV	1x
Operační zesilovač	U1A-U2D	LM324N	2x
Kondenzátor	C1,C2	100 nF	2x
Kondenzátor	C3	10 nF	1x
Polarizovaný kondenzátor	C4	22 μ F	1x
Nucleo F303RE	...	STM32F303RE	1x

3.3 Zapojení na nepájivém poli

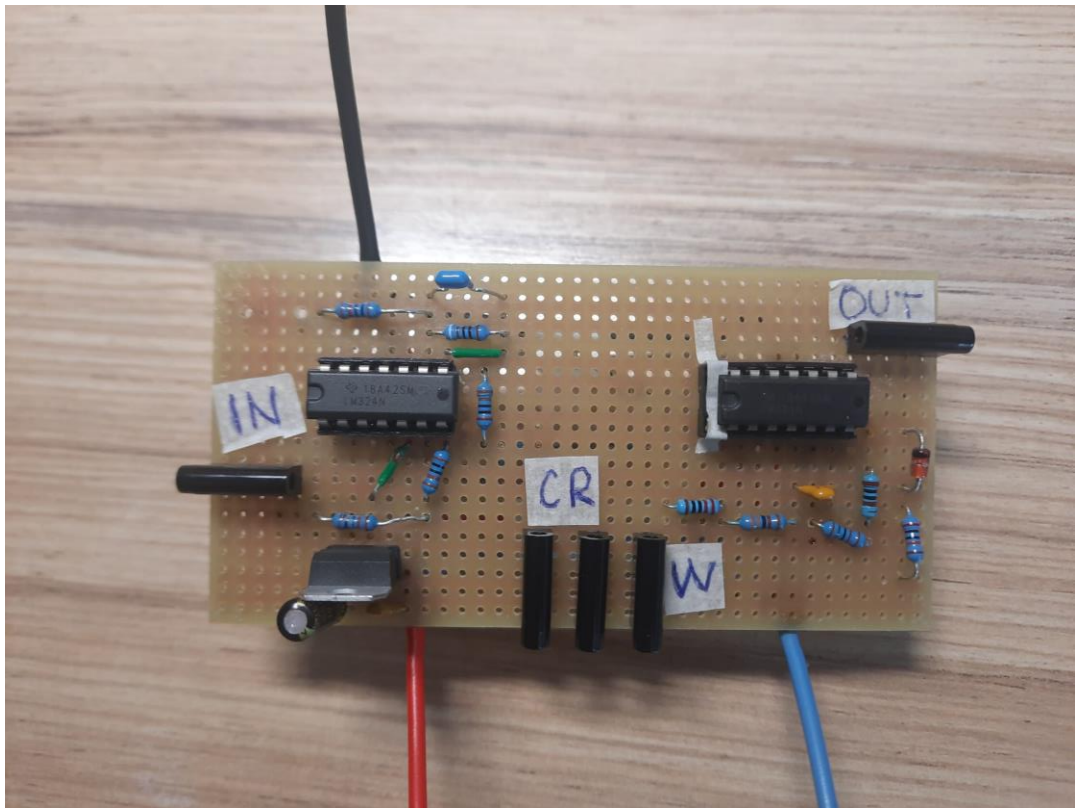


Obrázek 3.7 - Zapojení na nepájivém poli

Zapojení na Obrázek 3.7 je shodné se zapojení simulovanému v LTSpice, místo relé jsou použité fyzické spínače pro změnu měřeného rozsahu.

Některá z měření v další kapitole byly provedena na tomto zapojení.

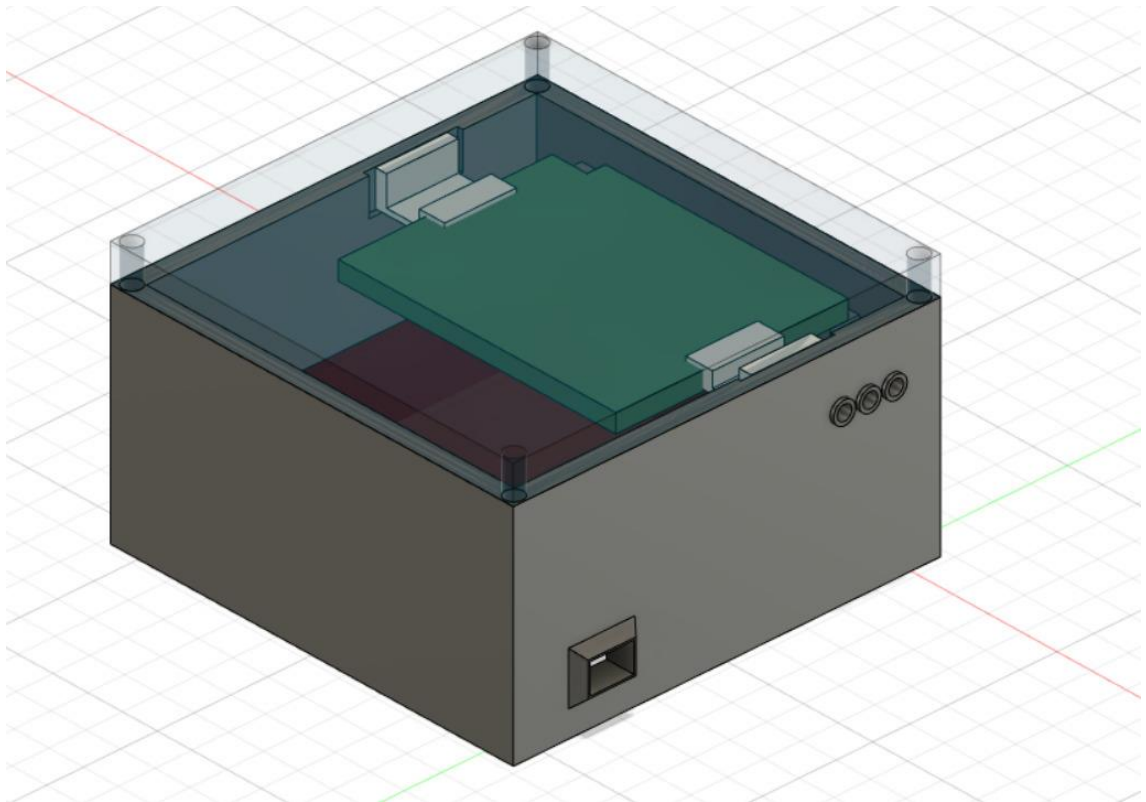
3.4 Zapojení univerzální plošný spoj



Obrázek 3.8 - Zapojení na univerzálním plošném spoji

Obrázek 3.8 obsahuje zapojení na univerzální desce s pevným proudovým rozsahem $200 \mu\text{A}$.

3.5 Návrh mechanické konstrukce /kryt



Obrázek 3.9 - 3D model krytu přístroje

Na Obrázek 3.9 je návrh krytu potenciostatu. Uvnitř konstrukce budou umístěny obě desky přístroje, z předu je zapínací přepínač a tři konektory na elektrody. Napájení je z laboratorního zdroje a konektory jsou umístěny zezadu. Kryt byl tvořen s myšlenkou výroby na 3D tiskárně.

3.6 Návrh a realizace testovacího přípravku

Testovací přípravek byl sestaven dle schématu. Průběhy měření kalibračních zátěží WE1, WE2 a WE3, v aplikaci Potenciostat.exe jsou vyobrazeny v kapitole 3.8.

3.7 Programové řešení

K ovládní potenciostatu jsem vytvořil počítačovou aplikaci v Matlab App designer, která komunikuje přes sériový port s Nucleo deskou; programovaná v STM32CubeIDE.

Aplikace Potenciostat.exe

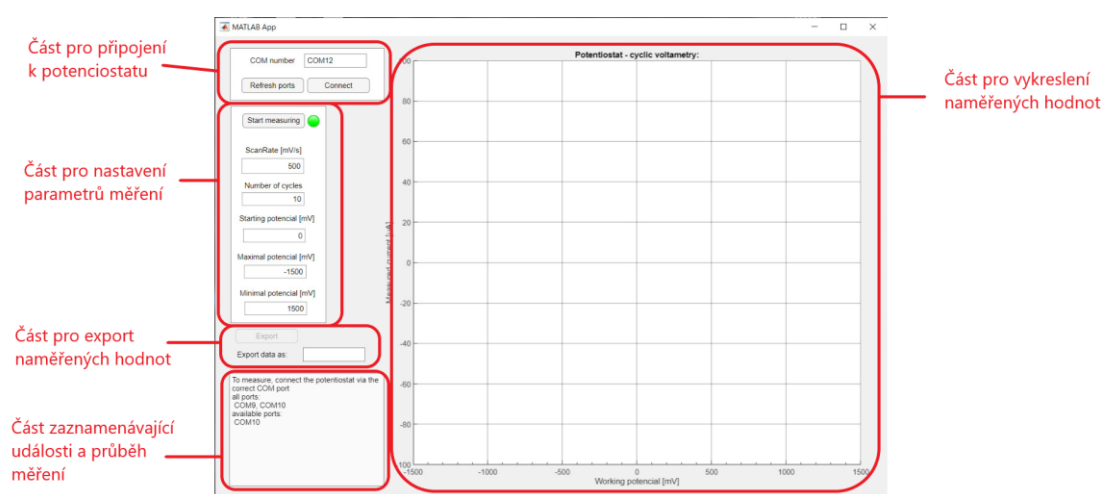
Po spuštění aplikace se zobrazí okno skládající se z několika částí. (Obrázek 3.10). V části pro připojení k potenciostatu uživatel napíše název portu, ke kterému je připojen potenciostat a stiskne tlačítko Connect. Pokud není příslušný port k dispozici, objeví se v části zaznamenávající události zpráva: „Potenciostat není k dispozici“. To znamená, že

byl zvolený nesprávný port nebo je k potenciostatu připojena jiná aplikace. Řešením je vypojení a opětovné připojení potenciostatu a následné stisknutí tlačítka Refresh ports. Po obnovení portů budou vypsané všechny porty, které jsou k dispozici,

Po připojení je potenciostat v klidovém stavu, kdy je potenciál na elektrodách nulový a přístroj čeká na povel měřit. Před spuštěním měření je vhodné zvolit parametry měření.

Po stisknutí tlačítka Start measuring, odešle aplikace zprávu o nastavení měření a po obdržení potvrzovací zprávy, začne přístroj měřit data. Po dokončení každého cyklu vypíše aplikace zprávu „cyklus dokončen“. Data budou v průběhu měření vykreslovány do grafu, s různými cykly reprezentovány specifickými barvami.

Když je měření dokončeno, má uživatel možnost exportovat naměřená data, nebo měření opakovat.



Obrázek 3.10 - Rozložení okna programu

Nucleo kód

V průběhu používání potenciostatu, nastává v programu Nucleo mikrokontroleru několik stavů. Po připojení k napájení se deska inicializuje a přejde do stavu IDLE – klidového stavu. V tomto stavu je nastaven výstupní signál na polovinu rozsahu, aby rozdíl potenciálů na elektrodách byl nulový. Potenciostat čeká na zprávu o připojení aplikace k desce.

Po obdržení zprávy o připojení přechází program do stavu CONNECTED – připojen, v tomto stavu potenciostat stále udržuje nulový potenciál a očekává data obsahující nastavení parametrů měření. Po obdržení těchto dat přechází přístroj do stavu RUNNING – probíhá měření.

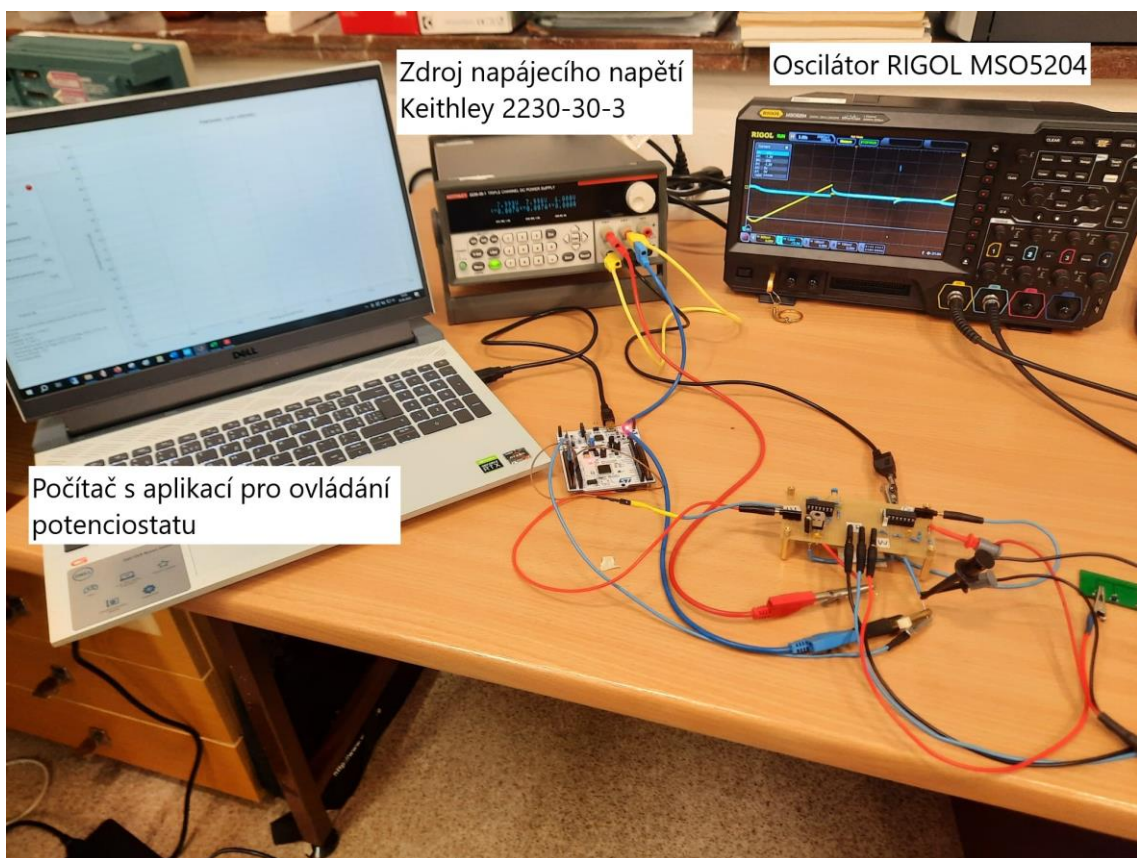
Naměřená data jsou ukládána do dvou paměťových bloků přes přímý přístup do paměti (DMA). Po naplnění příslušného paměťového bloku jsou data odesílána přes UART komunikaci do počítače.

Po dokončení měření přechází potenciostat přes stav STOPPING – zastavování, zpět do stavu CONNECTED. V tomto stavu opět čeká na data o průběhu a pokyn k měření.

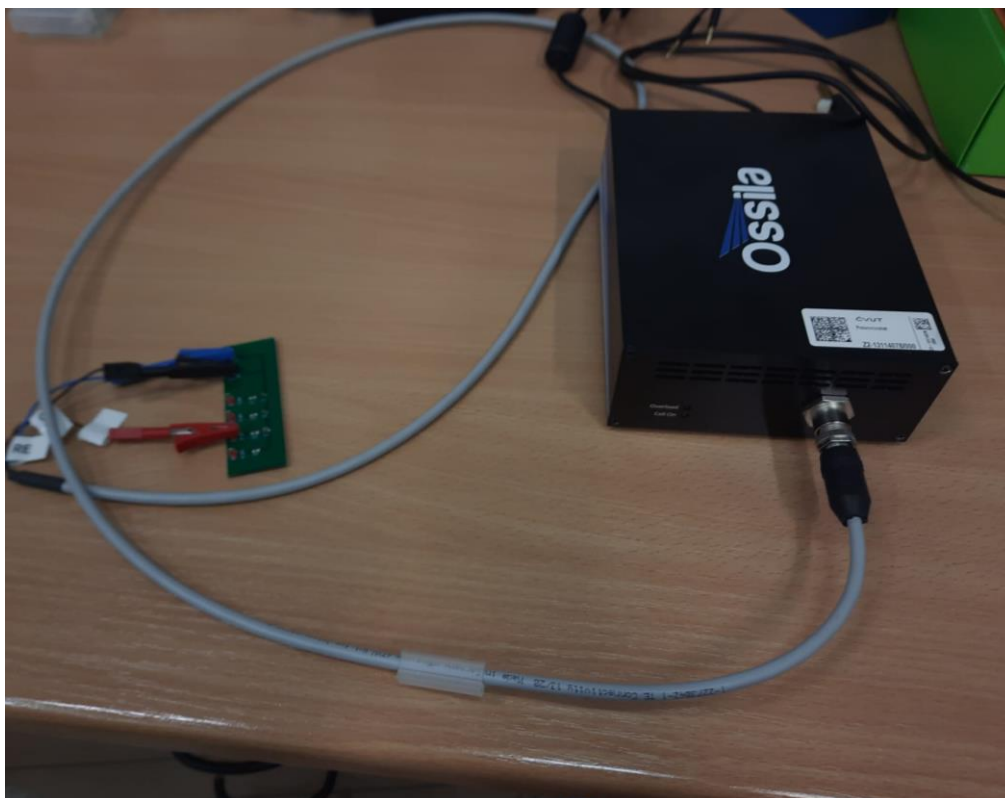
3.8 Testovací měření a kalibrace

Pro ověření správné funkce sestaveného potenciostatu bylo provedeno několik testovacích měření. Pro porovnání byl vytvořený testovací přípravek vždy změřen vytvořeným přístrojem i laboratorním potenciostatem od společnosti Ossila. K poslednímu měření byl použitý testovací přípravek opět od společnosti Ossila.

Na Obrázek 3.11 je rozložení stanice pro měření potenciostatem. Část měření byla prováděna na přístroji na univerzálním plošném spoji, část se změnou proudového rozsahu byla měřena se zapojení na nepájivém poli. Na Obrázek 3.12 je laboratorní potenciostat společnosti Ossila.



Obrázek 3.11 Rozložení pracovní stanice pro měření



Obrázek 3.12 - Potenciostat Ossila

3.8.1 Měření 1 – Kalibrace – čistě odporová zátěž

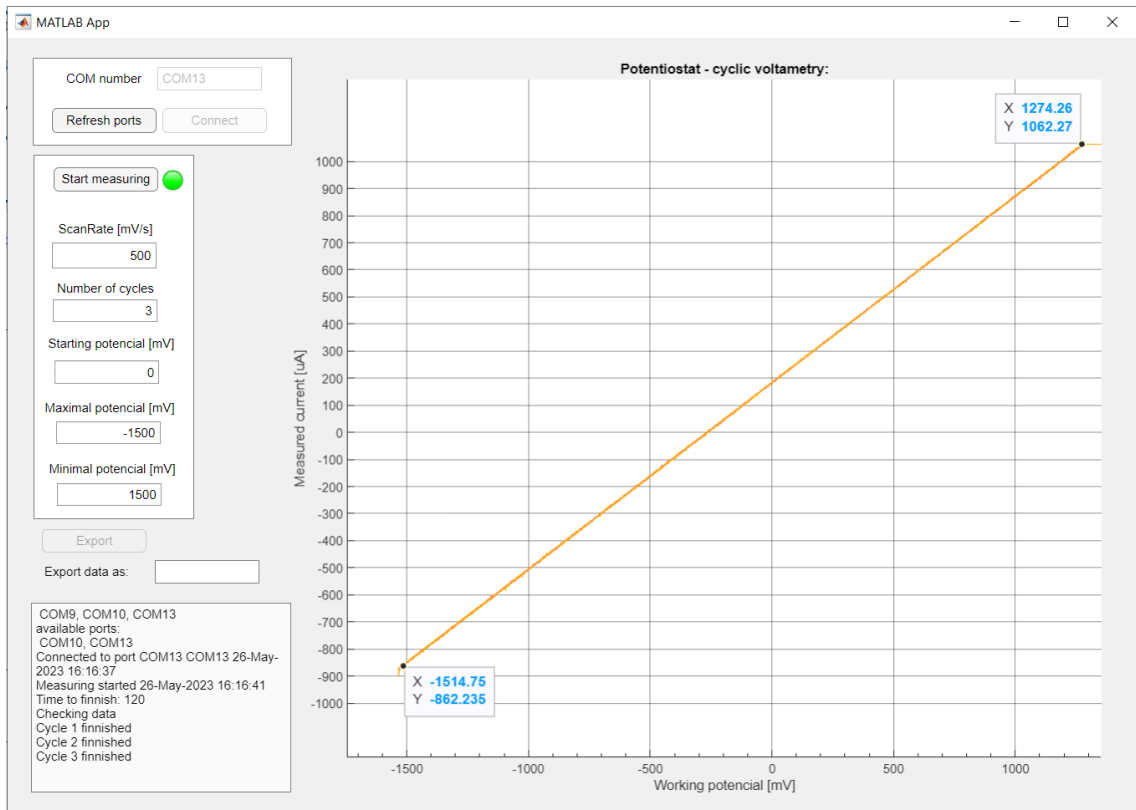
Přípravek byl zapojen na nepájivém poli a měřen příslušným proudovým rozsahem. Výsledný průběh měření by měl odpovídat lineární funkci, u které sklon průběhu je závislý na velikosti odporu (3.14).

$$i(u) = \frac{u}{R} + i_0 \quad (3.14)$$

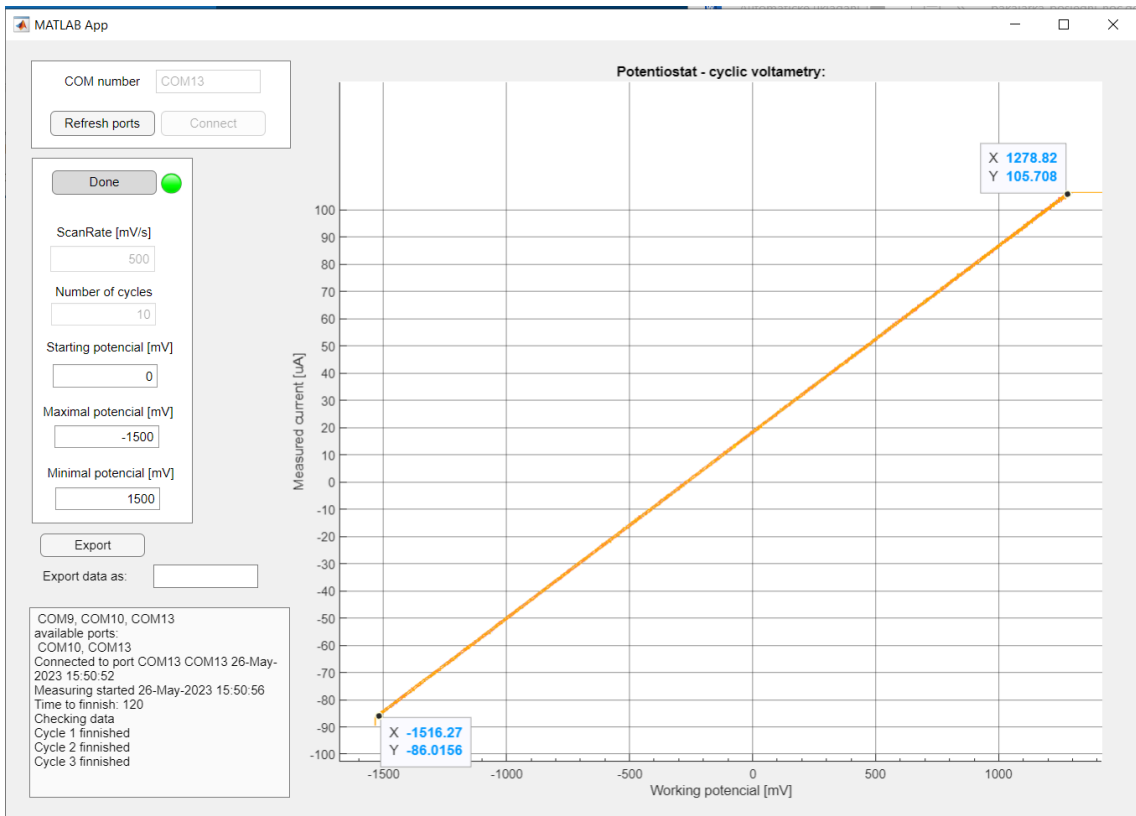
Porovnáním naměřeného průběhu kalibrace s očekávaným průběhem, se vypočítá korekce naměřených hodnot, aby výstupní data z potenciostatu odpovídala reálné hodnotě měření. Z kalibračních hodnot je nejpodstatnější lineární zesílení naměřených hodnot a posun proudový a napět'ový. Hledám tedy korekční rovnici tvaru (3.15). Koeficient C odpovídá proudovému posunu při nulovém napětí a k upravuje sklon funkce.

$$i_{upravené} = (i_{naměřené} - C) \cdot k \quad (3.15)$$

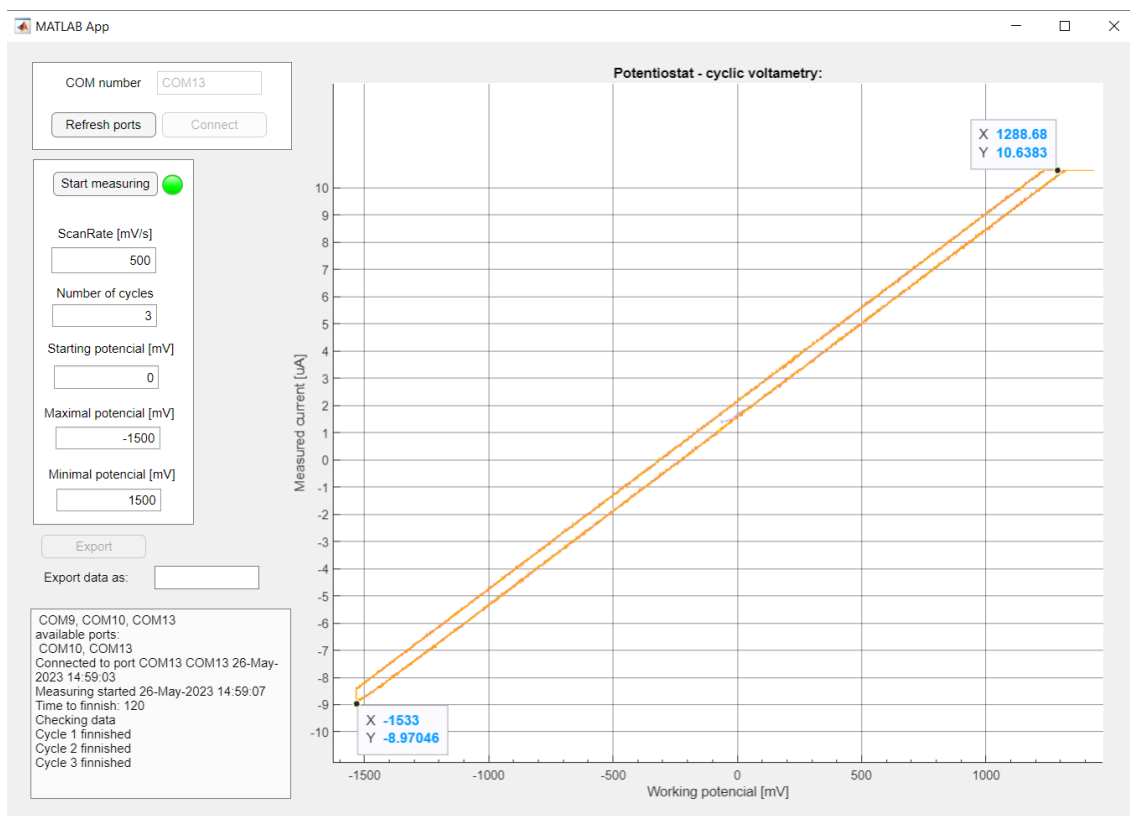
Průběhy naměřené průběhy měření jsou vykresleny na Obrázek 3.13, Obrázek 3.14 a Obrázek 3.15. U každého průběhu byly zvýrazněny hodnoty, ze kterých se budou počítat kalibrační koeficienty.



Obrázek 3.13 - Průběh měření zátěže WE1; $R = 1,5 \text{ k}\Omega$



Obrázek 3.14 - Průběh měření zátěže WE2; $R = 15 \text{ k}\Omega$



Obrázek 3.15 - Průběh měření zátěže WE3; R = 150 kΩ

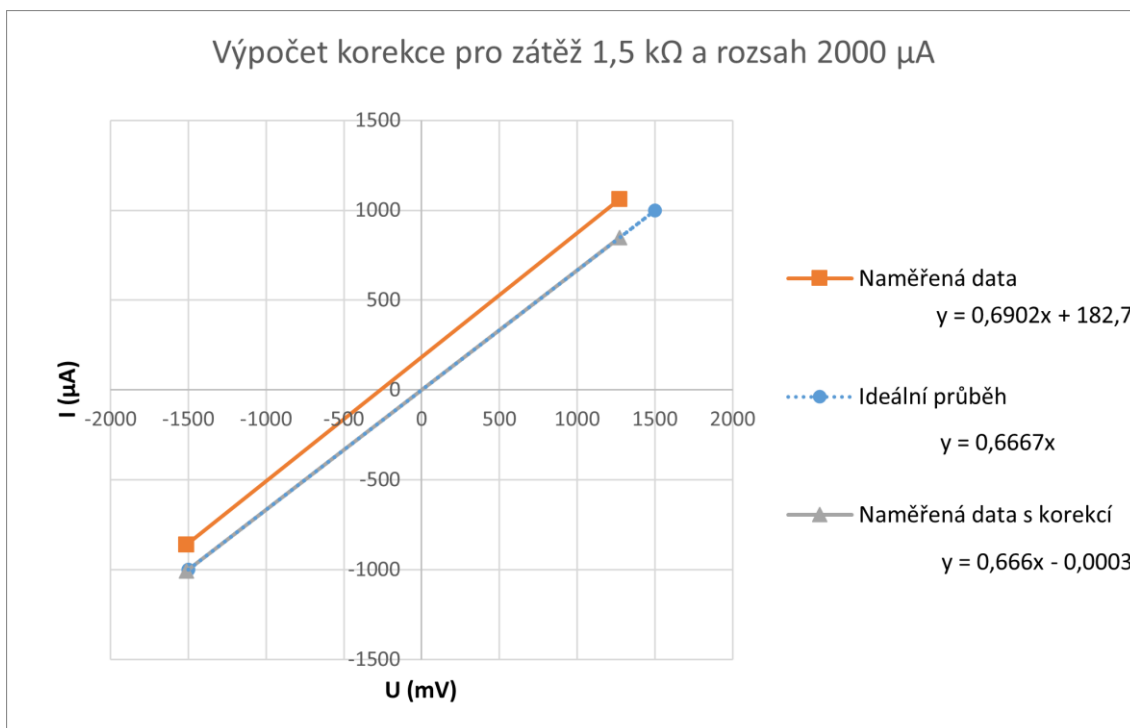
Zvolené hodnoty pro kalibraci jsou vypsány v Tabulka 3.5. Z průběhů je vidět, že pro vyšší odpory přípravku se více projevuje proudová nesymetrie operačního zesilovače a je vidět proudový posun do kladné poloroviny. Tento posun přisuzují vlivu klidového proudu na převodník proudu na napětí.

U všech průběhů je dále vidět odseknutí horní části průběhu, způsobené zápornou hodnotou výsledného signálu. Po zesílení převodníkem je signál větší než stejnosměrný posun, a mikrokontroler tak nedokáže zpracovat záporné hodnoty, ty jsou pak nahrazeny maximální proudovou hodnotou. V zapojení je proto vhodné změnit velikost odporu ve zpětné vazbě, aby se tato chyba eliminovala.

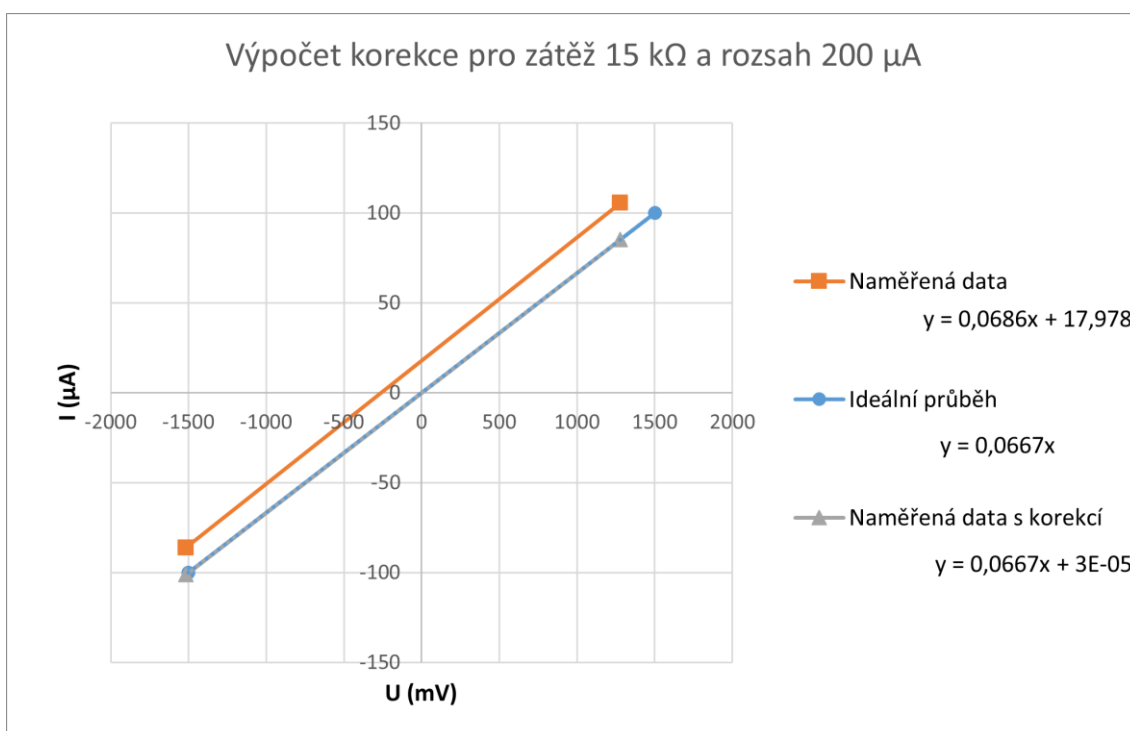
Tabulka 3.5 – Zvolené hodnoty z voltamogramů pro kalibraci

	WE1	WE2	WE3
u_1 (mV)	1274,26	1279,82	1288,68
i_1 (μA)	1062,27	105,71	10,64
u_2 (μA)	-1514,75	-1516,27	-1533
i_2 (μA)	-862,24	-86,02	-8,97

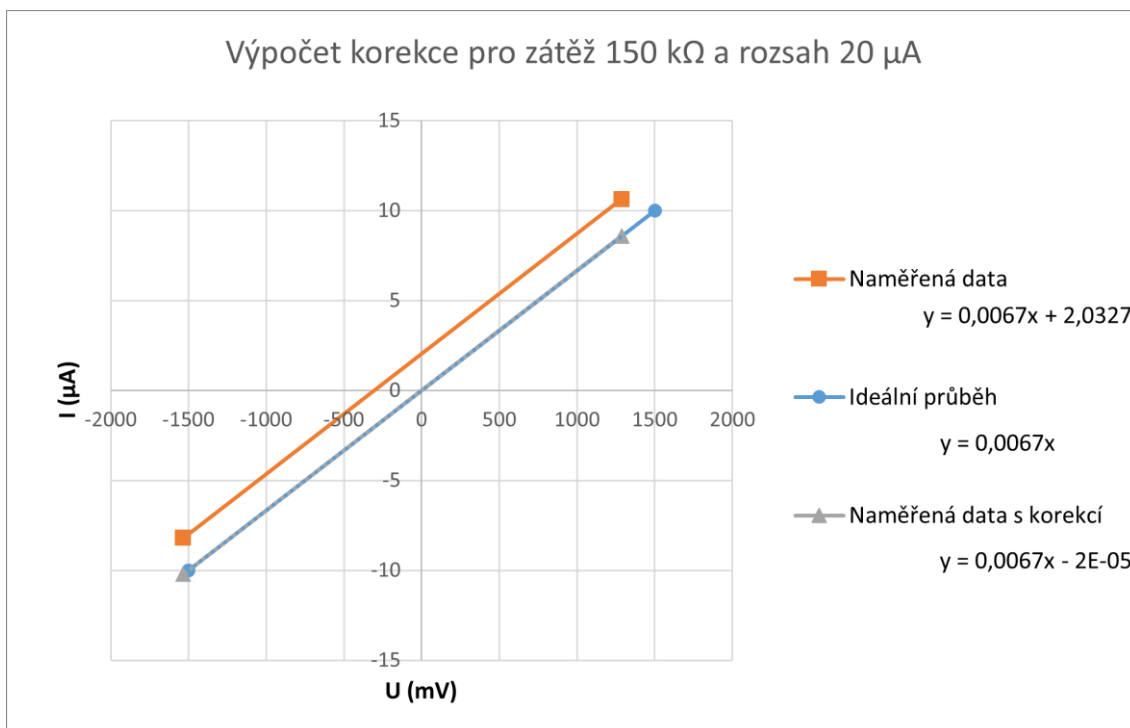
Po vložení bodů do grafu je možné proložit lineární funkcí. Porovnáním aproximační funkce a vypočítané funkce zjistíme koeficienty kalibrace. Obrázek 3.16, Obrázek 3.17 a Obrázek 3.18 ukazují, jak tyto funkce vypadají.



Obrázek 3.16 - Kalibrační křivka pro rozsah 2000 μA



Obrázek 3.17 - Kalibrační křivka pro rozsah 200 μA



Obrázek 3.18 - Kalibrační křivka pro rozsah 20 μA

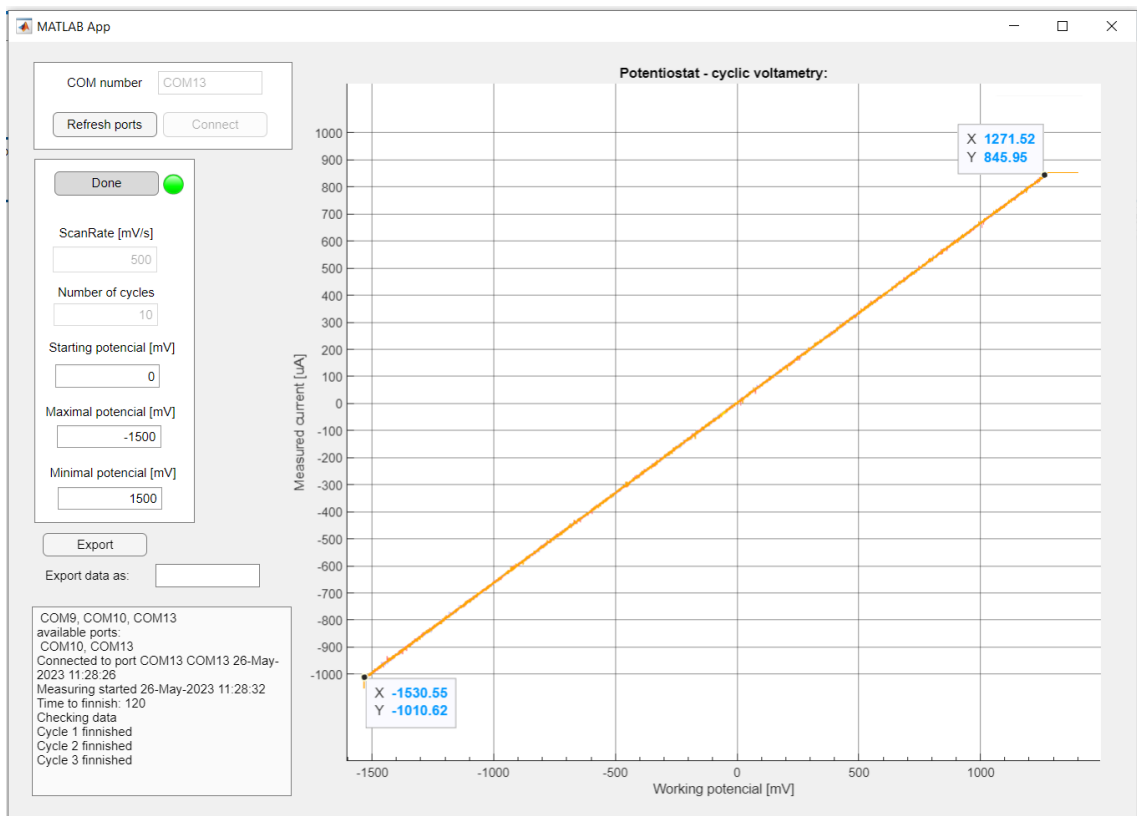
Koeficienty kalibrace pro jednotlivé proudové rozsahy jsou zapsané v Tabulka 3.6.

Tabulka 3.6 – Kalibrační koeficienty pro proudové rozsahy

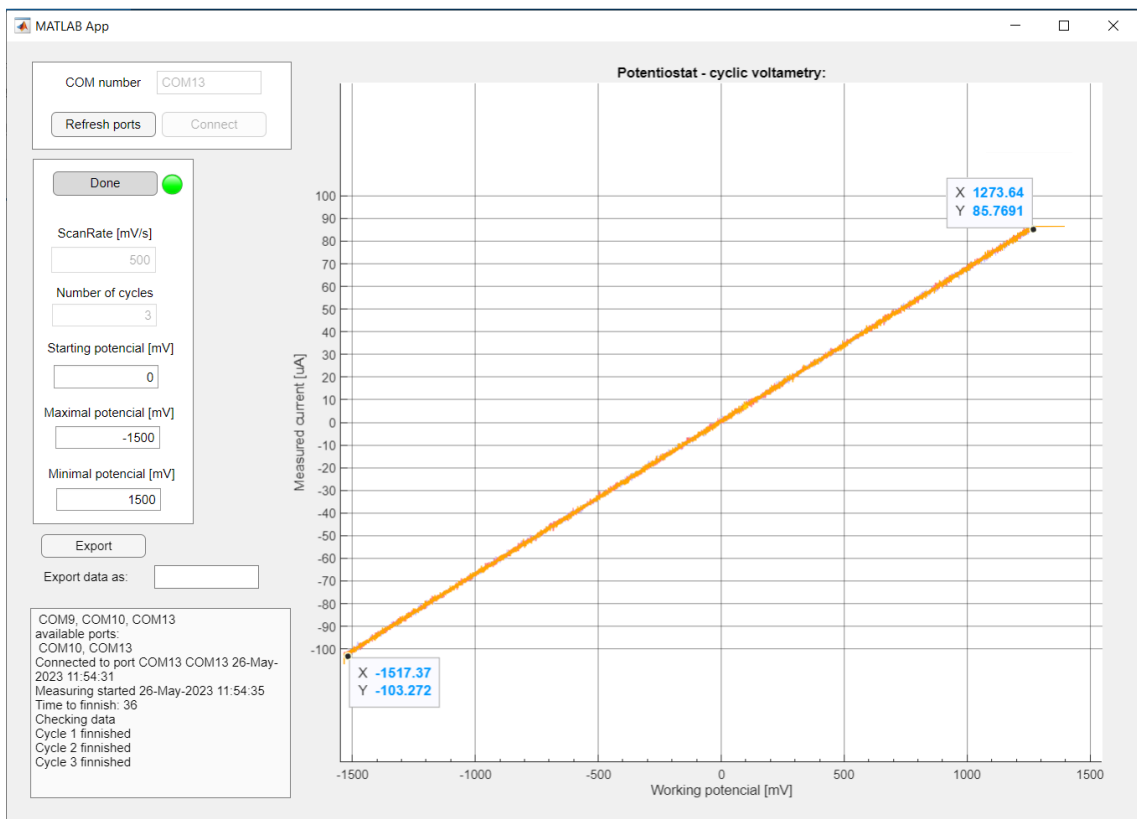
Proudový rozsah	k	C
2000 μA	0,965	182,705
200 μA	0,972	17,9775
20 μA	0,999	2,0327

3.8.2 Měření 2 – Kontrola kalibrace

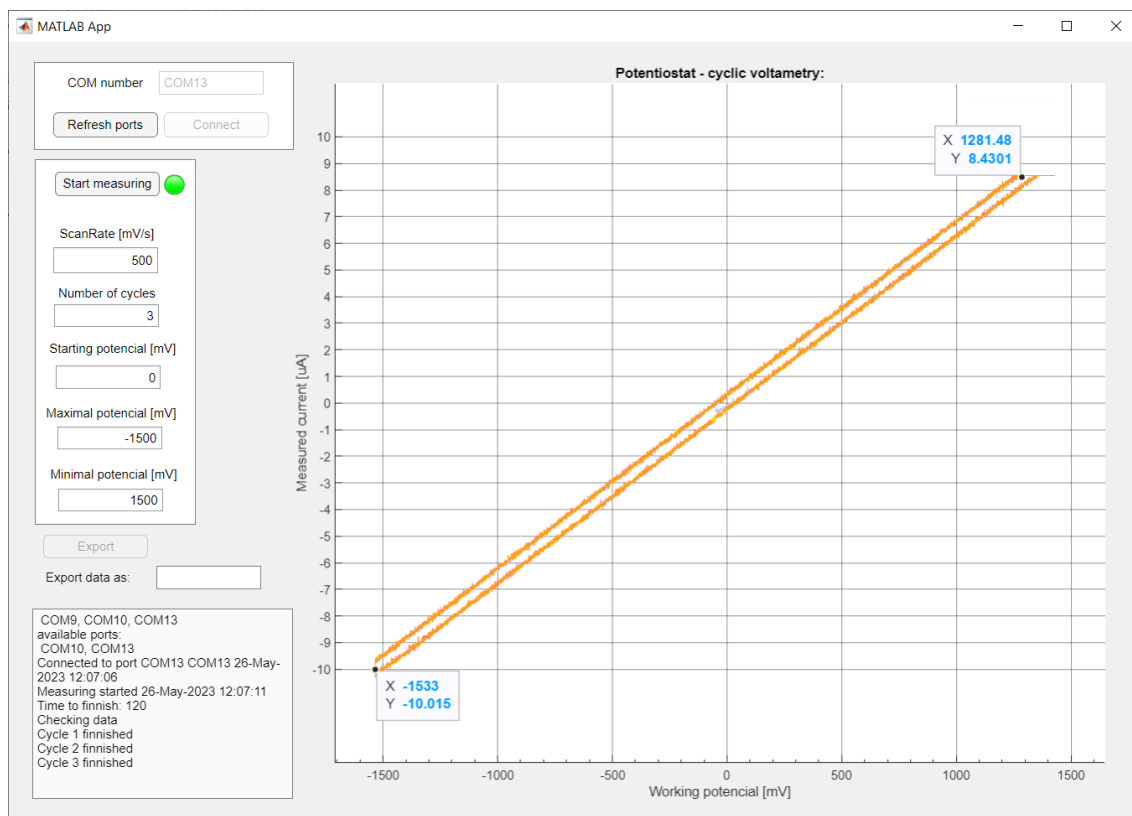
Pro kontrolu kalibrace bylo měření opakováno. Průběhy měření jsou vidět na Obrázek 3.19, Obrázek 3.20 a Obrázek 3.21. Pro kontrolu byly ze zvolených bodů vypočteny hodnoty odporu a určena odchylka od ideálního průběhu.



Obrázek 3.19- Kalibrovaný průběh měření zátěže WE1; $R = 1,5 \text{ k}\Omega$



Obrázek 3.20 - Kalibrovaný průběh měření zátěže WE2; $R = 15 \text{ k}\Omega$



Obrázek 3.21 - Kalibrovaný průběh měření zátěže WE3; $R = 150 \text{ k}\Omega$

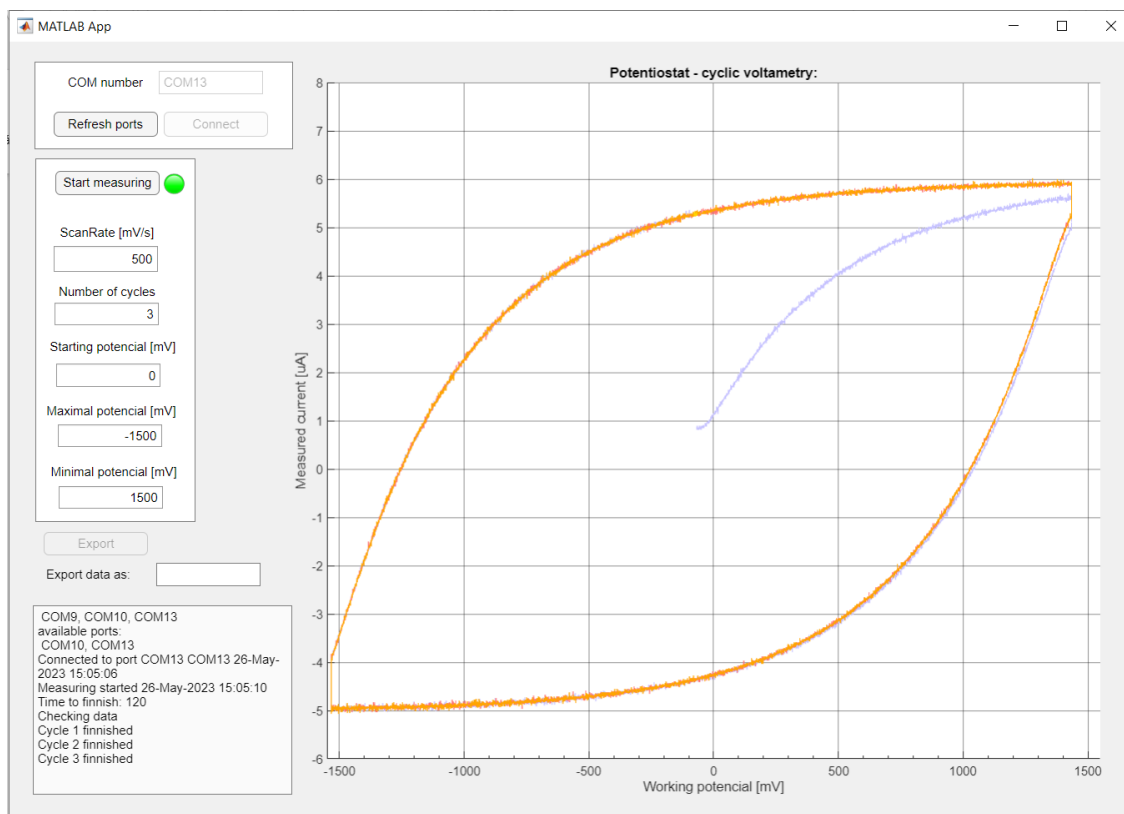
Tabulka 3.7- Porovnání naměřených dat po kalibraci

	$R_{\text{měřené}} \text{ (k}\Omega\text{)}$	$R_1 \text{ (k}\Omega\text{)}$	Relativní chyba δ_{R_1}	$R_2 \text{ (k}\Omega\text{)}$	Relativní chyba δ_{R_2}
WE1	1,500	1,503	0,20 %	1,514	0,96 %
WE2	15,00	14,850	-1,00 %	14,693	-2,04 %
WE3	150,00	152,012	1,34 %	153,070	2,05 %

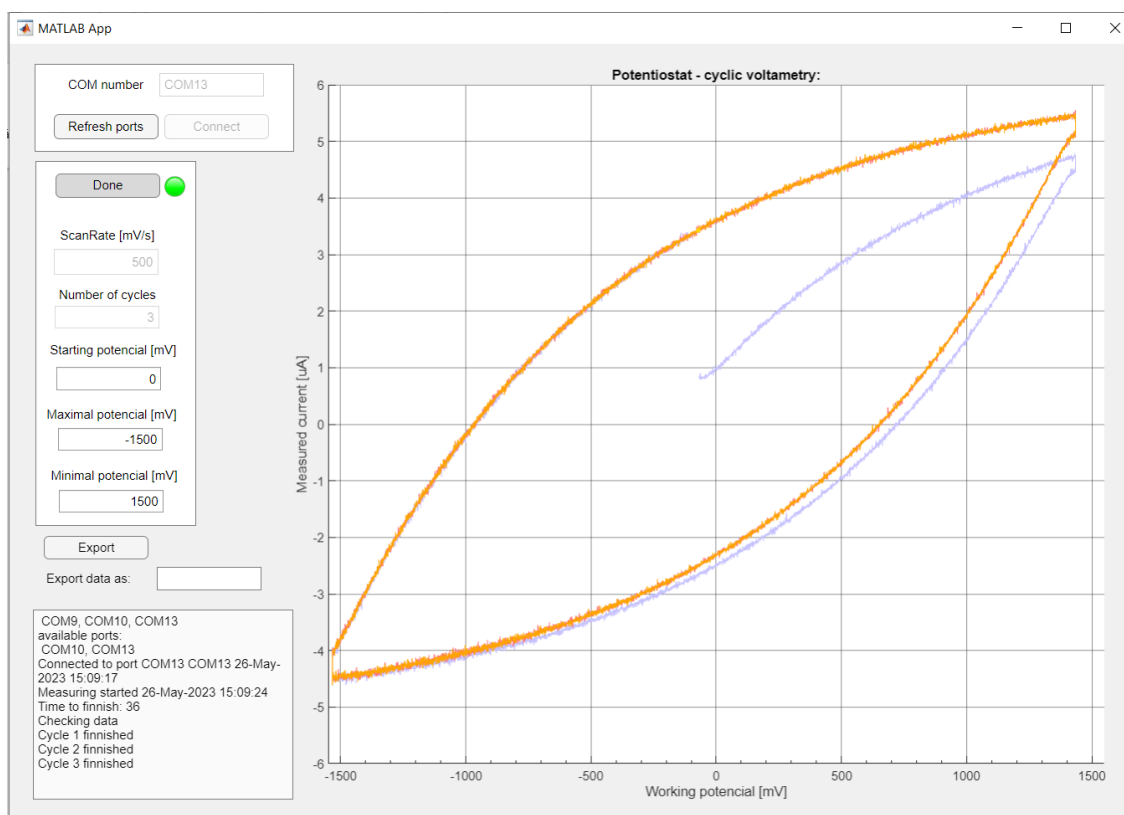
Výsledná chyba po kalibraci (Tabulka 3.7) se pohybuje v rozmezí 2 % od měřené hodnoty. Rezistory použité v testovacím přípravku mají toleranci 1 %. Kalibrací byla značně snížena chyba.

3.8.3 Měření 3 – kombinovaná zátěž

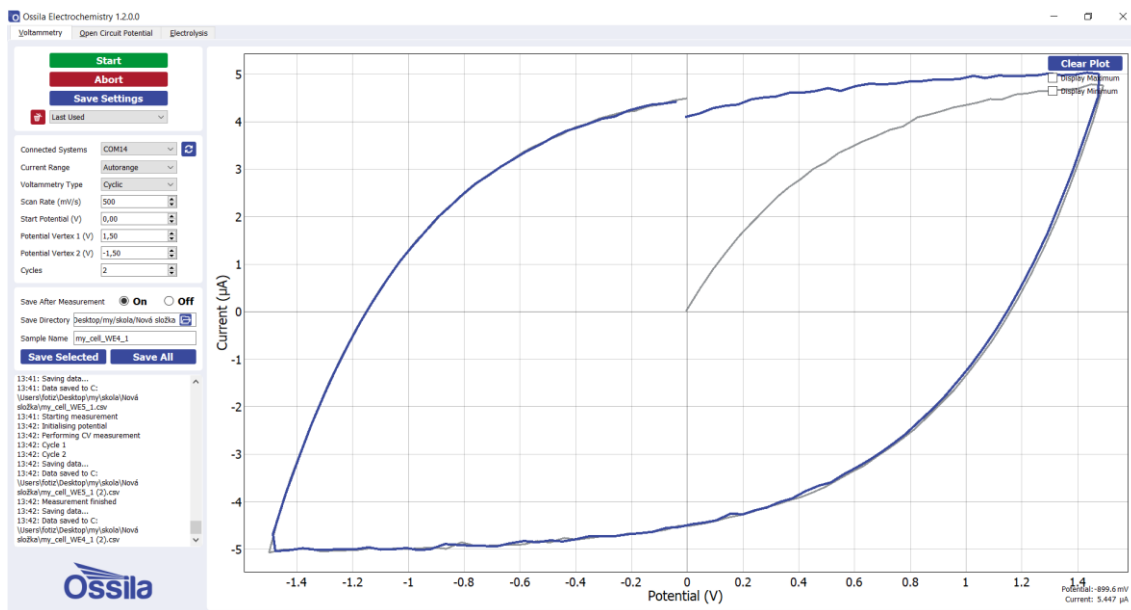
Na Obrázek 3.22 a Obrázek 3.23 jsou průběhy testovacího přípravku pro zátěže W4 a W5. Tyto zátěže mají kapacitní složku, proto dochází v průběhu měření k polarizaci zátěže a vzniká proudová hystereze. K porovnání jsou na Obrázek 3.18 a Obrázek 3.25 zátěže WE4 a WE5 měřené laboratorním potenciostatem Ossila.



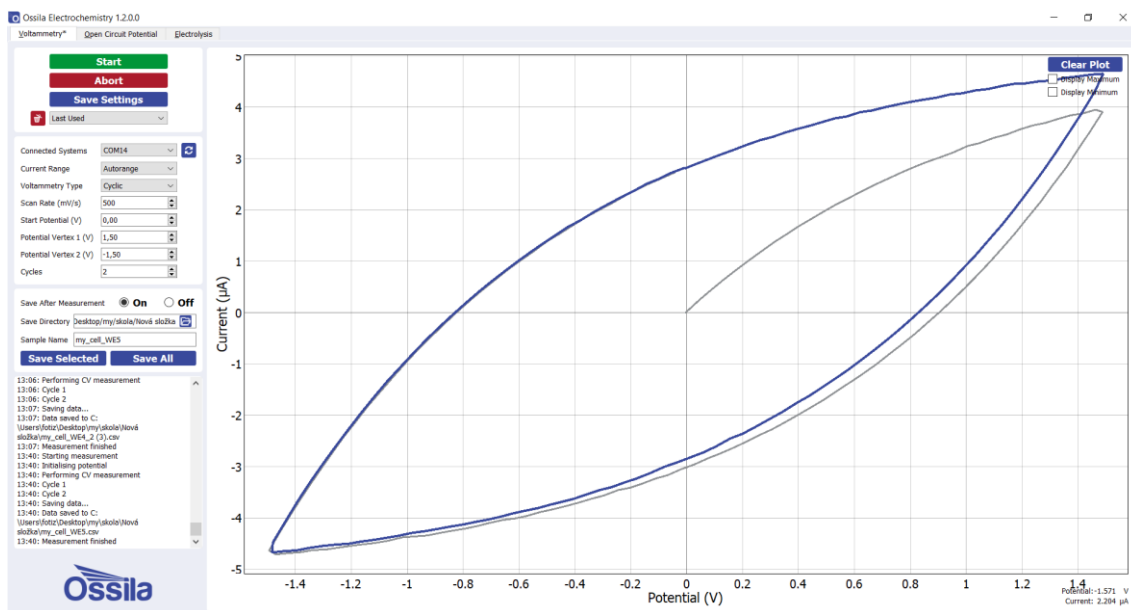
Obrázek 3.22 - Průběh měření zátěže WE4 – 100 kΩ, 10 uF



Obrázek 3.23 - Průběh měření zátěže WE5 – 200 kΩ, 10 uF

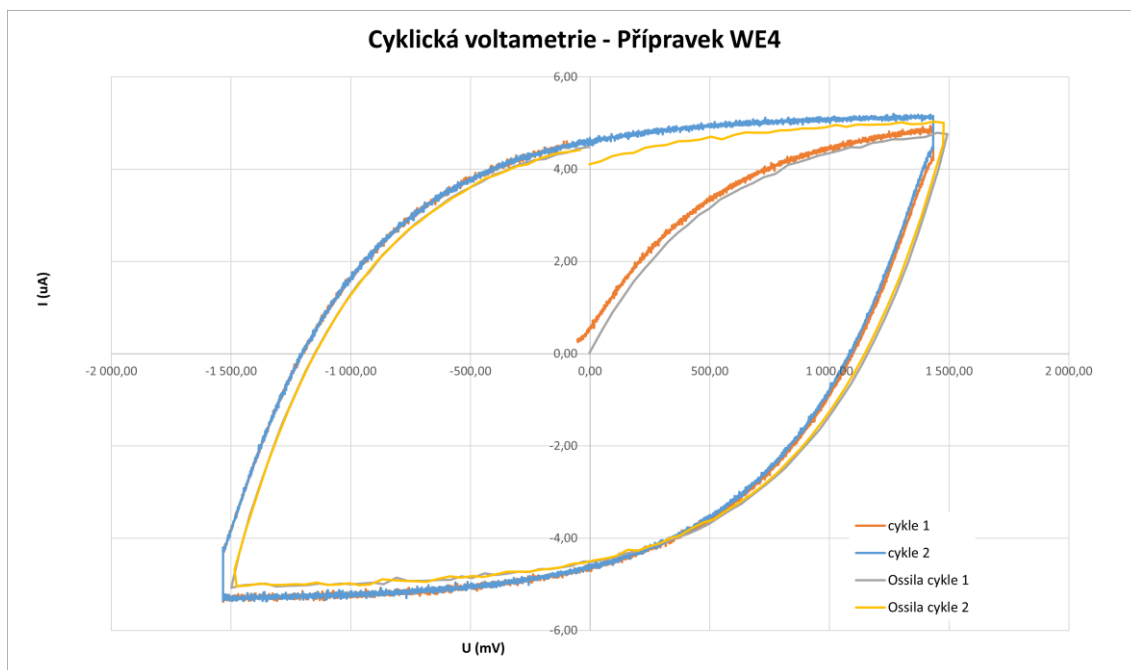


Obrázek 3.24 - Záznam měření zátěže WE4 potenciostatem Ossila



Obrázek 3.25 – Záznam měření zátěže WE5 potenciostatem Ossila

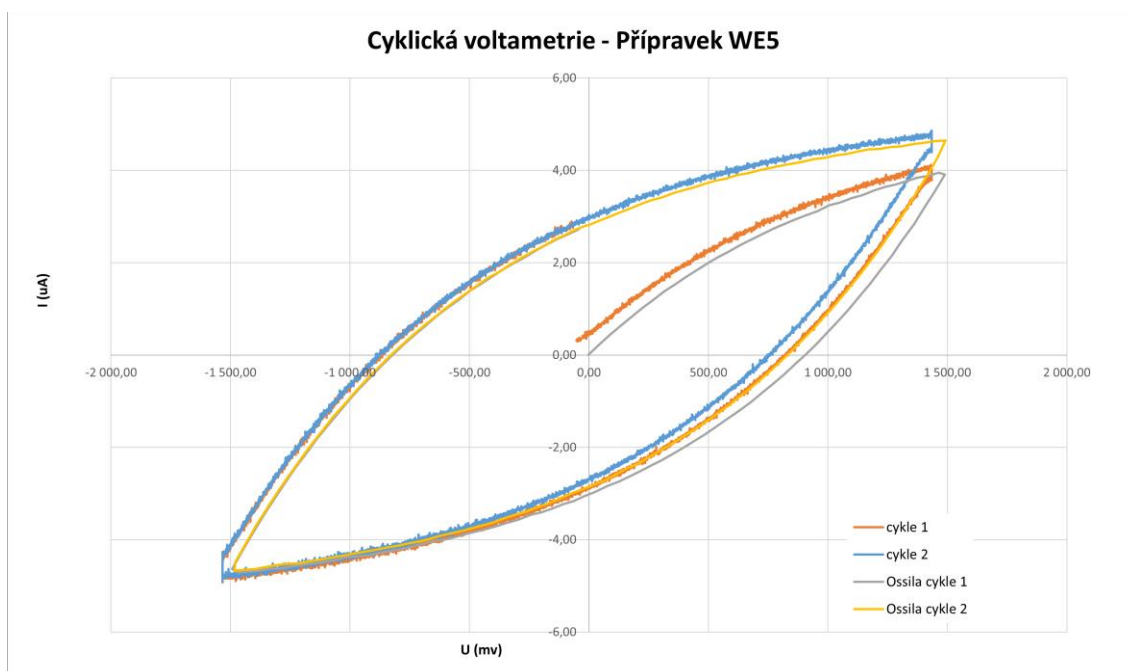
Data z obou potenciostatů byla vložena do stejného grafu pro porovnání, viz Obrázek 3.26 a Obrázek 3.27. Opět je naměřený průběh podobný, ale posunutý a roztažený ve vodorovné ose.



Obrázek 3.26 - Graf průběhů cyklické voltametrie přípravkem WE4

Tabulka 3.8 - proudové hodnoty průběhu WE4

	i_{max} (uA)	i_{min} (uA)
Sestavený potenciostat	4,94	-5,37
Potenciostat Ossila	4,79	-5,07
Relativní chyba δ_i	3,22 %	5,83 %



Obrázek 3.27 - Graf průběhů cyklické voltametrie přípravkem WE5

Tabulka 3.9 - proudové hodnoty průběhu měření WE5

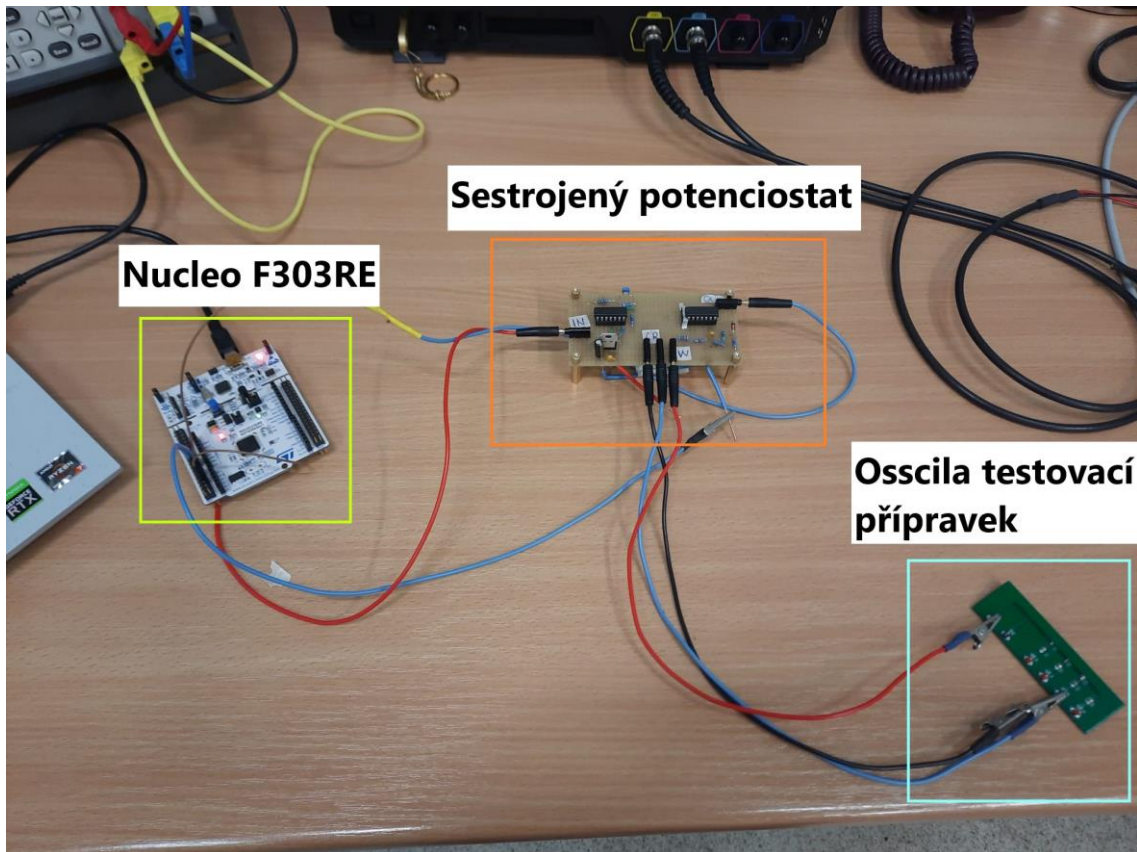
	i_{max} (uA)	i_{min} (uA)
Sestavený potenciostat	4,12	-4,91
Potenciostat Ossila	3,95	-4,71
Relativní chyba δ_i	4,36 %	4,38 %

V Tabulka 3.8 a Tabulka 3.9 jsou vypsány proudové extrémy naměřených funkcí. Naměřené voltametrické průběhy jsou tvarově podobné, s nejvyšší relativní chybou pod 6 %. Použité součástky mají opět toleranci 1 %.

3.8.4 Měření 4 – Testovací přípravek Ossila

Poslední ověřovací měření bylo provedeno s testovacím přípravkem od společnosti Ossila. Tento přípravek je určen pro využití s laboratorním potenciostatem.

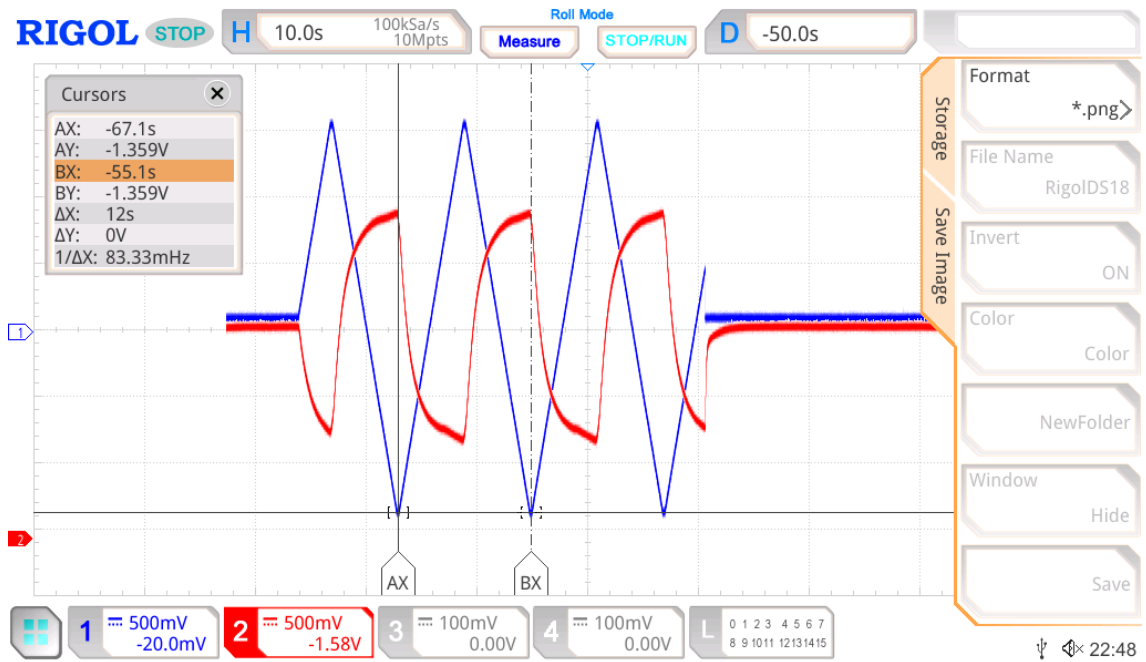
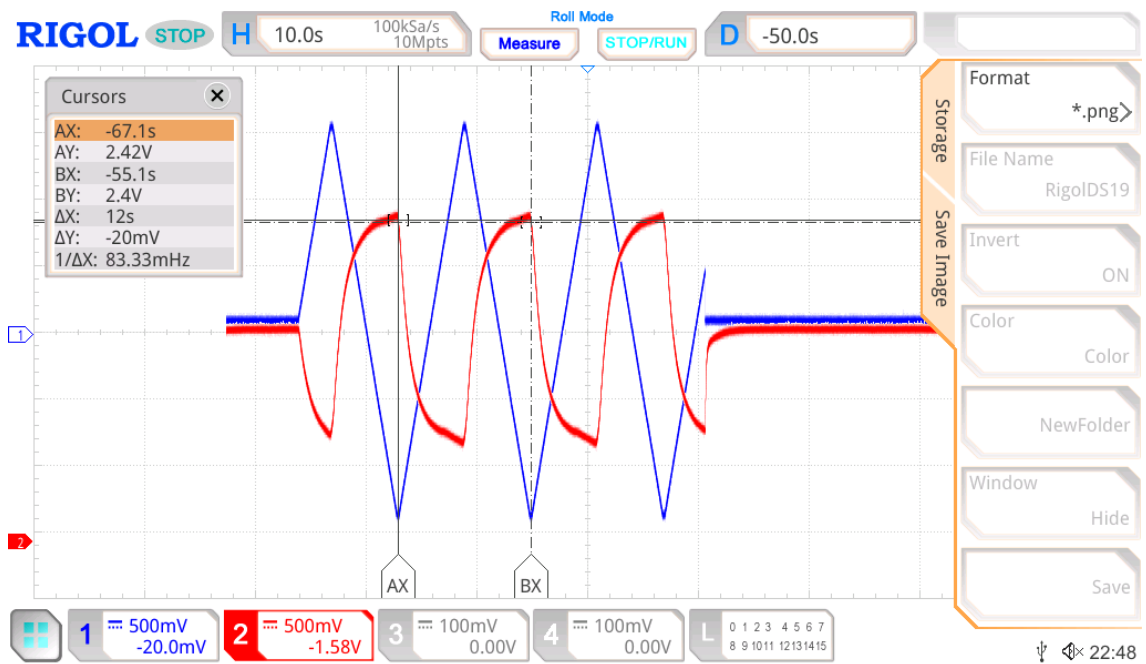
Obrázek 3.28 zachycuje rozložení měřicí stanice a popis přístrojů.

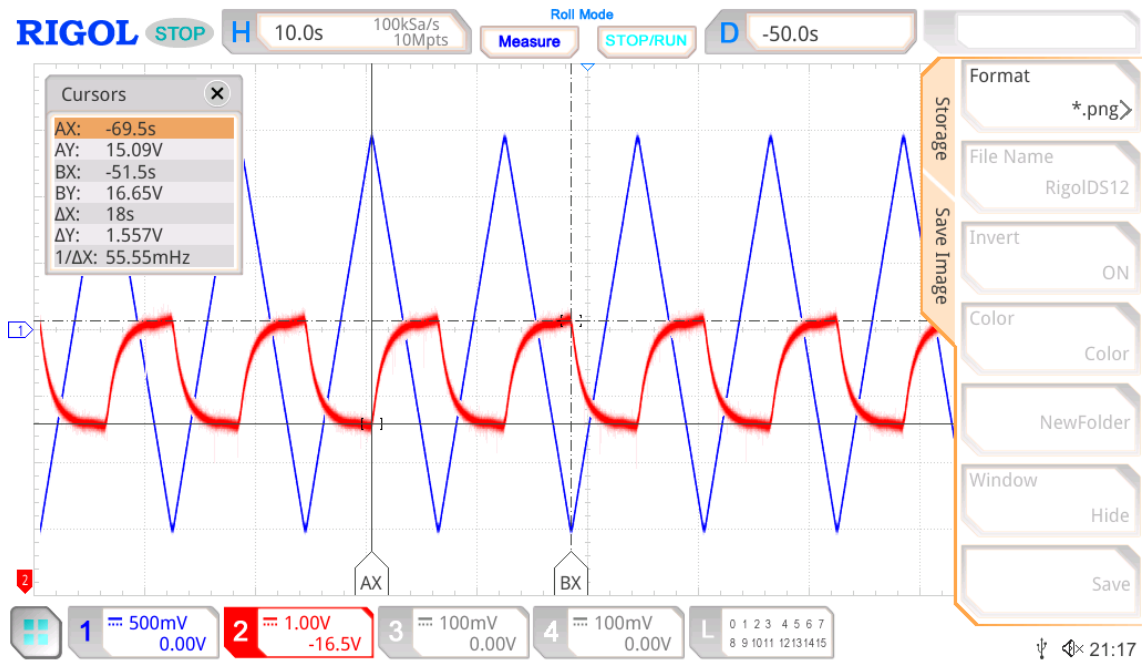
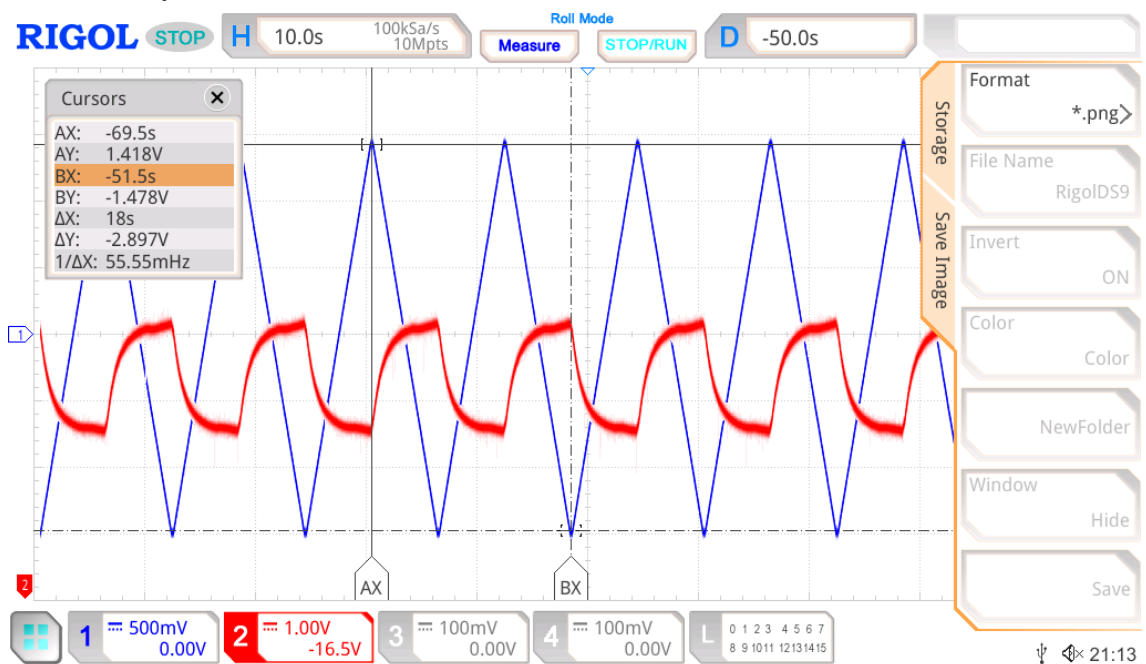


Obrázek 3.28 - Zapojení měření s testovacím přípravkem Ossila

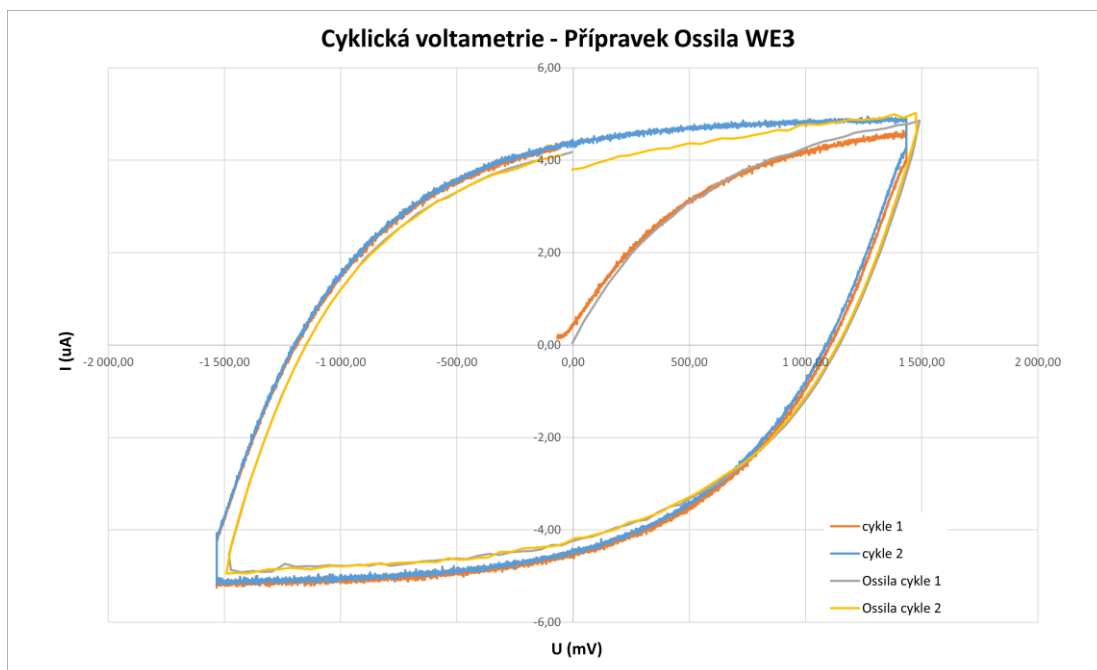
Průběh měření testovacího přípravku WE3 pro různé proudové rozsahy zaznamenaný osciloskopem ukazuje podobnost proudového průběhu a potvrzuje tak správnost zapojení s různými rozsahy.

Obrázek 3.29 a Obrázek 3.31 ukazují měřený průběh pro proudový rozsah $20 \mu\text{A}$. Obrázek 3.25 a Obrázek 3.32 ukazují průběh pro rozsah $200 \mu\text{A}$, pro přehlednost byl signál na kanálu 2 zesílen 10x.

Obrázek 3.29 - Záznam průběhu měření WE3 s rozsahem 20 μ AObrázek 3.30- Záznam průběhu měření WE3 s rozsahem 20 μ A

Obrázek 3.31- Záznam průběhu měření WE3 s rozsahem 200 μA Obrázek 3.32- Záznam průběhu měření WE3 s rozsahem 200 μA

Naměřené hodnoty pro rozsah 20 μA byly opět vloženy do stejného grafu s daty z potenciostatu Ossila, viz Obrázek 3.33. Průběhy se opět s chybou podobaly.



Obrázek 3.33 - Měření přípravku Ossila

Z naměřených hodnot se dá pro další použití potenciostat zkalibrovat v softwaru.

3.9 Návrh na další vylepšení

Přístroj je možné dále rozvíjet a přikládám několik nápadů na vylepšení přístroje.

3.9.1 Dvojnásobné rozlišení

Jedním z problémů současného zapojení je nenulové pracovní napětí při odpojení Nucleo desky. Protože nulovému pracovnímu napětí odpovídá polovina rozsahu DAC, je elektrolyt vystaven potenciálu -1,5 V od momentu spuštění napájení přístroje, až po moment inicializace mikrokontroleru.

Řešením by bylo rozdělit rozsah pracovního napětí na kladnou a zápornou část a vhodně spínat invertor napětí. Tato metoda by měla kromě vyřešení problému ještě další výhodu, a to zdvojnásobení rozlišení pracovního napětí. Jelikož je záporná polovina signálu je řešena invertorem, zdvojnásobí se rozlišení DAC z 4096 stavů na 8192 stavů.

3.9.2 Napájení

Současný potenciostat vyžaduje pro správnou funkci zdroj symetrického napájení. Konektory byly zvoleny tak, aby byl přístroj napájen z laboratorního DC zdroje s napětím 5–16 V.

Použitím zabudovaného napájení jako je spínaný napájecí zdroj WAGO Eco 787-1701 12V/2A by se snížil počet externích přístrojů. Současně, při přepnutí Nucleo desky do napájení přes svorky, by se eliminoval problém zmíněný v předchozí kapitole.

4 Diskuse

Potenciostat i testovací přípravek byly sestaveny a byla provedena testovací měření. Sestavený potenciostat má pracovní rozsah menší než simulovaný a je stejnosměrně posunutý. Opravou by bylo využití součástek s nižší tolerancí nebo úmyslné snížení rozsahu signálu generovaného mikrokontrolerem a větší zesílení při úpravě signálu.

Další část zapojení, kde je třeba změnit hodnotu součástek je část úprava naměřeného proudu. Při měření bylo na vstupní svorku AD převodníku záporné napětí. Protože převodník neumí zpracovat záporné hodnoty, byly nahrazeny nulovou hodnotou. Pro odstranění této chyby bych snížil vstupní rozsah AD převodníku z 0–3,3V, na 0,1–3,2 V. Pro změnu tohoto rozsahu stačí snížit velikost rezistoru ve zpětné vazbě převodníku proudu na napětí.

I přes tyto chyby v zapojení přístroj naměřil podobné průběhy jako laboratorní potenciostat. Chyba naměřeného průběhu se snížila správnou kalibrací a úpravou dat v aplikaci před zobrazením na displeji.

Programy vytvořené k ovládání potenciostatu jsou funkční a budou i dále vylepšovány přes depozitář Gitlab [11].

V porovnání s ostatními výukovými potenciostaty byla chyba naměřených hodnot podobná jako bylo uvedeno v publikacích. Článek, ze kterého jsem čerpal naměřil hodnoty s přesností pod 1 %. Mnou navržený potenciostat i bez kalibrace změřil hodnoty s chybou kolem 10 %, po kalibraci se chyba snížila na zhruba 5 %.

Ve výsledku je potenciostat funkční pro obecná měření roztoku a analýzu tvaru cyklické voltametrie. Zapojení pouze s jedním proudovým rozsahem je snadné na vyrobení a po kalibraci by pro výukové účely by bylo možné tento potenciostat použít.

Testovací přípravek je jednoduchý a nahrazuje nejjednodušší elektrochemické měření. Rozšíření přípravku by bylo možné přidáním zapojení s diodami, které se při dosažení dostatečného potenciálu otevřou a umožní narušit tak tvar voltametrické charakteristiky.

5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo seznámit se s principem potenciostatu, navrhnout a realizovat přístroj pro elektrochemické měření a ověřit jeho funkci.

Po prostudování principu potenciostatu a metody voltametrie, byl navržen jednotlivé bloky, ze kterých se potenciostat skládá a každý z bloků byl otestován v simulačním prostředí. Po dokončení simulace a vybrání součástek byl přístroj realizován. Nejdříve na nepájivém poli, později byl i postaven plošný spoj na univerzální desce. Současně byl navržen testovací přípravek.

Nakonec byla ověřena funkce a splnění zadaných parametrů. Potenciostat měří metodou cyklické voltametrie s pracovním rozsahem $-1,55$ V až $1,41$ V. Důvod změny pracovního rozsahu je uveden v diskuzi. Přístroj má různé napěťové rozsahy od 2 mA do 20 μ A s citlivostí až 5 nA pro nejmenší rozlišení. Pro ovládání potenciostatu byla vytvořena aplikace Potenciostat.exe s možností zobrazení a ukládání naměřených dat.

Postavený potenciostat je jen základní přístroj a je možné ho v budoucnu upravit či vylepšit. Vytvořené programy, schémata a simulace jsou volně dostupné v repositáři Gitlab. Pro simulace byla použita volně dostupná verze programu LTSpice, pro elektrická schémata byl použit program KiCad, k programování mikrokontroleru byl použit program STM32CubeIDE od výrobce mikrokontroleru a pro vývoj aplikace byl použit program Matlab App Designer se školní licencií.

Seznam použité literatury

- [1] COLBURN, Alex W., Katherine J. LEVEY, Danny O'HARE a Julie V. MACPHERSON. Lifting the lid on the potentiostat: a beginner's guide to understanding electrochemical circuitry and practical operation. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2021, **23**(14), 8100-8117 [cit. 2023-05-25]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/D1CP00661D
- [2] JELÍNEK, Radek. Elektrochemie. ANZDOC [online]. UJEP [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://adoc.pub/elektrochemie-elektrochemie-je-nauka-o-vzajemnych-vztazich-e.html>
- [3] MELONI, Gabriel N. Building a Microcontroller Based Potentiostat: A Inexpensive and Versatile Platform for Teaching Electrochemistry and Instrumentation. *Journal of Chemical Education* [online]. 2016, **93**(7), 1320-1322 [cit. 2023-05-25]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jchemed.5b00961
- [4] WANG, You, Hui XU, Jianming ZHANG a Guang LI. Electrochemical Sensors for Clinic Analysis. *Sensors* [online]. 2008, **8**(4), 2043-2081 [cit. 2023-05-25]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s8042043
- [5] OBDRŽÁLEK, Jan. Nernstova rovnice srozumitelně [online]. Praha: Univerzita Karlova: Ústav teoretické fyziky, 2003 [vid. 2021-08-09]. Dostupné z: <http://utf.mff.cuni.cz/~jobdr/download/NERNST.pdf>
- [6] ABDULLAH, Saad, Sarah TONELLO, Michela BORGHETTI, Emilio SARDINI a Mauro SERPELLONI. Potentiostats for Protein Biosensing: Design Considerations and Analysis on Measurement Characteristics. *Journal of Sensors* [online]. 2019, **2019**, 1-20 [cit. 2023-05-26]. ISSN 1687-725X. Dostupné z: doi:10.1155/2019/6729329
- [7] RM0316 Reference manual. *STMicroelectronics* [online]. Plan-les-Ouates: STMicroelectronics, 2017 [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: https://www.st.com/resource/en/reference_manual/rm0316-stm32f303xbcd-stm32f303x68-stm32f328x8-stm32f358xc-stm32f398xe-advanced-armbased-mcus-stmicroelectronics.pdf
- [8] *Rodiostat* [online]. [cit. 2023-05-26]. Dostupné z: <https://iorodeo.com/products/rodeostat?ref=blog.iorodeo.com>
- [9] ROWE, Aaron A., Andrew J. BONHAM, Ryan J. WHITE, et al. CheapStat: An Open-Source, "Do-It-Yourself" Potentiostat for Analytical and Educational Applications. *PLoS ONE* [online]. 2011, **6**(9) [cit. 2023-05-26]. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0023783

- [10] DRYDEN, Michael D. M., Aaron R. WHEELER a David T. EDDINGTON. DStat: A Versatile, Open-Source Potentiostat for Electroanalysis and Integration. *PLOS ONE* [online]. 2015, **10**(10) [cit. 2023-05-26]. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0140349
- [11] SVOBODA, Michal. *Potenciostat* <https://gitlab.fel.cvut.cz/svobom75/potenciostat-bakalarska-prace-2023/-/tree/main/>. GitLab, 2023.
- [12] ELGRISHI, Noémie, Kelley J. ROUNTREE, Brian D. MCCARTHY, Eric S. ROUNTREE, Thomas T. EISENHART a Jillian L. DEMPSEY. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education* [online]. 2018, **95**(2), 197-206 [cit. 2023-05-26]. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jchemed.7b00361

Seznam obrázků

Obrázek 2.1 – Průběh cyklické voltametrie. Upraveno z [12].....	10
Obrázek 2.2 - Schéma 3 elektrod. Převzato z [6]	11
Obrázek 2.3 - Blokové schéma potenciostatu.....	12
Obrázek 2.4 - Nastavený průběh pracovního potenciálu.....	13
Obrázek 2.5 - Diskrétní signál. Převzato z [1].....	14
Obrázek 2.6 - Schéma bloku úpravy generovaného signálu.....	17
Obrázek 2.7 - Schéma bloku pracovní části	17
Obrázek 2.8 - Schéma bloku úprava naměřeného proudu.....	18
Obrázek 2.9 - Schéma ochranného obvodu	19
Obrázek 2.10 - Zapojení stabilizátoru napětí.....	20
Obrázek 2.11 - Napěťový sledovač	20
Obrázek 2.12 - Zapojení DAC převodníku.....	21
Obrázek 2.13 - Převodník proudu na napětí	22
Obrázek 2.14 - Obrácení polarizace stabilizátoru.....	24
Obrázek 2.15 - Schéma přepínání rozsahů	25
Obrázek 2.16 – Zapojení úpravy generovaného signálu.....	27
Obrázek 2.17 – Simulace časového průběhu pracovního napětí	28
Obrázek 2.18 - Zapojení pracovní části	28
Obrázek 2.19 - Simulace průběhu proudu přes maximální zátěž pro jednotlivé rozsahy	29
Obrázek 2.20 - Zapojení bloku úpravy naměřeného proudu	30
Obrázek 2.21 - Průběh výstupního napětí pro maximální zátěž pro jednotlivé rozsahy	31
Obrázek 2.22 - Zapojení ochranného obvodu.....	32
Obrázek 2.23 - Simulace časového průběhu napětí na výstupu ochranného obvodu	33
Obrázek 2.24 - Celkové schéma zapojení.....	33
Obrázek 2.25 - Průběh simulace vstupního a výstupního napětí.....	34
Obrázek 2.26- Návrh testovacího přípravku.....	36

Obrázek 3.1 - Měření průběhu na oscilosku s rychlostí $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	38
Obrázek 3.2- Měření průběhu na osciloskopu s rychlostí $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	39
Obrázek 3.3 - Měření průběhu na osciloskopu s rychlostí $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	40
Obrázek 3.4 - Měření s více cykly – skenovací rychlost $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	41
Obrázek 3.5 – schéma KiCad – Zapojení potenciostatu.....	43
Obrázek 3.6 - schéma KiCad – Spínání rozsahu	44
Obrázek 3.7 - Zapojení na nepájivém poli.....	45
Obrázek 3.8 - Zapojení na univerzálním plošném spoji	46
Obrázek 3.9 - 3D model krytu přístroje	47
Obrázek 3.10 - Rozložení okna programu	48
Obrázek 3.11 Rozložení pracovní stanice pro měření	49
Obrázek 3.12 - Potenciostat Ossila.....	50
Obrázek 3.13 - Průběh měření zátěže WE1; $R = 1,5 \text{ k}\Omega$	51
Obrázek 3.14 -Průběh měření zátěže WE2; $R = 15 \text{ k}\Omega$	51
Obrázek 3.15 - Průběh měření zátěže WE3; $R = 150 \text{ k}\Omega$	52
Obrázek 3.16 - Kalibrační křivka pro rozsah $2000 \mu\text{A}$	53
Obrázek 3.17 - Kalibrační křivka pro rozsah $200 \mu\text{A}$	53
Obrázek 3.18 - Kalibrační křivka pro rozsah $20 \mu\text{A}$	54
Obrázek 3.19- Kalibrovaný průběh měření zátěže WE1; $R = 1,5 \text{ k}\Omega$	55
Obrázek 3.20 - Kalibrovaný průběh měření zátěže WE2; $R = 15 \text{ k}\Omega$	55
Obrázek 3.21 - Kalibrovaný průběh měření zátěže WE3; $R = 150 \text{ k}\Omega$	56
Obrázek 3.22 - Průběh měření zátěže WE4 – 100 kohm , 10 uF	57
Obrázek 3.23 - Průběh měření zátěže WE5 – 200 kohm , 10 uF	57
Obrázek 3.24 - Záznam měření zátěže WE4 potenciostatem Ossila	58
Obrázek 3.25 – Záznam měření zátěže WE5 potenciostatem Ossila	58
Obrázek 3.26 - Graf průběhů cyklické voltametrie přípravkem WE4.....	59
Obrázek 3.27 - Graf průběhů cyklické voltametrie přípravkem WE5.....	60
Obrázek 3.28 - Zapojení měření s testovacím přípravkem Ossila.....	61
Obrázek 3.29 - Záznam průběhu měření WE3 s rozsahem $20 \mu\text{A}$	62
Obrázek 3.30- Záznam průběhu měření WE3 s rozsahem $20 \mu\text{A}$	62

Obrázek 3.31- Záznam průběhu měření WE3 s rozsahem 200 μA	63
Obrázek 3.32- Záznam průběhu měření WE3 s rozsahem 200 μA	63
Obrázek 3.33 - Měření přípravku Ossila	64

Seznam tabulek

Tabulka 2.1: Vlastnosti operačního zesilovače LM324.	23
Tabulka 2.2 - Vlastnosti relé spínače.....	25
Tabulka 2.3 - použité obvodové prvky	28
Tabulka 2.4 – Maximální velikost odporu měřeného elektrolytu.....	29
Tabulka 2.5 - Velikost odporů pro jednotlivé proudové rozsahy	31
Tabulka 2.6 - Použité obvodové prvky	32
Tabulka 2.7 - porovnání laboratorních a výukových potenciostatů [8][9][10].....	35
Tabulka 3.1 - Parametry zadání	37
Tabulka 3.2 - Naměřené hodnoty skenovací rychlosti a doby měření	40
Tabulka 3.3 – Snížená proudová citlivost pro jednotlivé rozsahy.....	42
Tabulka 3.4 - Seznam součástí.....	44
Tabulka 3.5 – Zvolené hodnoty z voltamogramů pro kalibraci.....	52
Tabulka 3.6 – Kalibrační koeficienty pro proudové rozsahy.....	54
Tabulka 3.7- Porovnání naměřených dat po kalibraci	56
Tabulka 3.8 - proudové hodnoty průběhu WE4	59
Tabulka 3.9 - proudové hodnoty průběhu měření WE5	60